UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

Příprava hybridních materiálů na bázi železa a/nebo uhlíku pro environmentální aplikace

Preparation of iron and/or carbon based hybrid materials for environmental applications

DISERTAČNÍ PRÁCE

Mgr. Petr Slovák

Konzultant: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Školitel: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Olomouc 2018

PROHLÁŠENÍ AUTORA

Čestně prohlašuji, že jsem předkládanou disertační práci na téma *Příprava hybridních materiálů na bázi železa a/nebo uhlíku pro environmentální aplikace* vypracoval samostatně, pod vedením prof. RNDr. Radka Zbořila, Ph.D., za použití literárních zdrojů řádně uvedených v seznamu literatury. Nemám žádných námitek k využití této disertační práce v rámci autorského zákona č. 121/2000 Sb.

V Olomouci dne……. ……..

Mgr. Petr Slovák

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli, prof. RNDr. Radku Zbořilovi, Ph.D. za velice pragmatický přístup při vedení a umožnění realizace doktorského studia v prostorách nově vzniklého Regionálního Centra pro Pokročilé Technologie a Materiály (RCPTM). Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. především za jeho cenné rady, trpělivost a čas, který mi věnoval v začátcích mého studia. Velké poděkování za ochotu, spolupráci i nadhled chci věnovat také neuvěřitelně pozitivnímu člověku, kterým není nikdo jiný než Ing. Petr Lacina, Ph.D. z firmy GEOtest a.s. A protože jsem během doktorského studia navázal nejen pracovní kontakty, ale také mnohá přátelství, je mi ctí poděkovat celému kolektivu Katedry Fyzikální Chemie i RCPTM, které mi bylo pomyslným domovem celou řadu let.

Neodmyslitelné díky patří celé mé rodině za poskytnuté zázemí a podporu po celou dobu studia, zvláště pak mé manželce Lucii, bez jejíž lásky, obětavosti a porozumění by dokončení této práce bylo stále v nedohlednu. A také za dvě úžasné děti, které k nám přibyly během životní kapitoly, kterou bylo doktorské studium.

Děkuji Vám všem!

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Petr Slovák
Název práce:	Příprava hybridních materiálů na bázi železa a/nebo uhlíku pro environmentální aplikace
Typ práce:	Disertační
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2018
Abstrakt:	Velký vědecký zájem o nanočástice spočívá v jejich unikátních vlastnostech, které jsou způsobeny jejich velikostí na pomezí přechodu mezi krystalem a atomární či molekulární strukturou. V případě Fe^0 částic dochází s přechodem do nanorozměrů (dále označovány jako nZVI částice) k takovému nárůstu reaktivity, že prudce reagují již se vzdušným kyslíkem a stávají se tak pyroforické. Proto jsou nZVI částice často využívány v technologiích zaměřených na čištění kontaminovaných vod. Vysoká reaktivita s sebou ale přináší různá úskalí, jako např. ztíženou manipulaci a skladování anebo vysokou tendenci k agregaci, což v důsledku snižuje aplikační potenciál nZVI částic. Eliminace negativních vlastností nZVI částic spolu se zachováním reaktivity byla hlavním tématem této práce. Výzkum probíhal také se zaměřením na převedení dosažených výsledků z laboratoře na reálnou lokalitu. Mezi studované procesy patřila aktivace komerčně dostupných nZVI částic NANOFER STAR (dodavatel NANO IRON s.r.o.), které jsou proti oxidaci chráněny na povrchu tenkou vrstvou oxidů železa. Při této stabilizaci dochází k částečné ztrátě reaktivity, kterou se podařilo omezit procesem aktivace těsně před jejich aplikací. Problém s agregací byl vyřešen v druhé podkapitole syntézou unikátní, nové 3D morfologie, která zůstávala zachována

i po odbourání polutantu díky silným feromagnetickým interakcím mezi jednotlivými stavebními kameny své 3D struktury. Dále byl připraven na vzduchu stabilní kompozitní materiál s uhlíkem nZVI-C (třetí podkapitola), který si udržel svou reaktivitu i po jednom roce skladování. Modifikace povrchu a tvorba anorganicko-organické slupky přispěla k dlouhodobé stabilitě při zachování původní reaktivity vstupujícího materiálu (čtvrtá podkapitola). Ve spolupráci se sanačními firmami proběhly dvě úspěšné aplikace v pilotním měřítku (aktivovaných a modifikovaných nZVI částic) na reálných kontaminovaných lokalitách.

Klíčová slova: nanočástice nulamocného železa (nZVI); kompozitní materiály; odbourávání Cu^{2+}; redukce; environmentální aplikace.

Počet stran: 86

Počet příloh: 5

Jazyk: Čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:	Petr Slovák
Title:	Preparation of iron and/or carbon based hybrid materials for environmental applications
Department:	Department of Physical Chemistry
Type of thesis:	Dissertation
Supervisor:	prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.
The year of presentation:	2018
Abstract:	Nanoparticles have gained a great deal of scientific interest due to their unique properties, which are given by their size on the border of crystallinity and atomic/molecular structure. In case of zero-valent iron (Fe^0) particles, the drop in size into nanodimension (later denoted as nZVI particles) cause incredible amplification of their reactivity, which enables application of nZVI particles in technologies used for contaminated water treatment. Such nZVI particles immediately react even with oxygen from the air (become pyrophoric). This typical feature of the nZVI particles results into certain drawbacks concerning especially manipulation/storage or tendency to aggregation. These drawbacks have a significant impact on the application potential of the nZVI particles and therefore this submitted work was devoted to their elimination simultaneously preserving its beneficial feature – the reactivity of the nZVI particles. Aside from this primary focus, the research was also focused on transfer from laboratory to the pilot scale applications. First, the attention was paid to the study of activation of the commercially available nZVI particles NANOFER STAR (NANO IRON Ltd.), which are protected against oxidation by thin iron oxide layer on their surface. This performed stabilization causes a partial loss of reactivity

of the nZVI particles, which was regained by the activation process prior to application. Consequential study was devoted to the solution of the aggregation processes of the nZVI particles. For this purpose a unique 3D morphology of nZVI particles having strong ferromagnetic interactions among the building units was designed. The experiments proved that the established 3D structure was preserved even after the performed removal experiments. Third, the submitted study was focused on preparation of air-stable nZVI based hybrid material with carbon (nZVI-C), which had reactivity comparable to bare nZVI particles even after 1 year of storage. Furthermore, modification of the nZVI surface and preparation of the nZVI with inorganic-organic layer was studied. This layer could enhance the stability of reactive iron core against oxidation by the solvent while its direct reactivity is preserved. Based on the obtained results (activated and modified nZVI particles) two site-applications, were performed in cooperation with industrial partners.

Keywords: nanoscale zero-valent iron particles (nZVI); composite materials; Cu^{2+} removal; reduction; environmental remediation

Number of pages: 86

Number of appendices: 5

Language: Czech

Obsah

1. Úvod 9
2. Teoretická část 11
2.1 Nanočástice nulamocného železa (nZVI) 11
2.2 Vliv reakčních podmínek na reaktivitu Fe^0 částic 22
2.3 Hybridní materiály na bázi železa a uhlíku 26
3. Řešené problémy 28
3.1 Aktivace nZVI částic stabilizovaných tenkou oxidickou slupkou (NANOFER STAR) 30
3.2 Příprava, charakterizace a využití 3D-nZVI superstruktur 40
3.3 Příprava, charakterizace a využití nZVI-C kompozitu 47
3.4 nZVI částice modifikované vysokomolekulárními látkami 56
3.5 Aplikace modifikovaných nZVI částic na reálné lokalitě 67
4. Závěr 73
5. Publikace a příspěvky na konferencích a seminářích 77
6. Seznam zkratek 79
7. Použitá literatura 80
8. Přílohy 86

1. Úvod

Železo patří mezi nejrozšířenější prvky na zemi (4. místo) a jeho existence je lidstvu známa již od pravěku. Využívat jeho vlastností začalo lidstvo již v době železné, která začala zhruba 1200 let př. n.l. Od té doby muselo uběhnout přes 3000 let, než se začaly používat i nanočástice nulamocného železa (zkráceně nZVI, z anglického názvu nanoscale zero-valent iron particles). nZVI částice se začaly hojně využívat zhruba před dvaceti lety[1], kdy technologické možnosti dovolily jejich přípravu a skladování. nZVI jsou totiž pyroforické - při kontaktu s kyslíkem (např. ze vzduchu) nastává jejich velmi rychlá oxidace - shoří. Proč bychom tedy chtěli využívat nZVI namísto železa? Jejich rozměry v řádu nanometrů výrazně navýšily jejich specifickou plochu povrchu - a protože na povrchu probíhá většina chemických reakcí, nZVI jsou mnohem reaktivnější než klasické železo.

Zájem o nZVI za posledních 10 let výrazně narostl - zatímco v roce 2006 byla na téma nZVI vydáno pouze 5 článků, v roce 2016 počet článků narostl na 266, spolu s 14 přehledovými články. A právě nZVI částice se staly ústředním tématem této práce. Cílem pak bylo především eliminovat negativní vlastnosti nZVI částic, které snižují jejich aplikační potenciál. Přístupy, jak dosáhnout požadovaných výsledků, zahrnovaly stabilizaci a modifikaci nZVI částic anebo aktivaci již komerčně dostupných nZVI částic – veškerý výzkum byl navíc prováděn se záměrem vylepšit aplikační potenciál nZVI částic, resp. přenést dosažené výsledky do praxe.

Členění této práce je podobné vědeckému článku – po krátkém úvodu následuje teoretická část, která popisuje již známé poznatky ze zkoumané oblasti (metody přípravy nZVI, jeho reaktivitu, atd.). Následuje společný úvod ke kapitole věnující se řešeným problémům a popis dosažených výsledků. Závěr práce obsahuje zpětný pohled na řešenou problematiku a po celkovém vyhodnocení a pohledu do budoucna je ještě uvedena veškerá publikační činnost autora plynoucí z řešené problematiky.

Kapitola řešené problémy je rozdělena do několika samostatných podkapitol, z nichž každá tvoří ucelenou část. Jako první je uvedena aktivace nZVI částic stabilizovaných tenkou oxidickou slupkou. Důvod tohoto výzkumu je jednoduchý - stabilizované nZVI částice jsou stálé na vzduchu a nepodléhají korozi při kontaktu se vzdušným kyslíkem, jejich reaktivita je ale kvůli přítomnosti stabilizující slupky potlačena. Následuje podkapitola s cílem připravit, charakterizovat a popsat reaktivitu nové struktury nZVI částic. Kvůli vysoké tendenci nZVI částic k agregaci existuje pouze pár popsaných struktur a připravit doposud nepopsanou strukturu, to byla výzva. Další studie se zabývá přípravou a využitím kompozitního materiálu na bázi nZVI částic a uhlíku. Zatímco nZVI částice budou reprezentovat reaktivní složku, uhlík může mít funkci stabilizátoru, a zároveň zajišťovat dostatek aktivních míst pro reakci polutantů s nZVI díky jeho vysoké specifické ploše povrchu. A protože syntéza nZVI-C kompozitu bude probíhat v pevné fázi za zvýšené teploty, je důležité porozumět procesu tvorby uhlíku na železo-obsahujícím prekurzoru. Čtvrtá podkapitola je věnována

modifikaci nZVI částic pomocí vysokomolekulárních látek, které by měly jednak potlačit agregaci nZVI částic, jednak mít pozitivní dopad na jejich stabilitu. A protože veškerý výzkum byl prováděn s jednoznačným cílem využít dosažené výsledky v environmentálních aplikacích, poslední podkapitola popisuje aplikaci vybraného materiálu v pilotním měřítku na reálné lokalitě.

2. Teoretická část

2.1 Nanočástice nulamocného železa (nZVI)

2.1.1 Metody přípravy

Existují tři hlavní směry, jak syntetizovat nanočástice. Jsou to přístupy spojené se změnou velikosti částic: tzv. (i) top-down, (ii) bottom-up metody anebo (iii) redukce vhodných prekurzorů (oxidů železa) pomocí např. vodíku za zvýšené teploty.

Top-down přístup je spojen se zmenšováním rozměru počátečních částic. Vstupní materiál jsou větší částice daného materiálu (např. granule, mikročástice železa), které jsou pomocí fyzikálně-chemických metod (např. mletí, leptání, obrušování) zmenšovány až do velikosti v řádu nanometrů. Bottom-up začíná u atomů či molekul, jejichž postupným narůstáním dojde ke vzniku nanočástic - zde je typickým příkladem chemická syntéza nebo samouspořádání.

Při přípravě nZVI částic byly úspěšně aplikovány metody všech tří přístupů. nZVI částice byly připraveny např. vakuovým rozprašováním[2], vysokoenergetickým mletím[3], redukcí částic goethitu a hematitu v proudu vodíku za zvýšené teploty (např. 200 - 600 °C)[4], karbotermální redukcí oxidů železa[5], rozkladem pentakarbonylu železa ($Fe(CO)_5$)[6], elektrodepozicí železnatých solí[7], mikro-emulzními metodami[8], sonochemicky asistovanou anebo sol-gel syntézou[9–11]. Jednoznačně nejpoužívanější přístup je z kategorie bottom-up - redukce železitých nebo železnatých solí pomocí borohydridu sodného (rovnice 1 a 2)[12,13]:

$$4Fe^{3+} + 3BH_4^- + 9H_2O \rightarrow 4Fe^0(s) + 3H_2BO_3^- + 12H^+ + 6H_2(g) \quad (1)$$

$$2Fe^{2+} + BH_4^- + 4H_2O \rightarrow 2Fe^0(s) + B(OH)_4^- + 4H^+ + 2H_2(g) \quad (2)$$

Důležitou výhodou této syntézy je použití běžně dostupných chemikálií - může tak být použita téměř v každé chemické laboratoři. Kvůli vysoké pořizovací ceně borohydridu a jeho toxicitě byly zkoumány také alternativní redukční činidla, často přírodního charakteru spadající do skupiny tzv. "green chemistry" (zelená, přírodu nezatěžující chemie). nZVI částice tak byly připraveny např. s použitím extraktů z čajových lístků, ovocných nebo rostlinných extraktů obsahujících polyfenolické antioxidanty fungující jako redukční činidlo k vylučování nZVI částic z roztoku Fe^{2+}/Fe^{3+} iontů[14–22]. Polyfenoly extrahované z čajových lístků jsou standardně první volbou při hledání vhodného redukčního a zároveň stabilizujícího činidla, protože polyfenoly jsou biodegradabilní (odbouratelné), netoxické a rozpustné ve vodě i za pokojové teploty. Čajové extrakty navíc obsahují molekuly s alkoholovými funkčními skupinami, které se mohou podílet na stabilizaci vznikajících nanočástic - nejprve se vytvoří komplex s Fe ionty, které jsou následně redukovány na nZVI částice[23]. Využití rostlinných extraktů při syntéze nanočástic má výhodu oproti tradičním chemikáliím, protože rostliny

jsou obnovitelný zdroj a mohou tak být používány i při přechodu k pilotním testům, a tedy zvýšeným nárokům na objem produkce nanočástic.

Pokud by spotřeba rostlinného materiálu vzrostla nad únosnou mez, je možné využít také odpadní materiály rostlinného původu, jako jsou např. odpadní části listů eukalyptu anebo extrakty ze slupek citronů, mandarinek, limetek, pomerančů či hroznového vína[18,24,25].

V oblasti environmentálních aplikací je důležité, aby technologie přípravy nZVI částic byla levná, dostupná, jednoduchá a především použitelná ve větším měřítku[26]. Jako nejrozšířenější technika se proto používá redukce nanočástic oxidů železa v proudu vodíku. Hlavní důvody jsou tři: (i) jednoduchý scale-up, při borohydridové redukci by bylo nutné odvádět obrovské množství uvolňovaného vodíku; (ii) environmentální aspekt výroby, při výrobě se nepoužívá žádná toxická látka, při borohydridové redukci je toxický samotný borohydrid sodný, navíc vznikající boritany kontaminují finální produkt; (iii) finanční stránka, při výrobě v řádu desítek-stovek kg je třeba dbát i na přijatelnou cenu. V následující tabulce jsou uvedeny odhadované ceny pro jednotlivé materiály s uvedenou cenou.

Tabulka 2.1.1: Porovnání dostupných cen různých typů Fe^0 částic.

Materiál	Cena (na kilogram)	Zdroj
Fe^{BH}	\$200 (≈ 4400 Kč)	[27]
nZVI (nespecifikováno)	£50-£150 (≈ 1500 - 4500 Kč)	[28]
nZVI (nespecifikováno)	\$66-\$88 (≈ 1452 - 1936 Kč)	[29]
Fe mikrogranule	\$2-\$11 (≈ 44 - 242 Kč)	[29]
Fe mikrogranule	1£(≈ 30 Kč)	[28]

nZVI částice vyráběné technologií redukce oxidů železa pomocí vodíku za zvýšené teploty jsou komerčně dodávány např. společností Toda Kogyo Corp pod obchodním názvem RNIP (z anglického "reactive nano-iron particles")[4,30]. Mezi další dodavatele patří i česká firma NANO IRON s.r.o. anebo americká společnost Golder Associates Inc.

RNIP částice jsou tvořeny α-Fe jádrem a vnější oxidickou slupkou tvořenou magnetitem s velikostí částic 40-70 nm[30–34]. α-Fe je definováno jako alotrop kovového železa, který má tělesově centrovanou kubickou (bcc) krystalovou strukturu. Naproti tomu syntetizované nZVI částice borohydridovou cestou (standardně označovány Fe^{BH}) mají amorfní charakter, jádro tvořeno Fe^0 a vnější slupka z (hydr)oxidů železa[30,35,36]. Rozměry Fe^{BH} se pohybují řádově od 10 do 100 nm[12,30,31,33,37]. Přestože bylo u Fe^{BH} pozorováno pomocí XRD spektroskopie periodické uspořádání jednotlivých atomů železa, což by poukazovalo na krystalickou strukturu[12], jsou tyto nanočástice typicky považovány za amorfní[38]. To může být způsobeno tím, že ve skutečnosti mohou mít Fe^{BH} krystalické jádro, ovšem velmi malých

rozměrů (< 1,5 nm), což je na hranici rozlišitelnosti XRD měření. Rozdíly způsobené metodou přípravy pak výrazně ovlivňují chování nZVI částic (reaktivitu, stárnutí, efektivitu odbourávání)[30,31,33]. Porovnání amorfních a krystalických Fe^{BH} částic bylo prozkoumáno např. na efektivitě odbourání chlorovaných uhlovodíků[33]. Rychlost odbourání TCE byla výrazně navýšena, pokud byl do systému s amorfními Fe^{BH} částicemi přiváděn H_2, zatímco při použití krystalických Fe^{BH} částic byla rychlost odbourávání TCE stejná jak s přívodem, tak bez přívodu H_2. Tyto výsledky naznačují, že amorfní Fe^{BH} mohou katalyzovat reakci TCE s H_2, zatímco krystalické formy nikoliv.

2.1.2 Vlastnosti a reaktivita

nZVI částice mají typicky rozměry menší než 100 nm v průměru. Takto malé rozměry jim poskytují vysokou specifickou plochu povrchu, a tedy mnohem více reaktivních míst, což způsobuje rychlejší průběh oxidace ve srovnání s klasickým železem/mikroželezem[39,40]. Ve skutečnosti je koroze nZVI částic tak rychlá, že se na jejich povrchu vytvoří tenká oxidická slupka při kontaktu s kyslíkem (např. vzdušným kyslíkem nebo vodou) téměř okamžitě[38,41,42]. Struktura této vznikající oxidické vrstvy, která je standardně 3 nm silná[43], je závislá na mnoha parametrech - např. velikosti Fe^0 částic, skladovacích podmínkách nebo způsobu přípravy[44,45]. V principu existují dva mechanismy vzniku této oxidické slupky: (i) oxidace povrchu Fe^0 částic vzdušným kyslíkem, což je častý případ při komerční výrobě nZVI částic anebo k tomu dochází až během jejich skladování[46,47], a (ii) tvorba povrchové slupky při kontaktu Fe^0 částic s vodou anebo vodným roztokem kontaminantu. Důsledek této interakce je, že nZVI částice mají téměř vždy tzv. core-shell strukturu (jádro-obal) [30,48,49], kdy jádro je stále tvořeno kovovým Fe^0, které je obaleno tenkou vrstvou oxidů železa. Přes tuto vrstvu, která není zcela kompaktní, může docházet k transferu elektronů z kovového jádra několika způsoby: (i) přímo přes defekty (např. jamky, trhliny), (ii) nepřímo přes vodivostní pás slupky nebo přítomných nečistot a (iii) přes adsorbované či strukturní formy Fe^{2+}. Oxidická slupka má ještě jeden nepřímý mechanismus, kterým dochází k odbourávání polutantů – při jejím vzniku může za určitých podmínek docházet k zachycení polutantu přímo do struktury vznikající oxidické slupky[50].

Složení oxidické slupky je často velmi komplikované, nicméně dá se předpokládat, že při její samovolné tvorbě omezeným množstvím kyslíku budou v blízkosti kovového jádra převažovat smíšené oxidy Fe_3O_4 (magnetit), zatímco úplně na povrchu bude vrstva Fe_2O_3 (maghemit, hematit). Část oxidické slupky tvořená Fe_3O_4 může být považována za polovodič typu N s velikostí zakázaného pásu 0,11 eV[51], díky čemuž zůstává zachována redukční kapacita nZVI částic i přes její přítomnost[35]. Naproti tomu vrstva Fe_2O_3 způsobuje pasivaci povrchu ZVI/nZVI částic, což vede kvůli potlačení transferu elektronů ke snížení jejich reaktivity v počátečních fázích reakce, kdy je redukční potenciál nejprve využit k eliminaci této pasivační slupky[51,52]. Jakmile jsou totiž nZVI částice v kontaktu s vodou, dochází k hydrataci či autoredukci oxidické slupky, čímž dojde k jejímu narušení a zároveň se zvýší zastoupení magnetitu[53].

Vznikající slupka na povrchu samotných Fe^0 částic při jejich kontaktu s vodou je závislá také na tom, jestli ve vodě je přítomen kyslík (aerobní podmínky) anebo byla voda předem odkysličena (anaerobní podmínky). Přítomné Fe^{3+} ionty navíc snadno podléhají hydrolýze, dojde k jejich vysrážení a tvorbě různých oxidů/hydroxidů železa podle následujícího mechanismu (rovnice 3)[54]:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3\,(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3\,(s)} \rightarrow oxidy \quad (3)$$

V anaerobních podmínkách reagují nZVI částice s oxidickou slupkou ve vodě jiným dvoustupňovým mechanismem. První, a zároveň rychlost určující reakční krok, je reakce železa s vodou za vzniku HFeOH (rovnice 4). Následná reakce s vodou poskytuje vícevrstvé listy $Fe(OH)_2$ překrývající původní nZVI částice (rovnice 5) [55]:

$$Fe + H_2O \rightarrow HFeOH \quad (4)$$

$$HFeOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \quad (5)$$

Abychom byli schopni naplno využít potenciál ZVI a nZVI částic, je třeba otestovat vlivy nejrůznějších podmínek na jejich vlastnosti. Mezi hlavní faktory, které můžou ovlivňovat chování Fe^0 částic patří samotné Fe^0 částice (např. specifická plocha povrchu, množství nečistot nebo přítomnost oxidické slupky), dále pak reakční podmínky (např. pH, přítomnost rozpuštěného kyslíku, koncentrace železa, aktivace železných částic před jejich použitím, koncentrace polutantu a teplota) a přítomnost látek či jejich iontů v roztoku (např. aniontů, kationtů či přírodních organických látek). Všechny uvedené faktory mohou velmi výrazně ovlivňovat schopnost ZVI a nZVI odbourávat polutanty, a to jak pozitivně, tak negativně. Navíc může nastat i situace, kdy jeden faktor může v závislosti na mechanismu odbourávání daného kontaminantu a dalších experimentálních podmínkách vykazovat opačné efekty. Při pochopení přesných rolí a mechanismů jednotlivých faktorů pak může být navržena optimální strategie s cílem minimalizování negativních efektů při zachování/zesílení efektů vykazujících pozitivní vliv na ZVI nebo nZVI částice[56].

Mezi faktory vykazující opačné efekty na účinnost odbourávání polutantů pomocí nulamocného železa patří například rozpuštěný kyslík (anglicky dissolved oxygen, zkráceně DO). Některé vědecké studie popisují v přítomnosti rozpuštěného kyslíku snížení schopnosti nulamocného železa odbourat například bromičnany[57], bromoctovou kyselinu[58] anebo 1,1,1-trichlorpropanon[59]. Na druhou stranu, další vědecké publikace popisují, že přítomnost rozpuštěného kyslíku podpořila odbourání chromanů[60], dusičnanů[61], organických barviv[62] anebo mono- a dichloroctové kyseliny[63] pomocí nulamocného železa. Dalším podobným příkladem může být přítomnost běžně se v přírodě vyskytujících síranových aniontů, které podpořily reaktivitu ZVI vůči 4-chloronitrobenzenu[64], naopak při redukci trichlorethylenu jejich přítomnost snižovala reaktivitu nZVI částic[65].

Protože nelze jednoduše odhadnout anebo interpretovat, jaký efekt bude mít daný faktor na reaktivitu ZVI nebo nZVI částic, je nesmírně důležité tyto faktory nejen identifikovat, ale také je důkladně prozkoumat a hlavně jim porozumět. V následujících řádcích je uveden aktuální stav porozumění jednotlivým faktorům, i když je nutné říct, že některé otázky zůstávají stále nezodpovězeny a vyžadují další a podrobnější studie.

2.1.2.1 Charakter Fe^0 částic

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1.1, neexistuje pouze jeden způsob přípravy nZVI částic. A protože každá metoda přípravy poskytuje rozdílné nZVI částice (anebo ZVI částice), už samotný typ těchto Fe^0 částic bude ovlivňovat jejich výsledné vlastnosti. Mezi parametry, které výsledné vlastnosti ovlivňují významně, patří (i) velikost specifické plochy povrchu, (ii) přítomnost nečistot a (iii) charakteristiky oxidické slupky.

Protože odbourávání polutantů technologiemi zahrnujícími ZVI nebo nZVI částice zahrnuje reakci uskutečňující se na povrchu těchto částic (především redukci, dále pak vysrážení či adsorpci), považuje se specifická plocha povrchu za velmi důležitý parametr ovlivňující účinnost odbourání. A protože velikost specifické plochy povrchu je v podstatě přímo úměrná počtu aktivních míst, kde může probíhat žádaná reakce, jejím zvyšováním musí docházet k nárůstu reaktivity. To bylo také potvrzeno studiemi, které nárůst plochy povrchu železa získaly přes navýšení násady ZVI částic anebo snížení rozměru Fe^0 částic při zachování celkové hmotnosti[12,66,67]. Úplně první studie, která potvrdila nárůst reaktivity ZVI částic při zvýšení jejich plochy povrchu se zabývala odbouráním chlorovaných uhlovodíků[68]. V podstatě ještě tentýž rok byla navržena veličina s názvem koncentrace plošného povrchu ρ_a (z anglického surface area concentration), která měla zastupovat obecnou nezávislou proměnnou pro výpočet povrchově normalizovaných rychlostních konstant odbourávání kontaminantů pomocí ZVI částic[69]. Koncentrace plošného povrchu ρ_a (m^2/L) se dá vypočítat dle rovnice 6:

$$\rho_a = a_S \cdot \rho_m, \tag{6}$$

kde a_S je specifická plocha povrchu (m^2/g) a ρ_m hmotnostní koncentrace železa (g/L). Kinetiku odbourání chlorovaných uhlovodíků pomocí Fe^0 částic lze popsat pomocí kinetické rovnice prvního řádu (rovnice 7)[69]:

$$lnC = lnC_0 - k_{obs} \cdot t, \tag{7}$$

kde k_{obs} je zdánlivá rychlostní konstanta (h^{-1}) (do té doby užívaná k porovnání efektivity ZVI/nZVI materiálů), C aktuální koncentrace (mg/L), C_0 počáteční koncentrace kontaminantu (mg/L) a t doba reakce (h). Protože k_{obs} nijak nezohledňovala specifickou plochu povrchu, nebylo správné ani efektivní ji používat pro materiály lišící se právě v tomto parametru (což jsou např. jednotlivé typy

Fe^0 částic anebo hlavní rozdíl mezi ZVI a nZVI částicemi). Proto byla zavedena tzv. povrchově normalizovaná rychlostní konstanta k_{SA} (h^{-1} $m^{-2}L$), kterou lze díky lineárnímu vztahu mezi zdánlivou rychlostní konstantou a koncentrací plošného povrchu vypočítat dle následující rovnice[69]:

$$k_{SA} = k_{obs}/\rho_a, \tag{8}$$

Kinetická rovnice pak přechází do tvaru rovnice 9:

$$lnC = lnC_0 - k_{SA} \cdot \rho_a \cdot t, \tag{9}$$

Porovnáním povrchově normalizovaných rychlostních konstant lze ihned jednoznačně porovnat účinnost různých ZVI/nZVI materiálů, přičemž je eliminován dopad různých specifických ploch povrchu. Získáme tak důležitou informaci, jestli se porovnávané materiály liší pouze ve velikosti specifické plochy povrchu, anebo je jejich účinnost ovlivněna ještě něčím dalším (například odlišným reakčním mechanismem).

Lineární závislost mezi zdánlivou rychlostní konstantou k_{obs} a koncentrací plošného povrchu $\rho_a$byla dále potvrzena i v dalších vědeckých studiích popisující odbourání např. trichlorethylenu[70,71] nebo nitroaromatických sloučenin[66]. V dnešní době je povrchově normalizovaná rychlostní konstanta k_{SA} považována za univerzální nástroj k popisu reaktivity ZVI a nZVI částic a je hojně používána také při dalších výpočtech popisujících remediační nebo jiné porovnávací studie[56].

Přestože je zřejmé, že vyšší specifická plocha povrchu vede k rychlejšímu odbourání polutantu v ZVI/nZVI technologiích, tento parametr nemusí vždy nutně odrážet nejlepší možné řešení. V environmentálních aplikacích pak můžou nastat podmínky, kdy může být výhodnější i použití mikročástic železa před nZVI částicemi[40].

2.1.2.2 Přítomnost nečistot v Fe^0 částicích

Nečistoty jsou v ZVI/nZVI částicích přítomny především díky způsobu jejich výroby. Ilustrativním příkladem je porovnání redukce železné rudy (např. hematitu α-Fe_2O_3 nebo limonitu $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) pomocí uhlí za zvýšené teploty a elektrolytická redukce čistých železnatých solí. Zatímco elektrolyticky jsme schopni dosáhnout Fe^0 částic o vysoké čistotě, karbotermální redukce železné rudy bude nejčastěji poskytovat produkt "kontaminovaný" značným zastoupením uhlíku a křemíku, spolu se stopami přechodných prvků (tradičně Cu, Cr a Ni). Jenomže po zvážení ekonomické stránky při použití těchto dvou materiálů v environmentálních aplikacích (tzn. v řádu kilogramů a více) je velice silný a těžce vyvratitelný argument (výrobní cena) na straně méně čistých Fe^0 částic. A právě z tohoto důvodu je velmi důležité porozumět vlivu různých typů nečistot na funkci a reaktivitu ZVI částic.

Prvním důležitým prvkem ovlivňující reaktivitu Fe^0 částic je uhlík. Ten se vyskytuje převážně v materiálech připravených redukcí oxidů železa za vysoké teploty pomocí uhlí (litina) anebo uhlíkonosného plynu. Protože se tato redukce odehrává za vysoké teploty, může se v těchto materiálech uhlík vyskytovat v nejrůznějších formách (nanovlánka, nanotrubičky, apod.). Při obvyklých podmínkách bude ovšem hlavní forma uhlíku grafit[72]. Tento uhlík v ZVI materiálech může sloužit jako katoda tvořící galvanický článek s Fe^0, kdy může dojít k uvolnění vysoce reaktivních Fe^{2+} iontů a nascentního vodíku důsledkem galvanické koroze[73]. Využití tohoto jevu vychází ze všeobecně známého faktu, že železo ve vlhkém prostředí koroduje, kdy na anodě probíhá rozpouštění Fe^0, zatímco na katodě se uvolňuje plynný vodík (v anaerobních podmínkách) anebo se na ní redukuje kyslík (v aerobních podmínkách). S využitím výše uvedených informací byl navržen a připraven kompozitní materiál aktivní uhlí-nZVI částice (C-Fe^0), který měl vylepšit odbourání Cr^{6+} iontů díky indukované mikro-elektrolýze. Výsledky potvrdily navrhovanou teorii a v porovnání se samotnými nZVI částicemi došlo s použitím kompozitu C-Fe^0 ke zkrácení reakční doby na polovinu[74]. Podobné výsledky byly pozorovány také při odbourání As^{5+} iontů pomocí kompozitu ZVI částic na aktivním uhlí (Fe^0/AC), kdy byla rychlostní konstanta výrazně vyšší, než při použití samotných ZVI částic[75]. Přes výhody kompozitu na bázi Fe^0-AC při odbourávání polutantů s využitím uhlíku jako katody je v literatuře zdokumentována celá řada případů, kdy přítomný uhlík má negativní efekt na průběh odbourání. Uhlík totiž sám o sobě není schopen reagovat a v plném smyslu slova tak degradovat polutanty - vysoký obsah uhlíku pak může snižovat míru odstranění např. chlorovaných uhlovodíků (jako tetrachlormetan, tetrachlorethylen anebo trichlorethylen) díky jejich nereaktivní adsorpci na povrch uhlíku[71,76,77]. Pokud nemůžeme materiál s adsorbovanými polutanty odstranit ze systému (např. při aplikaci materiálu do kontaminovaných podzemních vod), je nereaktivní adsorpce nežádoucí jev. V případě změny okolních parametrů (např. při vydatných deštích) může dojít k zpětnému uvolnění polutantu do podzemní vody.

Pro efektivní vyhodnocení vlivu přítomného uhlíku (v rozmezí 0,1 - 4,0 %) na reaktivitu ZVI/nZVI částic lze vypočítat poměr kinetických konstant (R_{imp}, rovnice 10) pro odstranění polutantu Fe^0 částicemi s přítomnou nečistotou (k_{+imp}) a samotnými Fe^0 částicemi (k_{-imp}).

$$R_{imp} = k_{+imp}/k_{-imp}, \tag{10}$$

Protože je konstanta R_{imp} bezrozměrná, lze ji používat k přímému porovnání jednotlivých výsledků (samozřejmě v případě, že byly do výpočtu dosazeny porovnatelné rychlostní konstanty). Hodnoty vynesené do obrázku 2.1.1 byly pro uhlík získány z porovnání rychlostních konstant normalizovaných na plochu povrchu a pro síru pouze samotných rychlostních konstant pro reakci 1. řádu[56]. Hodnoty R_{imp} pro uhlík se pohybují v intervalu 0,01 - 0,25, což znamená, že přítomnost uhlíku v řádu 0,1 - 4,0 % snižuje 4 až 100x efektivitu odstranění polutantů pomocí Fe^0 částic. Přestože byly jako hlavní

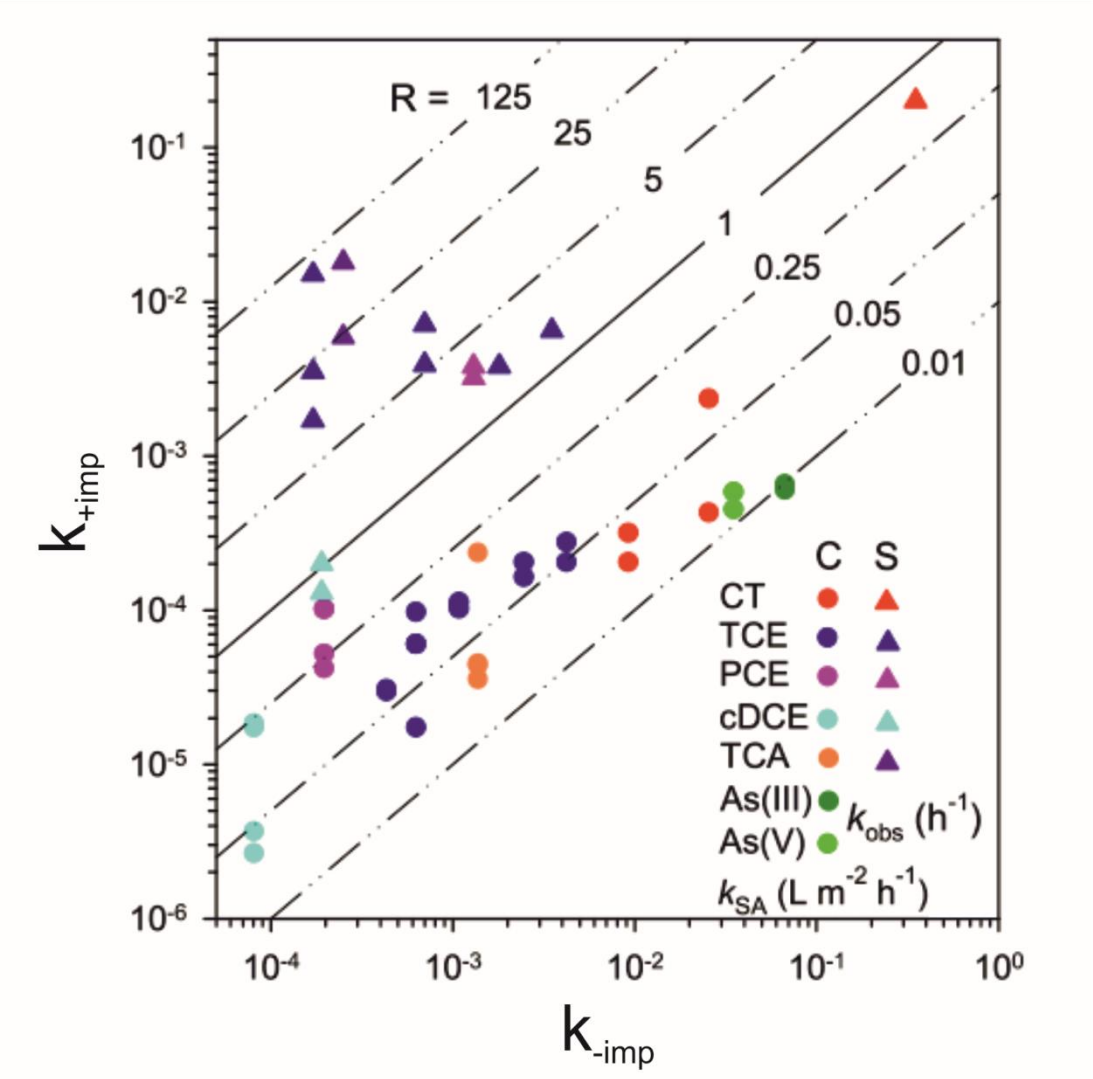
polutanty použity chlorované uhlovodíky, podobný trend vykazovaly i anorganické ionty jako As^{3+} nebo As^{5+}.

Kromě toho, že uhlík může ovlivnit rychlostní konstantu odbourávání polutantů pomocí ZVI/nZVI částic, je třeba zodpovědět také otázku, zda může mít vliv i na reakční mechanismus. Některé vědecké studie potvrzují, že kromě nereaktivních adsorpčních kapacit může přítomný uhlík zprostředkovat redukci organických i anorganických sloučenin obsahujících dusík, jako jsou nitroaromatické sloučeniny, nitroestery, dusitany anebo heterocyklické nitroaminy[72,78–80]. Například při redukci 2,4-dinitrotoluenu v anaerobních podmínkách pomocí čistého železa na 2,4-diaminotoluen byl pozorován jako hlavní intermediát 4-amino-2-nitrotoluen, zatímco při použití železa s příměsí uhlíku (> 2%) byl hlavní intermediát 2-amino-4-nitrotoluen. Je tedy zřejmé, že přítomnost uhlíku způsobila změnu reakčního mechanismu redukce 2,4-dinitrotoluenu[79]. Experimentální data byla potvrzena také výpočetně, kdy většina 2,4-dinitrotoluenu byla redukována na povrchu grafitu, přestože bylo jeho zastoupení v systému s Fe^0 velmi malé. Tyto výsledky také ukázaly, že grafit může mít unikátní kombinaci vlastností, a to schopnost adsorbovat hydrofobní sloučeniny, a zároveň transferovat elektrony[81].

Uhlík přítomný v Fe^0 částicích ve formě grafitu (v řádu 0,1 - 4,0 %) způsobuje při odbourávání halogenovaných a dusíkatých sloučenin nereaktivní adsorpci, což v důsledku zpomaluje reakční kinetiku odbourání. Při odbourávání anorganických polutantů zatím nebyla role uhlíku zcela identifikována a její objasnění vyžaduje ještě další vědecké studie[74,75]. V tomto směru je třeba zdůraznit, že uhlík se může vyskytovat v celé řadě forem, od málo adsorbujícího grafitu, přes porézní materiály jako uhlíkové aerogely či nanotrubičky, až po grafen s unikátními adsorpčními vlastnostmi. Proto by při objasňování role uhlíku přítomného v Fe^0 částicích by měla být vždy definována také přítomná formou uhlíku.

Dalším prvkem běžně se vyskytujícím v ZVI/nZVI materiálech (např. v litině) je síra. Její původ je většinou dán způsobem výroby, ale může vznikat i následnými procesy, jako např. díky přítomnosti bakterií redukujících sírany anebo přítomností sulfidů v blízkosti propustné reaktivní bariéry (z anglického Permeable Reactive Barrier, PRB) tvořené ZVI částicemi a následnému vzniku FeS filmu[82]. Právě FeS filmy vytvořené na povrchu Fe^0 částic jsou považovány za velmi reaktivní složku, která pomáhá při odstranění kontaminace podzemních vod těžkými kovy i halogenovanými uhlovodíky[83,84]. Další studie potvrdily, že Fe^0 částice modifikované pomocí rozpustných sulfidů poskytují rychlejší odbourání chlorovaných uhlovodíků než samotné Fe^0 částice[85,86]. Na obrázku 2.1.1 jsou vyobrazeny také konstanty R_{imp} vypočtené z porovnání (nenormalizovaných) rychlostních konstant Fe^0 částic obsahujících nečistotu k_{+imp} (síru anebo uhlík) a neobsahujících nečistotu k_{-imp}[56]. Oproti hodnotám R_{imp} pro uhlík, které se pohybovaly mezi 0,01 a 0,25 jsou hodnoty R_{imp} pro síru v diametrálně odlišném rozmezí 1 - 125. To znamená, že předúpravou ZVI/nZVI částic v roztoku s

přítomností sulfidů může dojít ke zvýšení jejich reaktivity 1 až 125 krát. Tento údaj může ale být mírně zkreslený, protože uvedené rychlostní konstanty nejsou normalizované na plochu povrchu a pokud během modifikace dojde k jejímu zvýšení, může být nárůst reaktivity spojen pouze s navýšením specifické plochy povrchu výsledného kompozitu. Nicméně samotná přítomnost síry, např. v litině, nemusí nutně znamenat nárůst reaktivity, jak bylo ukázáno při reduktivní dechloraci tetrachlormethanu pomocí čistého železa a částic litiny obsahujících síru (kolem 0,1 %), ale i uhlík (2-4 %)[87]. V tomto případě je ovšem možné, že vyšší koncentrace uhlíku eliminovala pozitivní efekty přítomné síry.



Obrázek 2.1.1: Konstanty R_{imp} vypočtené z porovnání rychlostních konstant Fe^0 částic obsahujících nečistotu k_{+imp} (síru anebo uhlík) a neobsahujících nečistotu k_{-imp}

Poslední typ významných nečistot v ZVI a nZVI částicích tvoří přechodné kovy. Jejich přítomnost je pro Fe^0 částice poměrně kritická, protože na jejich rozhraní může probíhat lokalizovaná koroze. Ve většině elektrochemických dvojic bude železo fungovat jako anoda a bude podléhat oxidaci, zatímco vzácný kov bude mít roli katalyzátoru, který zvýší efektivitu reduktivních procesů odbourávajících

polutanty. Především katalytické účinky druhého kovy vedly k výzkumu využití těchto tzv. bimetalových částic, které už jsou připravovány účelně modifikací Fe^0 částic[69,88]. V principu mohou u těchto částic nastat dva katalytické mechanismy: (i) zvýšení účinnosti je způsobeno vytvořením galvanického článku mezi železem a přechodným kovem, což vede k rychlejší oxidaci železa[89], anebo (ii) přechodný kov je schopen katalyticky generovat a adsorbovat atomární vodík[90]. Podrobnější informace o těchto bimetalických (nano)částicích jsou uvedeny v přehledné práci z roku 2013[91].

2.1.3 Modifikace povrchu nZVI částic

Nemodifikované nZVI částice mají kvůli slabým van der Waalsovým silám, vysoké povrchové energii a spontánním magnetickým interakcím tendenci rychle agregovat[32,92], což velmi zhoršuje nejen jejich žádanou interakci s cílovým polutantem, ale také jsou kvůli tomu těžko dispergovatelné ve vodném roztoku, což také výrazně snižuje jejich mobilitu a aplikační potenciál[26]. Za účelem eliminace problémových vlastností nZVI částic byla provedena celá řada studií, které se zabývaly modifikací povrchu nZVI částic s následným zlepšením jejich dispergačních a agregačních vlastností. Chemicky byly na povrch nZVI navázány buď různé funkční skupiny (kovalentní i nekovalentní modifikace)[93,94] anebo stabilizační molekuly, jako jsou například polymery anebo povrchově aktivní látky (surfaktanty)[95–97]. Fyzikálně stabilnější a chemicky reaktivnější nZVI částice byly připraveny také pomocí dopování dalším kovem (např. Pd, Pt, Ni, Ag, Au anebo Cu)[98–100].

Dalším způsobem modifikace je pokrytí povrchu nZVI částic tzv. stabilizátorem, který snižuje tendenci agregovat díky vytvoření stérických zábran a elektrostatické repulzi. Důsledkem snížené agregace nZVI částic je jejich zvýšená mobilita, která zvyšuje aplikační potenciál modifikovaných nZVI částic. Různé polyelektrolyty byly studovány jako stabilizátory[101–103], patří mezi ně např. butyl metakrylát, karboxymethyl celulóza, polyakrylová kyselina[96,97], polystyrensulfonát, celulóza[104], poly(methylmetakrylát), polyaspartát, poly(vinyl alkohol)-co-vinyl acetát-co-itaconát[102], chitosan[105,106], triblok kopolymery[107] a xanthanová guma[94,108].

Navýšení kapacity odbourání těžkých kovů z reálného prostředí bylo prokázáno u modifikace nZVI částic pomocí chitosanu, xantanové gumy, cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB) anebo karboxymethyl celulózy, které navíc vylepšily stabilitu modifikovaných nZVI částic v disperzním prostředí[101–103,109]. Pro velmi rychlou separaci Pb^{2+} iontů z vodného prostředí byly s použitím 3-aminopropyltriethoxysilanu (APS) připraveny nZVI částice s funkčními aminoskupinami na povrchu, které se navíc dají lehce recyklovat pomocí externího magnetického pole, což usnadňuje i jejich případné využití i v průmyslovém měřítku[103]. Aplikačně velmi zajímavou skupinu modifikátorů tvoří přírodně nezávadné a zároveň levné látky, kam patří např. poly(vinyl alkohol) (PVA), polyakrylová kyselina (PAA), Tween-20 a škrob[26]. S použitím těchto stabilizátorů je možné nejen kontrolovat velikost vznikajících nZVI částic, ale také potlačit jejich agregaci v kapalném prostředí,

což se projevilo na navýšení kapacity nZVI a urychlení odbourávání těžkých kovů z odpadních vod[102,109].

2.1.4 Využití v environmentálních aplikacích

Předchůdcem nZVI částic v environmentálních aplikacích je samotné železo (např. ve formě mikrogranulí), které se začalo používat již počátkem 80. let dvacátého století. V první studii, která se zaměřila na odbourání polutantu pomocí železa, byla popsána kinetika redukce šestimocného chromu pomocí drátu z kovového železa[110]. Na přelomu 80. a 90. let bylo popsáno efektivní odbourávání chlorovaných organických sloučenin v odpadních vodách pomocí práškového železa[111,112]. První použití železa v pilotním měřítku bylo v roce 1991 v Kanadě, kdy se granulovaná forma železa použila jako náplň do propustné reaktivní bariéry (PRB) pro *in-situ* remediaci podzemní vody kontaminované TCE a PCE[52,113]. Tato úspěšná pilotní aplikace odstartovala masové používání železa jako náplně do PRB a v roce 2003 bylo PRB s náplní z granulovaného železa používaných k odbourávání chlorovaných uhlovodíků již kolem 70[13].

Počátkem 90. let vznikly další studie, které systematicky mapovaly použití kovového železa k odbourávání chlorovaných uhlovodíků. Byly popsány reakční mechanismy odbourávání chlorovaných uhlovodíků, s tím související koroze železných částic, ale především byl prokázán vliv dostupné specifické plochy povrchu železa na rychlost odbourání tetrachlormethanu[69]. Následovala studie o redukci aromatických nitrosloučenin pomocí práškového železa[66]. V roce 1996 byl publikován detailní rozbor kinetiky odbourání chlorovaných uhlovodíků kovovým železem získaným z celkem 18 zdrojů. Opět se prokázalo, že rychlost dehalogenace je závislá na specifické ploše povrchu železa[114].

Myšlenka využití nZVI částic jako materiálu pro *in-situ* dehalogenaci v podzemních vodách byla poprvé popsána v roce 1997[12], kdy bylo navrženo, že nZVI částice mohou být injektovány přímo do kontaminovaného podloží a zprostředkovat tak *in-situ* odbourání kontaminované půdy a podzemní vody[115]. Dále bylo zjištěno, že přidáním malého množství katalyzátoru (Pd) dochází k navýšení povrchově-normalizované rychlostní konstanty dehalogenace až o 2 řády[116]. Následovala celá řada studií, které popisovaly možné aplikace nZVI částic, a to např. v těchto oblastech: odbourávání těžkých kovů[36,92,117], dusičnanů[95,118–121], odstranění antibiotik tetracyklinu[122] nebo metronidazolu[123,124], dekolorizace organických barviv[125–127] anebo odstranění zamoření nukleárním odpadem[128], chemickými bojovými látkami[129], atrazinem[130] či herbicidy[131].

Speciální kategorii tvoří využití nZVI částic připravených s využitím "green" syntézy. Potvrdilo se jejich využití jako Fentonova katalyzátoru při odbourávání monochlorbenzenu[132] a dají se využít také k reduktivní degradaci barviv, jako jsou bromthymolová modř nebo malachitová zeleň[133,134]. "Green" nZVI částice jsou schopny degradovat léčiva (např. ibuprofen)[25], redukovat Cr^{6+} ionty[135,136] anebo

dusičnany[137] ve vodném prostředí. Přestože jsou výhody green syntézy oproti standardním postupům zřejmé, stále se nejedná o zcela akceptovanou technologii. Důvodů je několik, především se jedná o nedostatečnou znalost reaktivity, fyzikálně-chemických vlastností a tendence aglomerovat u takto připravovaných nZVI částic[25]. Z údajů dostupných v literatuře totiž můžeme zjistit, že v závislosti na použitém rostlinném extraktu získáme nZVI částice s různou velikostí a různou specifickou plochou povrchu[98]. V některých případech nemusí dojít ke kompletní redukci prekurzoru pomocí rostlinných extraktů, takže se v produktu mohou vyskytovat další formy železa, jako např. oxidy či hydroxidy železa[134,135].

2.1.4.1 Odbourávání Cu^{2+} iontů

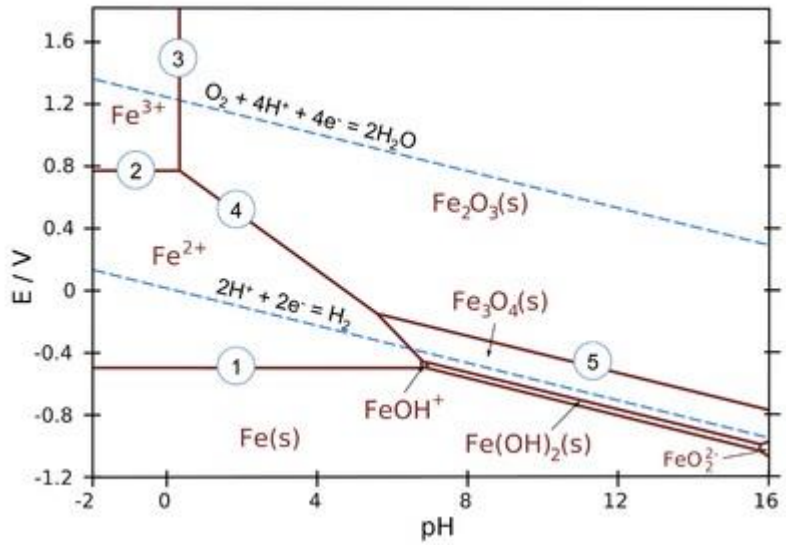
Těžké kovy se řadí mezi polutanty, které se nejčastěji ve formě rozpustných solí vyskytují v podzemních vodách starých průmyslových areálů (i v České republice), v důlních oblastech atd. ZVZ/nZVI částice jsou často testovány na odbourávání těžkých kovů, jako jsou Cu^{2+}, Cr^{6+}, U^{6+} a další, proto byla i v této práci zaměřena pozornost na odbourání modelového polutantu ze skupiny d-prvků, a to mědi ve formě Cu^{2+} iontů ve vodném roztoku. Měď je známý kontaminant podzemních vod a půd ze skupiny těžkých kovů a v této práci byl zvolen jako jeden z hlavních testovaných polutantů. Odpadní měď ve formě iontů je produkována po celém světě řadou průmyslových odvětví, jako například galvanické pokovování, výroba hnojiv anebo těžba. Bezpečné množství mědi v pitné vodě je stanoveno na 1,3 mg/L podle US Agentury na ochranu životního prostředí, respektive 2 mg/L dle světové zdravotnické organizace. Důležitým parametrem při odbourávacích technologiích je množství polutantu odstranitelné pomocí definovaného množství vstupního materiálu (nejčastěji jednotka mg polutantu na gram materiálu, ve většině případů srovnatelné s adsorpční kapacitou materiálu). V příloze 1 této práce je vidět důkladné porovnání přes 100 materiálů a jejich kapacit pro odstranění Cu^{2+} iontů. Byla studována široká škála materiálů, od přírodních, přes funkční materiály, až k průmyslovým odpadům a karbonizovaným látkám. Většina dosažených hodnot se pohybuje v rozmezí jednotek až nízkých stovek mg Cu^{2+} iontů na gram materiálu, což jsou hodnoty, kterých lze dosáhnout i překonat pomocí nZVI částic a jejich kompozitů (více v kapitolách 3.1 až 3.3).

2.2 Vliv reakčních podmínek na reaktivitu Fe^0 částic

Při použití ZVI/nZVI částic k odbourávání polutantů ve vodných roztocích se nikdy nejedná o samostatný reakční mechanismus, jako např. chemická/elektrochemická redukce anebo adsorpce. Namísto toho jsou pozorovány komplexní mezifázové reakce, např. rozpouštění, adsorpce, redoxní reakce a srážení, které mohou probíhat najednou anebo postupně během dekontaminačního procesu. Proto jsou reakční podmínky dalším velmi významným parametrem ovlivňujícím míru a efektivitu odstranění polutantů pomocí ZVI/nZVI částic. Mezi parametry, které významně ovlivňují reaktivitu Fe^0 částic řadíme pH, rozpuštěný kyslík, předúpravu Fe^0 částic, typ a intenzitu míchání, teplotu a samozřejmě samotné množství Fe^0.

2.2.1 pH

pH je parametr, který se v zamořených oblastech velmi liší, a to v rozmezí hodnota od cca 2 až po 12. ZVI/nZVI částice budou mít naprosto odlišné chování ve velmi kyselých vodách, než ve vodách zásaditých. Je to dáno tím, že se snižujícím se pH dochází k podpoře oxidace (koroze) Fe^0 částic. To je na jednu stranu pozitivní jev, protože se tím urychluje transfer elektronů z kovového železa a může tak docházet k rychlejšímu odbourání polutantů. Na stranu druhou ale může dojít k rychlému vyčerpání redukční kapacity Fe^0 částic, protože dojde k oxidaci celého kovového železa. To není vhodné v případě, že chceme dosáhnout dlouhodobé reaktivity, například při aplikacích na reálné lokalitě, kde je žádoucí reaktivita aplikovaných Fe^0 částic v řádu měsíců (aby byly aktivní i po jejich migraci do okolí). Na reálných lokalitách se pak často stává, že aplikované ZVI/nZVI částice jsou reaktivní pouze v místě zásaku. Spolu s pH úzce souvisí také redoxní potenciál (neboli oxidačně-redukční potenciál, zkratka ORP, případně E na obr. 2.2.1), kdy kombinace těchto dvou parametrů má absolutní dopad na formu železa, která se bude preferenčně vyskytovat v daných podmínkách. Závislost forem železa na redoxním potenciálu a pH je popsána v tzv. Pourbaixově diagramu (Obrázek 2.2.1).



Obrázek 2.2.1: Závislost forem železa ve vodném prostředí na oxidačně-redukčním potenciálu a pH (Pourbaixův diagram). Obrázek převzat z webu chem.libertexts.org 28.11.2017.

Pourbaixův diagram železa popisuje několik druhů dějů - vodorovné linie (označeny jako 1 a 2) popisují oxidačně-redukční děje nezávislé na pH, svislé linie (děj 3) vystihují acidobazické reakce bez převodu elektronů a linie, které nejsou rovnoběžné s žádnou osou (např. děje 4 a 5) označují děje, jejichž ORP je funkcí pH. Modré čárkované linie pak označují hranice stability vody. Z Obrázku 2.2.1 je patrné, že železo se v kyselém pH stává nestálé při oxidačně-redukčním potenciálu vyšším než -0,44 V a dochází k jeho reakci s vodou za vzniku Fe^{2+} iontů. Ty mohou hydrolyzovat za vzniku $Fe(OH)_2$ anebo být zoxidovány na Fe^{3+} ionty, které budou buď v roztoku anebo (mnohem

pravděpodobněji) vytvoří staženinu Fe_2O_3 (resp. po hydrolýze $Fe(OH)_3$). Je zřejmé, že pH významně ovlivňuje chování Fe^0 částic ve vodném roztoku a bude mít i značný vliv na jeho reaktivitu.

Efekt pH na reaktivitu ZVI/nZVI částic byl potvrzen jak pro odbourávání organických, tak anorganických polutantů. Při odbourávání tetrachlormethanu pomocí ZVI částic docházelo k postupnému poklesu reaktivity při zvyšování pH z 5,5 na 10,0. Tento pokles měl při vyhodnocení pomocí zdánlivé kinetické konstanty lineární charakter se změnou 1,08 h^{-1} na jednotku pH[69]. Snižování reaktivity bylo pozorováno také například při odbourávání trichlormethanu pomocí nZVI částic při změně pH z 6,5 na 9,0[37]. U anorganických polutantů byl obdobně pozorován nárůst reaktivity při snižujícím se pH. Při odbourávání chelátu Cu^{2+}-ETDA došlo při snížení pH z 6,0 na 4,0 ke zvýšení zdánlivé kinetické konstanty z 0,0704 min^{-1} na 0,1190 min^{-1} citace138. Při odbourávání dusičnanů, dusitanů a chromanů pomocí ZVI částic v rozmezí pH 5,5 až 9,0 bylo také potvrzeno zvyšování reaktivity při snižování pH, které mělo při vynesení logaritmu rychlostní konstanty v závislosti na pH lineární charakter[139].

Ovšem při výrazném snížení pH na velmi nízké hodnoty (např. pod 3,8) může dojit ke snížení schopností ZVI/nZVI částic odbourávat kontaminanty, protože oxidace kovového jádra bude probíhat rychleji než redukce přítomných polutantů, což povede ke ztrátě účinnosti redukce. Dále se při této velmi rychlé korozi mohou na povrchu Fe^0 částic tvořit bublinky vodíku, které tak sníží počet aktivních míst pro redukci polutantu[140,141]. Na druhou stranu zvýšení pH do středně bazických hodnot může zvýšit efektivitu odbourání kationtů těžkých kovů pomocí ZVI/nZVI částic díky zvýšené adsorpci na vznikající oxidy/hydroxidy železa[91]. Odbourání 4-nitrofenolu pomocí nZVI částic bylo také více efektivní v zásadité oblasti (pH = 8,0 - 9,0) než v mírně kyselém prostředí (pH = 6,0 - 7,0)[142]. Změna pH navíc ovlivňuje chování celé soustavy, může tak dojít např. i ke změně rozložení povrchového náboje hydroxidů/oxidů železa, ionizaci slabých kyselin a zásad (dle pKa), změně rozpustnosti látek nebo tvorbě komplexních sloučenin[143].

Závislost efektivity odbourání polutantů pomocí ZVI/nZVI částic je velmi komplexní problematika, ke které je třeba přistupovat s jistou dávkou opatrnosti. Přestože existují vědecké práce popisující zvýšení efektivity jak v kyselém, tak v bazickém prostředí, většina publikací se shoduje v těchto závěrech: (i) Ke zvýšení reaktivity ZVI/nZVI částic dochází při poklesu pH do mírně kyselého prostředí, což způsobuje zrychlení průběhu koroze Fe^0, ale také rozpuštění ochranné oxidické slupky na povrchu Fe^0 částic. (ii) Při vyšším pH naopak dochází k tvorbě nerozpustných oxidů, které navíc zpomalují transfer elektronů k potřebné redukci polutantů.

2.2.2 DO - rozpuštěný kyslík

DO (z anglického dissolved oxygen) je zkratka pro rozpuštěný kyslík, který bývá přítomen v průmyslových odpadních vodách a podzemních zvodních, což jsou oblasti s širokým použitím

technologií na bázi ZVI/nZVI částic[51,144]. Protože je kyslík velmi silné oxidační činidlo, jeho přítomnost má významný vliv na korozi ZVI/nZVI částic, což má dopad také na jejich reaktivitu. Velmi zřetelné je to na příkladu, kdy korozi železa ponořeného do vody budeme považovat za anodickou oxidaci (rovnice 11). Pro redukci probíhající na "katodě" máme dvě varianty: (i) v případě okysličené vody se bude spotřebovávat kyslík za vzniku hydroxidových iontů (rovnice 12), (ii) ve vodě, která byla zbavena kyslíku (např. probubláním dusíkem), se budou elektrony uvolněné oxidací železa spotřebovávat na tvorbu vodíku (rovnice 13).

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}, \tag{11}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}, \tag{12}$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2, \tag{13}$$

Přestože je role přítomného DO ve vodě poměrně jednoznačná, závěry vědeckých studií zabývajících se touto tématikou už tak jednoznačné nejsou. Výrazný pokles při odbourání 1,1,1-trichloropropanonu pomocí Fe^0 částic byl pozorován s nárůstem DO v systému, pravděpodobně díky soutěžení mezi kyslíkem a polutantem o aktivní reaktivní místa[59]. Snížení reaktivity ZVI částic bylo potvrzeno i v případě odstraňování nitrobenzenu, kdy bylo v roztoku probublávaném čistým kyslíkem odstraněno během 8 hodin pouze 21,5 % nitrobenzenu, zatímco v roztoku probublávaném čistým dusíkem to bylo 92,3 %. V dalších případech pak nebyl pozorován výrazný vliv DO na reaktivitu ZVI částic, např. vůči tribromoctové kyselině, trichlornitromethanu anebo trichloracetonitrilu[58,59]. V některých případech byl naopak prokázán pozitivní vliv DO na reaktivitu Fe^0 částic. Při vyšších počátečních hodnotách DO (8,8 mg/L namísto 0,6 mg/L) bylo dosaženo redukce dvojnásobného množství dusičnanů, a to proti předpokladu, že redukce přítomného kyslíku bude předcházet redukci dusičnanů[61]. Obdobně pozitivní výsledky při zvýšení DO v roztoku byly dosaženy také při odstraňování chromanů[145], chloristanů[146] nebo organických barviv[62].

Nedávno bylo také publikováno, že zakomponování oxidačního činidla (tzn. přítomného DO nebo např. peroxidu vodíku, chlornanu sodného, manganistanu draselného, chromanů) do technologie Fe^0 částic vede k výraznému nárůstu reaktivity oproti samotným Fe^0 částicím. Tyto vědecké studie zdůrazňují nezaměnitelnou roli silného oxidačního činidla, které způsobuje velmi intenzivní a rychlou korozi přítomného železa, což podporuje reduktivní odstranění dusičnanů anebo sekvestraci těžkých kovů z vodného prostředí (např. As^{5+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} anebo Sb^{5+}). Důležitým faktem je, že zvýšení reaktivity není způsobeno pouze již dobře známou Fentonovou reakcí, ale stojí za tím také zrychlení vzniku oxidů železa, které mohou působit jako nový povrch pro adsorpci polutantů. Dále pak přítomnost kyslíku způsobuje silnější redukční podmínky díky rychlejšímu vzniku Fe^{2+} iontů, které mohou být buď přímo uvolňovány do roztoku anebo vázány na povrchu původních Fe^0 částic[51,147].

Přítomnost DO ve vodném roztoku tak může mít na ZVI/nZVI technologii jak pozitivní, tak negativní vliv. Záleží pak na typu polutantu a dalších parametrech prostředí, ve kterém se polutant vyskytuje, abychom mohli zjistit dopad DO na účinnost ZVI/nZVI technologie. Dalším vodítkem je pak očekávaný mechanismus, který se bude uplatňovat při odstraňování daného polutantu - při využití oxidace polutantu, případně jeho adsorpce na vznikající oxidy/hydroxidy železa se dá očekávat pozitivní dopad přítomnosti DO. V případě, že bude polutant majoritně podléhat redukci, bude přítomnost DO jako další látky podléhající redukci snižovat účinnost odstranění polutantu. Protože většina mechanismů pro odstranění polutantů pomocí ZVI/nZVI technologie podléhá kombinaci výše uvedených mechanismů odstranění, předpovědět vliv DO na účinnost ZVI/nZVI technologie bude možné především z praktických zkušeností.

2.3 Hybridní materiály na bázi železa a uhlíku

To, že uhlík se nejčastěji ve formě grafitu může vyskytovat jako nečistota v ZVI částicích, bylo popsáno již v kapitole 2.1.2.2. Hybridní materiály na bázi železa a uhlíku ovšem vznikají cíleně, kdy v optimálním případě bude finální kompozit kombinovat pozitivní vlastnosti jak přítomného uhlíku, tak kovového železa.

První způsob přípravy kompozitu o obecném označení Fe-C je syntézou v pevné fázi, které se převážně věnoval M. Bystrzejewski a kol[5]. Nanočástice oxidu železa se smíchají s vhodným uhlíkovým prekurzorem a při ohřevu této směsi na velmi vysokou teplotu v inertní atmosféře (přes 1000 °C) dochází ke karbotermální redukci. Tímto způsobem se dají připravit materiály s core-shell strukturou, kdy je jádro tvořené kovovým železem ukotveno v uhlíkové "kleci". Mezi vlivy, které ovlivňují proces karbotermální redukce patří teplota žíhání, ale také morfologie a krystalinita uhlíkového prekurzoru. Jako uhlíkový prekurzor mohou být použity například saze, duté uhlíkové nanočástice anebo ultrajemný grafitový prášek a jako prekurzor pro železo nanočástice α-Fe_2O_3. Reakce při 1000 °C poskytuje směs mikro- a nanočástic, kde jsou stále detekovatelné oxidy železa. To naznačuje nedokonalý průběh redukce, proto byly provedeny další experimenty při 1200 °C. Nárůst teploty podpořil selektivitu karbotermální redukce a po purifikaci (povaření výsledného kompozitu po dobu 24 hodiny ve 4 molární HCl) byly získány dobře krystalické, sférické nZVI částice uzavřené v uhlíkovém obalu s rozměry 100 - 200 nm[5]. Takto získaný kompozitní materiál představuje v podstatě adsorbent, který lze navíc magneticky odseparovat pomocí externího magnetického pole, což je značná výhoda např. při použití v technologiích čištění odpadních nebo podzemních vod, kde pro opětovné odstranění adsorbentu často nelze realizovat klasickou filtraci.

Další způsob přípravy Fe-C kompozitu je redukce Fe^{2+} nebo Fe^{3+} iontů v roztoku vhodným redukčním činidlem v přítomnosti uhlíkové matrice. Tímto způsobem se zabývá např. výzkumná skupina pod vedením prof. Karakassidese[148,149]. Tato výzkumná skupina má dlouholeté zkušenosti s přípravou a charakterizací mesoporézních uhlíkových materiálů, např. materiál označován jako CMK-3. Jedná se

o hexagonálně uspořádané trubkovité útvary, které jsou navíc pospojovány trubičkami o mnohem menším rozměru (obsahují proto jak mikropory, tak mesopory)[148]. Jako uhlíková matrice byl však zvolen kvůli větší dostupnosti mesoporézní uhlík pocházející z karbonizace škrobu bez přístupu vzduchu, tzv. "Starbon" (z anglického spojení slov Starch a Carbon). Na tuto komerčně dostupnou matrici jsou *in-situ* vyredukovány nZVI částice (redukce Fe^{3+} iontů pomocí borohydridu sodného). Takto připravený kompozitní materiál obsahuje nZVI částice o velikosti 10 - 20 nm s core-shell strukturou dispergované po povrchu mesoporézní matrice. nZVI/Starbon bylo úspěšně testováno při odstranění As^{3+} iontů z vodného roztoku s kapacitou až 26,8 mg As^{3+} na gram nZVI/Starbon kompozitu, přičemž samotný Starbon vůbec neadsorbuje As^{3+} ionty[149].

Pro reálné využití v environmentálních aplikacích, kde je třeba počítat s poptávkou v řádu desítek a více kilogramů, je vhodné zmínit kompozitní materiál na bázi nZVI s aktivním uhlím. Aktivní uhlí je totiž velmi rozšířený, dostupný a zároveň levný materiál, který si v podstatě můžeme navolit podle vlastních potřeb. A právě kombinací aktivního uhlí a nZVI částic se zabývá vědecká skupina pod vedením Dr. Mackenzie[150,151]. Podařilo se jim připravit materiál, který jako matrici využívá aktivní uhlí, na kterém jsou vyredukovány nZVI částice v obsahu kolem 20 hmotnostních procent. Tento materiál lze ve vědeckých publikacích nalézt pod názvem Carbo-Iron®. Poprvé byl Carbo-Iron® připraven adsorpcí Fe^{3+} iontů na aktivní uhlí s následnou redukcí v proudu vodíku při zvýšené teplotě (500 – 600 °C). Výhoda tohoto materiálu je v jeho prostupnosti do tzv. DNAPL fází, což jsou nevodné fáze s hustotou vyšší než má voda (zkratka DNAPL pochází z anglického spojení „dense non-aqueous phase liquid“). Např. trichloroethylen může vytvářet DNAPL fázi, která se oddělí od vodné vrstvy. Při použití klasických nZVI částic k jeho odstranění zůstanou tyto částice rozdispergované ve vodné fázi a s TCE se potkají pouze na rozhraní fází. Naproti tomu Carbo-Iron díky hydrofobnímu uhlíku prostoupí také do DNAPL fáze a zprostředkuje tak přímý kontakt reduktivních nZVI částic s polutantem[150]. Další pozitivum tohoto kompozitu je jeho dobrá mobilita ve srovnání s nZVI částicemi. Mobilita může být navíc podpořena přídavkem 1 – 3 hm. % karboxymethylcelulózy, která má funkci koloidního stabilizátoru a zajišťuje tak delší „životnost“ Carbo-Ironu v suspenzi[151].

3. Řešené problémy

V následující kapitole jsou shrnuty výsledky, které byly nějakou formou publikovány během doktorského studia autora. Na začátku je uveden společný základ experimentálních technik včetně použitých chemikálií, který je doplněn o specifické experimenty vždy v rámci každé podkapitoly. Řešené problémy jsou dále rozděleny do pěti logických celků, kdy jsou postupně popsána tato témata: (i) Aktivace stabilizovaných nZVI částic, (ii) Příprava a charakterizace nové morfologie nZVI, (iii) Příprava a charakterizace nZVI-C kompozitu, (iv) Modifikace nZVI částic a (v) Aplikace na lokalitě. Na závěr každé podkapitoly jsou uvedeny relevantní výstupy (publikace, příspěvky na konferencích, ochranné známky), které jsou ještě přehledně shrnuty na konci disertační práce.

Použité chemikálie:

Tabulka 3.0.1: Přehled použitých chemikálií

Chemikálie	CAS	zdroj
amoniak, vodný roztok	1336-21-6	PENTA
argon (čistota 4.6)	7440-37-1	Linde
axilát (polyakrylová kyselina)	9003-01-4	Sigma Aldrich
citrát amonný	3012-65-5	Sigma Aldrich
citrát sodný, dihydrát	6132-04-3	Sigma Aldrich
cuprizone (Bis(cyclohexanone)oxaldihydrazone)	370-81-0	Sigma Aldrich
dusík (čistota 5.9)	7727-37-9	Linde
chlorid železitý, hexahydrát	10025-77-1	Sigma Aldrich
karboxymethyl celulóza, sodná sůl (M_w = 90000)	9004-32-4	Sigma Aldrich
kyselina citronová	77-92-9	Sigma Aldrich
methan (čistota 2.5)	74-82-8	Linde
močovina	57-13-6	Sigma Aldrich
NANOFER 25P	---	NANO IRON s.r.o.
NANOFER STAR	---	NANO IRON s.r.o.
neodorizované mýdlo	---	JELEN
oxid uhelnatý (čistota 1.8)	630-08-0	Messer Technogas
oxid železitý (α-Fe_2O_3, Bayferrox® 110)	1309-37-1	LANXESS
perchloroethen (PCE)	127-18-4	Sigma Aldrich
Polyakrylamid (M_w = 1500)	9003-05-8	Sigma Aldrich
polyakrylová-co-maleinová kyselina (M_w = 3000)	29132-58-9	Sigma Aldrich
polyethylenglykol (M_w = 1000)	25322-68-3	Sigma Aldrich
polyethylenimin (M_w = 25000)	9002-98-6	Sigma Aldrich
polystyrensulfonát sodný (M_w = 70000)	25704-18-1	Sigma Aldrich

síran měďnatý, pentahydrát	7758-99-8	PENTA
Superneu	29132-58-9	C&D s.r.o.
trichlorethen (TCE)	79-01-6	Sigma Aldrich
vodík (čistota 3.0)	1333-74-0	Messer Technogas

Charakterizační techniky:

Rentgenová prášková difrakce (XRD) - Záznamy z XRD byly pořizovány na difraktometru PANanalytical X'Pert PRO v Braggově-Bretanově geometrii s Fe filtrovaným Co K_α zářením (40 kV, 30 mA) vybaveným Xcelerator detektorem a programovatelným nastavením rozbíhavosti a velikosti štěrbin proti rozptylu paprsku.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) - Snímky ze SEMu byly vytvořeny na Hitachi 6600 FEG mikroskopu s urychlovacím napětím 5 kV. Vzdálenost mezi vzorkem a detektorem byla 7,3 mm.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) - FEI TitanG2 60-300 vybavený X-FEG elektronovým dělem, aberační korekcí a chemiSTEM EDS detektorem byl používán ke studiu vzorků při urychlovacím napětí 80 kV. Pro TEM snímky pořizované bez chemického mapování byl využíván také přístroj JEOL JEM-2010 vybaven LaB_6 katodou s urychlovacím napětím 160 kV a rozlišením 0,194 nm. Kapka vysoce zředěného vzorku byla dispergována v ethanolu a poté byl dispergovaný vzorek umístěn na uhlíkový film umístěný na měděné mřížce pro měření TEM a vysušen ve vakuu.

Specifická plocha povrchu (SSA) - Adsorpčně-desorpční isotermy byly měřeny při 77,4 K v atmosféře dusíku. Výsledky byly zpracovány statickou volumetrickou metodou na analyzátoru Autosorb-iQ-C (Quantachrome). Před měřením byly vzorky odplyněny při pokojové teplotě po dobu 12 hodin (tlak nižší než 0,001 Torr). SSA byla vypočítána pomocí BET modelu.

^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie – Mössbauerova spektra byla zaznamenána s 512 kanály a měřena při pokojové teplotě (nízkoteplotní spektra byla měřena při teplotě 100 K) s pomocí MS2006 Mössbauerova spektrometru založeném na virtuální přístrojové technice, měřící v modu konstantní akcelerace a vybaveném ^{57}Co(Rh) zdrojem záření. Naměřená spektra byla upravena pomocí MossWinn softwaru (filtrace šumu a fitování). Hodnoty isomerního posunu se vztahují k hodnotě α-Fe folie při pokojové teplotě.

Nízkoteplotní ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie – nízkoteplotní Mössbauerova spektra byla zaznamenána s 512 kanály a měřena při teplotě 100 K s pomocí MS2006 Mössbauerova spektrometru založeném na virtuální přístrojové technice, měřící v modu konstantní akcelerace a vybaveném ^{57}Co(Rh) zdrojem záření. Naměřená spektra byla upravena pomocí MossWinn softwaru (filtrace šumu a fitování).

UV/VIS spektroskopie – Absorpční UV/VIS spektra byla měřena v křemenné kyvetě na přístroji Specord S600 (Analytik Jena). Výsledky byly zpracovávány v programu WinASPECT®.

Magnetické vlastnosti - Magnetická susceptibilita/magnetická saturace byla měřena pomocí SQUID (superconducting quantum interference device) přístroje MPMS XL-7 (Quantum Design). Hysterezní smyčky byly zaznamenávány při 300 K a 5 K s rozmezím externího magnetického pole -5 až +5 T.
Distribuce velikosti částic (DVČ) - DVČ byla určována pomocí měření dynamického rozptylu světla na přístroji Zetasizer (Malvern). Roztoky byly připravovány dispergací malého množství vzorku v ethanolu za použití ultrazvuku po dobu několika minut. Distribuční křivky byly vyhodnocovány za použití LogNorm funkce.

Spektrofotometrické stanovení Cu^{2+} iontů:

S použitím cuprizonu (Bis(cyklohexanon)oxaldihydrazonu) jako komplexačního činidla bylo možné fotometricky stanovit koncentraci Cu^{2+} iontů podle následujícího postupu[152]: 320 µL deionizované vody bylo smícháno s 40 µL citrátu amonného (c = 0,26 mol L^{-1}), 32 µL roztoku amoniaku (c = 0,52 mol L^{-1}) a 120 µL cuprizonu (c = 3,6 mmol L^{-1}) v měřící cele. Následně bylo přidáno 40 µL roztoku s koncenrací Cu^{2+} iontů v rozmezí 0 a 100 mg L^{-1} a 448 µL deionizované vody. Pro měření pozadí se místo 40 µL roztoku Cu^{2+} iontů přidalo 40 µL deionizované vody. Po 15 minutách, kdy došlo ke kompletnímu vybarvení, se změřila absorbance při λ = 600 nm. Koncentrace Cu^{2+} iontů byla vypočítána z kalibrační křivky, která byla sestavena z absorbancí 10 vzorků Cu^{2+} iontů o známé koncentraci.

3.1 Aktivace nZVI částic stabilizovaných tenkou oxidickou slupkou (NANOFER STAR)

NANOFER STAR tvoří jeden z hlavních materiálů využívaných v této práci. Jeho bezpečnost, snadná aplikovatelnost a dostupnost ve velkém množství (jedná se o komerčně dostupný materiál firmy NANO IRON s.r.o.) z něj dělají optimálního kandidáta pro výzkum různých typů modifikací či úprav, které nějakým způsobem vylepší jeho parametry. Proto je v následující kapitole popsán způsob aktivace NANOFER STARu.

3.1.1 Cíle

nZVI částice představují vysoce nestabilní (pyroforický) materiál, se kterým se nejen obtížně pracuje, ale například manipulace a převoz z laboratoře na lokalitu musí zajišťovat specializovaná firma, což bývá nákladné. Proto byly vyvinuty stabilizační techniky, mezi kterými vyniká svou jednoduchostí a účinností tvorba tenké oxidické slupky na povrchu nZVI částic. To ale může vést ke snížení požadované reaktivity. A proto byl jedním z cílů této práce výzkum aktivace nZVI částic stabilizovaných oxidickou slupkou (NANOFER STAR) pomocí stárnutí v suspenzi. Následným cílem pak bude navržení optimálního postupu aktivace (doba, teplota suspenze) spolu s porovnáním reaktivity aktivovaného a neaktivovaného materiálu.

3.1.2 Experimentální část

3.1.2.1 Proces aktivace

Vzorky monitorovaných suspenzí byly připraveny takto: 5 g NANOFER STARu bylo dispergováno v 20 ml vody, aby bylo dosaženo 20 % (m/m) suspenze. Tyto vzorky nesou označení STAR_X_Y, kde "X" označuje dobu aktivace v hodinách a "Y" pak teplotu během aktivace. Veškeré suspenze byly připraveny pomocí homogenizátoru IKA ULTRA-Turrax basic T25 (s rotorem S25N - /01.684626). Samotný proces dispergace probíhal ve třech krocích: 1 minuta dispergace při 11000 ot/min, poté 1 min pauza a nakonec opět 1 min dispergace při 11000 ot/min. Takto připravené suspenze byly rozděleny na 2 ml vzorky a zapečetěny až do jejich použití. Pro čerstvé vzorky se doba aktivace uvádí 0 hodin, další doby jsou pak 8, 24 nebo 48 hodin a to při 23 °C (pokojové teplotě, "RT") nebo 6 °C (snížené teplotě, "LT").

3.1.2.2 Odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku

Vsádkové laboratorní experimenty sloužící k odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku (pH = 7,1) byly provedeny ve 150 ml Erlenmayerových baňkách. Všechny experimenty probíhaly podle následujícího postupu: Roztok Cu^{2+} iontů byl nejprve zbaven rozpuštěného kyslíku probubláním proudem dusíku po dobu 30 minut. 400 µL nZVI suspenze bylo za pokračujícího probublávání dusíkem přidáno k 49,6 ml vodného roztoku Cu^{2+} iontů s koncentrací 88 mg L^{-1}. Poté byl roztok krátce umístěn do ultrazvuku a ihned přesunut na třepačku s nastavenou rychlostí 300 rpm (otáček za minutu, z anglického revolutions per minute). Vzorky byly odebírány po 15, 30, 60 a 120 minutách. Ke spektrofotometrickému stanovení Cu^{2+} iontů se odebíralo 40 µl roztoku bez nZVI (po magnetické separaci). Všechny experimenty byly prováděny třikrát a v grafech je vždy uveden průměr z těchto měření.

3.1.2.3 Odbourávání PCE z vodného roztoku

Vsádkové laboratorní experimenty sloužící k odbourávání PCE z vodného roztoku byly provedeny ve 250 ml skleněných kulatých nádobách typu „Boston“ uzavřených pomocí Mininert ventilů. Všechny experimenty probíhaly podle následujícího postupu: 125 ml deionizované vody bylo zbaveno rozpuštěného kyslíku probubláním proudem argonu po dobu 30 minut. 125 mg nZVI částic (aktivovaných či neaktivovaných) bylo přidáno do vody a roztok byl krátce umístěn do ultrazvuku. Nakonec bylo přidáno 100 µL methanolického roztoku PCE (výsledná koncentrace PCE 50 ppm) a reakční láhve byly přesunuty na třepačku s nastavenou rychlostí 200 rpm. V určitých časových intervalech pak byl přes ventil Mininert odebírán vzorek 50 µL headspace, který byl používán ke stanovení methanu, ethanu, ethenu, ethynu a vinyl chloridu pomocí GC-MS (Shimadzu QP 5000 vybavené GS-Q-PLOT kapilární kolonou o rozměrech 0,32 x 30 m).

3.1.2.4 Laboratorní ověření účinnosti aktivovaných nZVI částicích na kontaminované vodě z reálné lokality

Vsádkové experimenty byly prováděny podle následujícího postupu: Celkem 16 láhví bylo naplněno po 0,5 L kontaminované vody – do 11 láhví pak byly přidány aktivované nZVI částice, aby jejich konečná koncentrace byla 2 g L^{-1}, 5 láhví bylo ponecháno jako blank. Všechny láhve byly umístěny na třepačku s rychlostí 4 rpm. Během 52 dní byly v daných časových intervalech testovány jednotlivé láhve (jedna láhev = 1 stanovení, celkem tedy 11 stanovení s nZVI a 5 bez nZVI) na přítomnost cílových kontaminantů pomocí GC-MS (perchloroethen – PCE, trichloroethen – TCE, cis-1,2-dichloroethen – DCE a vinylchlorid – VC). pH a redoxní potenciál Eh byly měřeny ihned po otevření dané láhve.

3.1.2.5 Aplikace aktivovaných nZVI částicích na lokalitě

Monitoring lokality začal již 7 měsíců před samotnou aplikací aktivovaných nZVI částic. Součástí monitoringu bylo měření fyzikálně-chemických parametrů (pH, Eh, rozpuštěný kyslík) a koncentrace kontaminantů (PCE, TCE, DCE a VC). Aplikace byla provedena 28.7.2015, kdy bylo do aplikačního vrtu zasáknuto celkem 5 kg aktivovaných nZVI částic. Aktivace nZVI probíhala v suspenzi o hmotnostní koncentraci 20 %, těsně před aplikací byla tato suspenze naředěna kohoutkovou vodou na konečnou koncentraci kolem 10 g L^{-1}. Po aplikaci probíhal pravidelný monitoring fyzikálně chemických parametrů a měření koncentrace kontaminantů pomocí GC-MS v akreditované laboratoři.

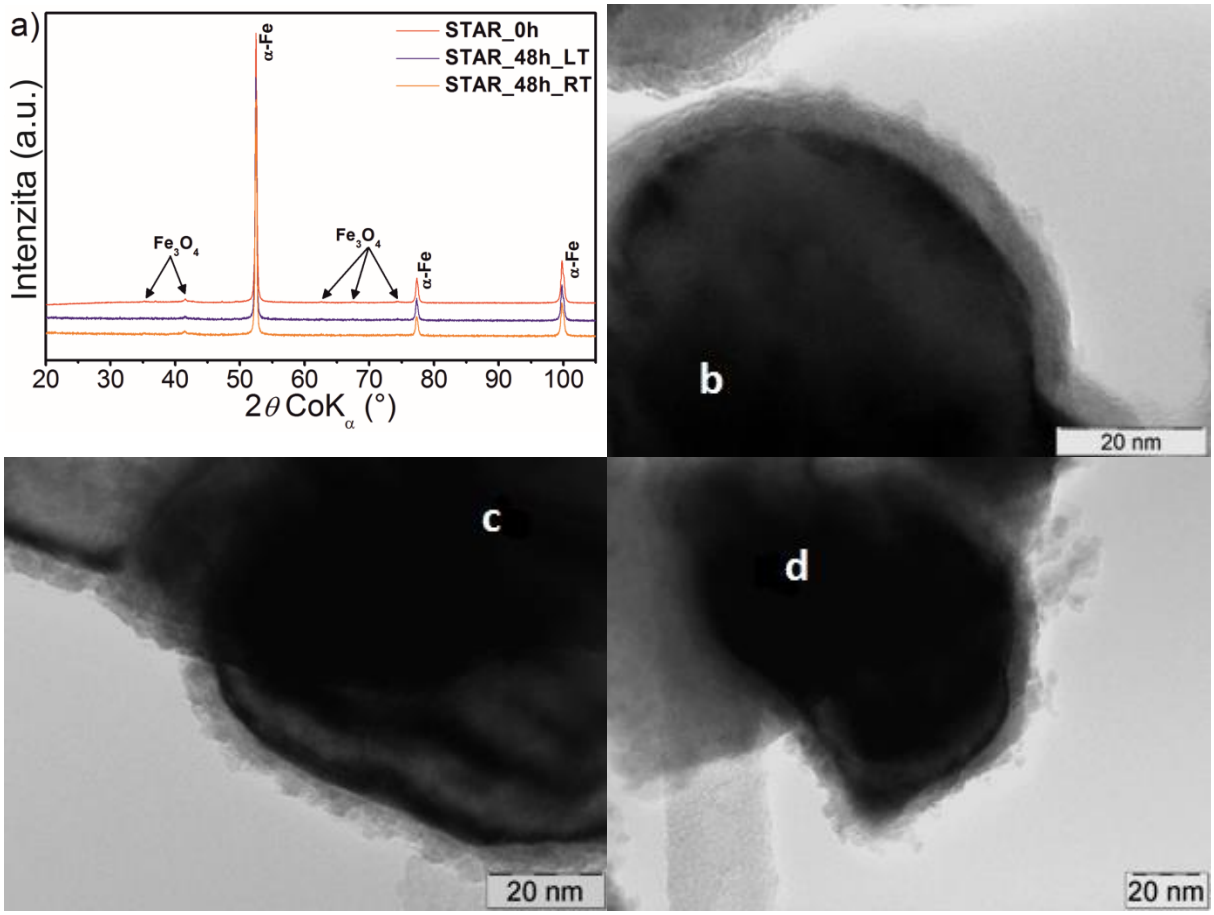
3.1.3 Výsledky a diskuse

3.1.3.1 Vliv aktivace na fázové složení a povrchovou morfologii nZVI částic

Výzkum strukturních a fázových změn 20 % suspenze NANOFER STARu v deionizované vodě byl prováděn pomocí XRD, Mössbauerovy spektroskopie a TEM. Ve všech testovaných vzorcích (doba 0 až 48 hod, za LT i RT) byly na naměřených XRD záznamech detekovány vždy pouze 2 látky. První z nich bylo nulamocné železo v BCC uspořádání (α-Fe) s mřížkovým parametrem 0,2867 nm, které tvořilo majoritní fázi s relativním zastoupením 96 % (Obrázek 3.1.1a, Tabulka 3.1.1). Poměrně úzká difrakční linie naznačuje dobrou krystalinitu α-Fe fáze, s velikostí jednotlivých částic podle Rietveldovy analýzy 50 nm. Druhá detekovaná fáze v difrakčních záznamech byla krychlová spinelová struktura patřící magnetitu/maghemitu s relativním zastoupením 4 %. Protože isostrukturní charakter magnetitu a maghemitu způsobuje, že jejich difrakční záznamy jsou těžce rozeznatelné díky překryvu difrakčních linií, hodnota mřížkového parametru byla v jejich rozlišování klíčová. Železo-obsahující fáze s mírně nižší hodnotou mřížkového parametru než je typická hodnota pro magnetit (0,8396 nm)[153] jsou známy jako nestechiometrické magnetity[154]. Vypočítaná hodnota pro spinelovou strukturu byla 0,8385 nm, což naznačuje přítomnost magnetitu s mírnou nestechiometrií. Velmi malé množství magnetitu ve vzorcích (4 hm. %) naznačuje, že tato fáze vznikla oxidací povrchu nZVI částic. V takovém případě by ale nemohla být velikost koherentních domén kolem 25 nm, jak bylo zjištěno Rietveldovou analýzou, protože velikost takovéto slupky vzniklé oxidací se pohybuje mezi

3 - 5 nm. Přítomná slupka o této velikosti je navíc pod limitem detekce/identifikace samotné XRD techniky, proto je přítomnost magnetitu pravděpodobně způsobena nedoredukovaným prekurzorem při syntéze NANOFER STARu.

Nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie byla použita ke zkoumání železo obsahujících fází vyskytujících se ve vzorcích. Jako hluboce mrazící medium byl zvolen kapalný dusík. Takto zamrazené vzorky již nevykazovaly žádné chemické reakce ani fázové přeměny během jejich skladování, transportu ani měření. Všechny studované vzorky vykazovaly pouze jednu jednoznačně detekovatelnou komponentu v Mössbauerových spektrech - magneticky rozštěpený sextet (Obrázek 3.1.2). Vzhledem k hyperjemným parametrům (Tabulka 3.1.2) odpovídá přítomný sextet nulamocnému železu α-Fe (Fe^0) .



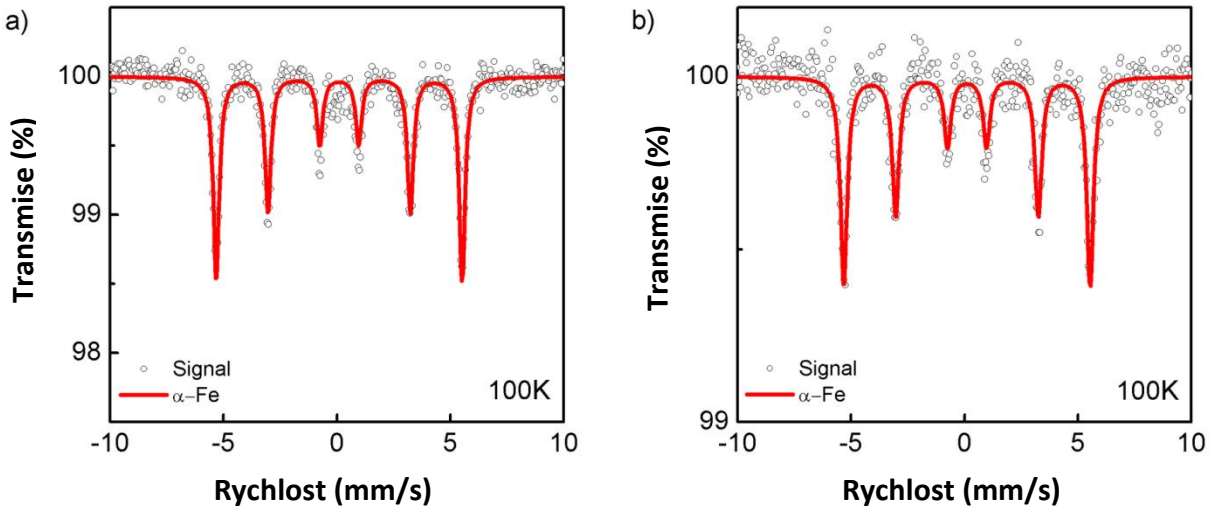
Obrázek 3.1.1: XRD záznamy nZVI částic během aktivace ve vodě (a), doplněny souvisejícími snímky z TEM ukazující detaily slupky vzorků STAR_0h (b), STAR_48h_RT (c) a STAR_48h_LT (d).

Tabulka 3.1.1: Přehled fází identifikovaných v difrakčních záznamech a jejich strukturní charakteristiky (ve všech studovaných vzorcích bylo detekováno stejné fázové zastoupení).

Fáze	Fázové zastoupení (hm. %)	MCL* (nm)	Mřížkový parametr (nm)
α-Fe	96	50	0,2867
Fe_3O_4	4	25	0,8385

*MCL - z anglického "mean coherent domain" neboli velikost střední koherentní domény

Výše uvedené výsledky potvrzují, že mezi aktivovanými a čerstvě dispergovanými nZVI částicemi NANOFER STAR nejsou žádné detekovatelné rozdíly z pohledu jejich fázového složení. Jinými slovy, během aktivace nedochází k oxidaci nZVI částic a tedy by nemělo dojít ani ke ztrátě reaktivity. Původní myšlenku, že mezi neaktivovaným a aktivovaným materiálem musí být nějaký rozdíl, potvrdily až snímky z transmisního elektronového mikroskopu (Obrázek 3.1.1 b-d). Velmi významné změny byly pozorovány v ochranné slupce na povrchu nZVI částic. Zatímco čerstvě dispergovaný NANOFER STAR má souvislou, neporušenou slupku (Obrázek 3.1.1b), po 48 hodinové aktivaci za pokojové teploty došlo k jejímu částečnému rozpadu (Obrázek 3.1.1c). Tato dekompozice slupky během aktivace ve vodném prostředí je teplotně závislý jev, protože při aktivaci za snížené teploty byl rozpad slupky značně potlačen (Obrázek 3.1.1d). Protože narušení ochranné slupky vede k lepší dostupnosti reaktivního Fe^0 jádra, aktivované částice by měly mít zvýšenou reaktivitu v porovnání s neaktivovanými částicemi, což bylo také potvrzeno v následujících experimentech.



Obrázek 3.1.2: Mössbauerova spektra nZVI vzorků měřených při 100 K pro STAR_0h (a) a STAR_48h_RT (b).

Tabulka 3.1.2: Mössbauerovy hyperjemné parametry vztažené k α-Fe folii odvozené po fitování spektra pomocí metody nejmenších čtverců, kde δ označuje isomerní posun, ΔE_Q kvadrupolové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole, Γ spektrální šířku čar (odvozené z šířky píku při poloviční maximu), RA relativní plocha subspektra vyjadřující atomová % Fe.

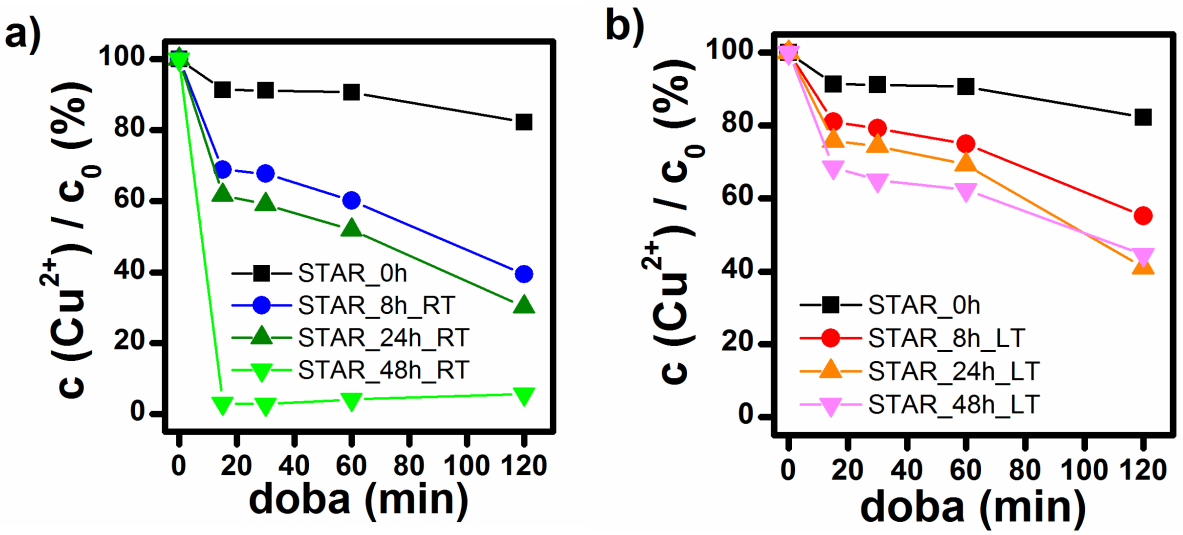
Vzorek	Složka	$\delta \pm 0{,}01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0{,}01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0{,}3$ (T)	$\Gamma \pm 0{,}01$ (mm/s)	RA ± 1 (%)	Vyhodnocení
STAR_0h	Sextet	0,11	0,00	33,7	0,38	100	α-Fe
STAR_48h_RT	Sextet	0,10	0,00	33,6	0,40	100	α-Fe

3.1.3.2

3.1.3.3 Vliv aktivace na reaktivitu nZVI částic

Čerstvě dispergované a aktivované nZVI částice byly použity k odbourání dvou modelových polutantů z vodného prostředí. Jako zástupce těžkých kovů byla zvolena měď a ze skupiny vysoce chlorovaných uhlovodíků byl vybrán tetrachlorethylen (zkratka PCE z anglického výrazu "perchloroethylene"). Následně byly aktivované nZVI částice aplikovány také na kontaminovaný vzorek z reálné lokality.

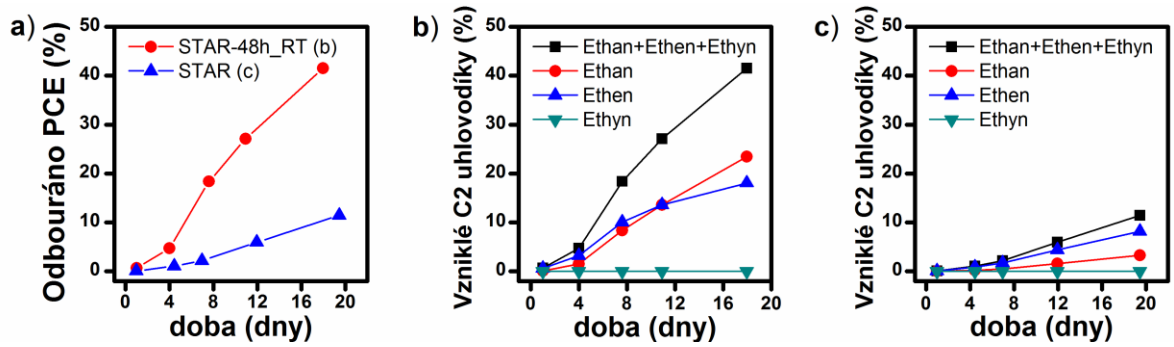
Efektivita odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí NANOFER STARu dispergovaného ve vodném prostředí za pokojové teploty je shrnuta na obr. 3.1.3a. Čerstvě dispergované částice (STAR_0h) byly schopny během 120 minut odstranit pouze 15 % Cu^{2+} iontů. K výraznému zlepšení ovšem došlo již po 8 hodinách aktivace, kdy bylo odstraněno za stejnou dobu 60 % polutantu. Prodloužení aktivace na 24 hodin vedlo ke zhruba 10 % zvýšení efektivity vůči 8 hodinové aktivaci, kdy STAR_24h_RT odboural za 120 minut 70 % Cu^{2+} iontů. Další významné vylepšení nastalo po 48 hodinách aktivace, kdy STAR_48h_RT odstranil 97 % Cu^{2+} iontů již během 15 minut.



Obrázek 3.1.3: Odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí čerstvě dispergovaných nZVI částic STAR v porovnání s aktivovanými částicemi STAR za pokojové (a) nebo snížené (b) teploty.

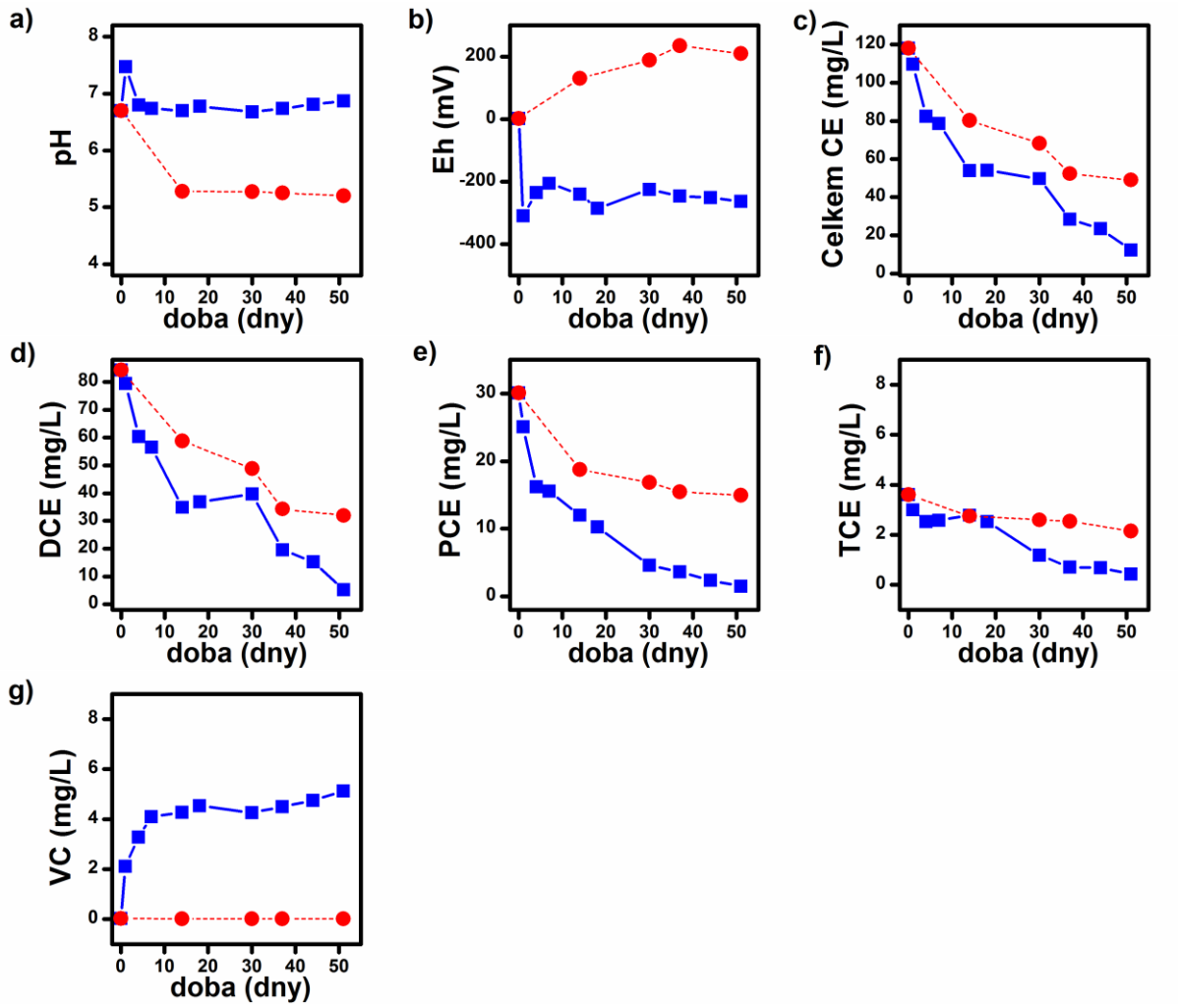
Efektivita odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí NANOFER STARu dispergovaného ve vodném prostředí za snížené teploty je shrnuta na obr. 3.1.3b (výchozí hodnoty STAR_0h jsou stejné jako na obrázku 3.1.3a). Aktivace STARu za snížené teploty také vede ke zvýšení reaktivity, všem v mnohem menším měřítku než v případě aktivace za pokojové teploty. Aktivovaný materiál po nejdelší testovanou dobu 48 h za snížené teploty (STAR_48h_LT) vykazoval podobné výsledky odbourání Cu^{2+} iontů jako materiál aktivovaný za pokojové teploty po nejkratší dobu 8 h (STAR_8h_RT). Proto byly v následujících experimentech používány pouze nZVI částice STAR aktivované při pokojové teplotě po dobu 48 hodin (STAR_48h_RT).

Další experimenty prověřily efektivitu odbourání PCE v anaerobních podmínkách pomocí aktivovaných (STAR_48h_RT) a neaktivovaných nZVI částic (STAR_0h). Výsledky opět jednoznačně potvrdily nárůst reaktivity částic NANOFER STAR po aktivaci (Obrázek 3.1.4a). Efektivita odbourání PCE byla monitorována pomocí vzniku C2 uhlovodíků jako konečných produktů redukce PCE[155]. Při aplikaci aktivovaných nZVI částic STAR_48_RT došlo během prvních 18 dní ke kompletní redukci 41,5 % PCE na neškodné C2 uhlovodíky s majoritním zastoupením ethanu (Obrázek 3.1.4b). Na druhou stranu, při aplikaci neaktivovaných nanočástic STAR_0h došlo za podobnou dobu k redukci pouze 11,4 % PCE s hlavním zastoupením ethenu mezi degradačními produkty (Obrázek 3.1.4c). Protože ethan se v tomto reakčním systému může vyskytovat pouze jako produkt hydrogenace ethenu[155], aktivované částice jsou tedy schopny vytvořit vyšší množství vodíku než neaktivované, což je v souladu s jejich vyšší reaktivitou.



Obrázek 3.1.4: Odbourání PCE pomocí aktivovaných (STAR_48h_RT) a neaktivovaných nZVI částic (STAR_0h) v anaerobních podmínkách (a). Detekce C2 uhlovodíků pocházejících z úplné redukce PCE po aplikaci STAR_48h_RT (b) a STAR_0h (c).

Proces aktivace tedy výrazně navyšuje reaktivitu nZVI částic STAR i v případě odbourávání PCE v modelovém systému. Tyto výsledky vedly k tomu, že byly aktivované nanočástice aplikovány také na reálnou kontaminovanou podzemní vodu. Vzorky kontaminované podzemní vody byly odebrány na anonymní lokalitě v České republice, kde znečištění tvořily chlorované uhlovodíky (obecně označované jako CE, z anglického "chlorinated ethenes") s hlavním zastoupením DCE a PCE. Výsledky z laboratorních experimentů aplikace aktivovaných nZVI částic STAR_48h_RT na reálné vzorky jsou shrnuty na Obrázku 3.1.5.



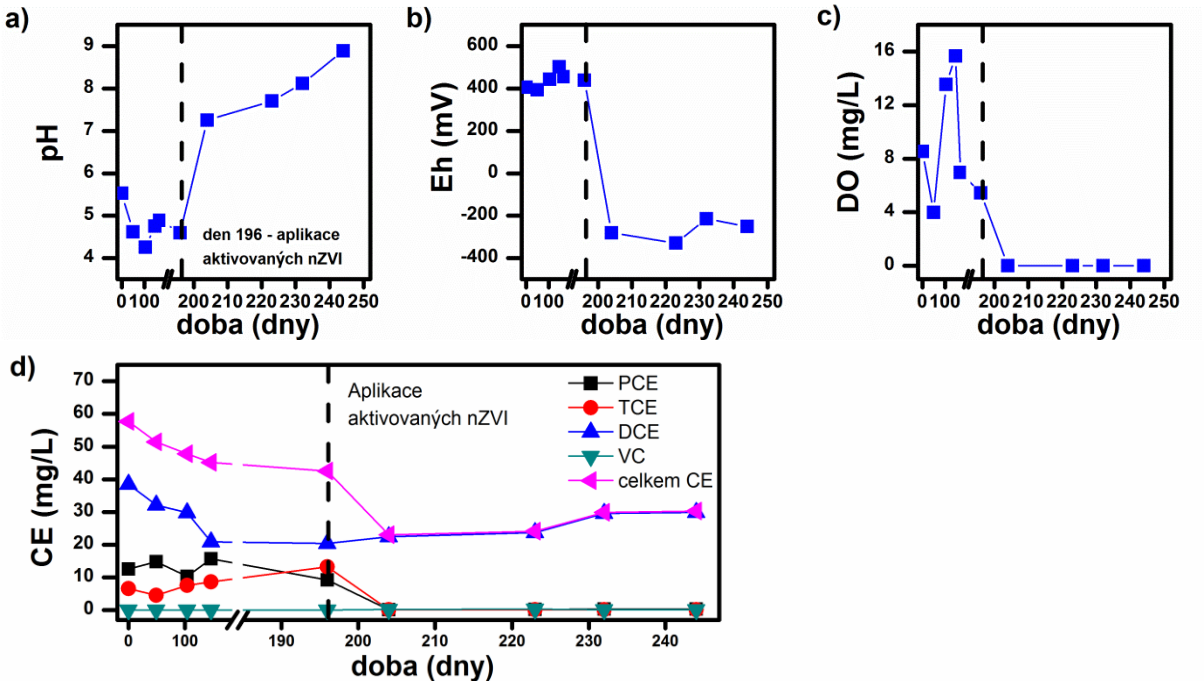
Obrázek 3.1.5: Vývoj pH (a) a Eh (b), následovaný celkovou koncentrací CE (c), DCE (d), PCE (e), TCE (f) a VC (g) během laboratorních testů aplikace STAR_48h_RT na reálné kontaminované vzorky (modré čtverce spojené plnou čarou) v porovnání s vývojem v reálných kontaminovaných vzorcích bez aplikace nanočástic (tzv. blank, červené kruhy spojené přerušovanou čarou).

Aktivované nanočástice (STAR_48h_RT) byly účinné také při laboratorní aplikaci na reálné vzorky. Rychlý nástup redukčních podmínek, spojený se zachováním pH v neutrální oblasti (Obrázek 3.1.5a) spolu s náhlým poklesem Eh (Obrázek 3.1.5), byl pozorován po aplikaci STAR_48h_RT. V reakční směsi bez nZVI částic pH kleslo až na hodnoty kolem 5 a Eh pozvolna stoupal do kladných hodnot. Aplikace STAR_48h_RT způsobila redukci vyšších chlorovaných ethenů (Obrázek 3.1.5 d-f), což bylo navíc doprovázeno vznikem malého množství vinylchloridu (Obrázek 3.1.5g), který nebyl vůbec detekován v systému bez nZVI částic. Celková kontaminace byla snížena s pomocí STAR_48h_RT na 50 % původní hodnoty během 14 dní a 10 % původní hodnoty bylo dosaženo po 52 dnech (Obrázek 3.1.5c). Na konci monitorovacího období byly významně sníženy obsahy vyšších chlorovaných ethenů, zbývající kontaminace byla způsobena nízkými koncentracemi DCE a VC, které nepřesahovaly 5 $mg \cdot L^{-1}$.

3.1.3.4 Ověření aktivovaných nZVI částic na reálné lokalitě

Na základě laboratorních výsledků byl aktivovaný materiál, který byl připraven dle postupu pro STAR_48h_RT, aplikován v pilotním měřítku za účelem dekontaminace starého průmyslového areálu zamořeného vyššími chlorovanými etheny. Cílem této aplikace bylo ověřit výsledky dosažené v laboratorním měřítku a vyhodnotit chování aktivovaného materiálu v reálných podmínkách na dané lokalitě.

Suspenze aktivovaných nZVI částic byla zasáknuta přímo do centra kontaminované saturované zóny. Po zásaku byl monitorován vývoj kontaminace jednotlivých polutantů, ale také změny ve fyzikálně-chemických parametrech podzemní vody, jako jsou pH, Eh anebo rozpuštěný kyslík. Ihned po aplikaci byly pozorovány značné změny ve fyzikálně-chemických parametrech (Obrázek 3.1.6a-c): (i) pH vzrostlo z kyselých hodnot 4-5 až do mírně zásadité oblasti 7-9, (ii) Eh klesl z hodnot kolem +400 mV až na -300 mV (vůči standardní vodíkové elektrodě) a (iii) úplně byl odstraněn rozpuštěný kyslík, a to po celou dobu monitoringu. Obzvláště body (ii) a (iii) jednoznačně potvrzují navození silně redukčních podmínek v aplikačním vrtu po zásaku aktivovaných nZVI částic.



Obrázek 3.1.6: Vývoj pH (a), Eh (b) a rozpuštěného kyslíku (c), následovaný koncentrací jednotlivých CE včetně jejich celkové koncentrace (d).

Vývoj kontaminace v aplikačním vrtu po zásaku aktivovaných nZVI částic byl v souladu s vývojem fyzikálně-chemických parametrů, ovšem s mírně odlišným průběhem oproti laboratorním experimentům (Obrázek 3.1.6d). Okamžitě došlo k poklesu celkové kontaminace CE téměř na polovinu (z 43 mg/L na 23 mg/L). Hlavní a jediný kontaminant byl po zásaku DCE, který již nepodléhal další redukci, přestože ve vrtu byly redukční podmínky zachovány. To je v rozporu s faktem, že rychlost redukce DCE je vyšší než např. redukce PCE na TCE anebo TCE na DCE, takže

DCE by se v systému nemělo hromadit[155]. Tento jev byl pravděpodobně způsoben nedostatečným množstvím nZVI částic anebo specifickým složením kontaminace, kde DCE tvoří hlavní kontaminant (např. ve dlouhodobě kontaminovaných oblastech, kde DCE může vznikat anaerobní mikrobiální degradací)[156]. VC, který byl přítomen jako produkt v laboratorních experimentech, nebyl ve vrtu vůbec detekován.

3.1.4 Závěr

Aktivace povrchově stabilizovaných nZVI částic tenkou oxidickou slupkou (NANOFER STAR) pomocí krátkodobého stárnutí v koncentrované suspenzi odhalila významné změny v morfologii ochranné oxidické slupky. Důsledkem aktivace došlo k nárůstu reaktivity NANOFER STARu, jak bylo prokázáno na odbourání anorganického (Cu^{2+}) i organického (PCE) polutantu z vodného roztoku. V případě odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku bylo po 48 hodinové aktivaci při 23 °C dosaženo šestinásobného nárůstu odbouraného množství. Podobný efekt byl pozorován při odbourání PCE, kdy aktivované nanočástice degradovaly až 4x vyšší množství PCE až na neškodné C2 uhlovodíky než neaktivované nanočástice. Samotný proces aktivace je ovlivňován také teplotou – při snížení teploty během aktivace z 23 °C na 6 °C dojde ke snížení efektivity procesu aktivace.

Aktivované částice NANOFER STARu byly úspěšně testovány i v reálných podmínkách při jejich aplikaci ve starém průmyslovém areálu kontaminovaném vyššími chlorovanými uhlovodíky. Byl pozorován rychlý nástup redukčních podmínek v aplikačním vrtu ihned po aplikaci aktivovaných nanočástic. Aktivace stabilizovaných nZVI částic přímo před jejich aplikací představuje unikátní a lehce aplikovatelný postup, který vede k jednoznačnému zvýšení efektivity odbourávání přítomných polutantů.

Následující přehled uvádí publikace na základě výsledků z této podkapitoly:

Slovák P, Soukupová J, Lacina P, Kašlík J, Novák P, Bleyl S, Filip J, Zbořil R*: Increased reactivity of oxide-passivated nZVI through activation process: Explanation of reaction mechanism and field-scale demonstration, *Journal of Hazardous Materials*, 2018, Under review (12.4.2018).

Slovák P, Soukupová J, Kašlík J, Novák P, Medřík I, Filip J, Zbořil R, Černík M: posterové sdělení s názvem „Aktivace pasivovaných nanočástic nulamocného železa: vliv na povrchové vlastnosti, fázové složení a reaktivitu“; *SANAČNÍ TECHNOLOGIE XVIII*

Slovák P, Soukupová J, Kašlík J, Novák P, Filip J, Zbořil R, Černík M: posterové sdělení s názvem „Aging of dense nZVI suspension – impact on surface morphology, phase composition and reactivity“; *NANOCON 2014*

3.2 Příprava, charakterizace a využití 3D-nZVI superstruktur

V článcích zabývajících se nZVI částicemi se velice zřídka lze setkat s důkladným popisem morfologie. Protože se nZVI běžnými metodami dá připravit pouze ve tvaru kulové částice, většinou se uvádí pouze velikost částic, případně ještě informace o stabilizující oxidické slupce. A právě nedostatek dalších dostupných morfologií stál za zrodem myšlenky připravit zcela unikátní a novou morfologii, která bude mít rozměry v řádu nanometrů a bude tvořena pouze Fe^0.

3.2.1 Cíle

nZVI částice se v dnešní době vyskytují pouze v několika morfologiích, protože mají vysokou náchylnost k agregaci, která velice snižuje redukční schopnosti nZVI částic a při které zanikají původní morfologie. Přesto již byly publikovány postupy na přípravu talířovitých, tyčovitých a řetězovitých nZVI struktur, a to za použití ultrazvuku během borohydridové redukce železnatých solí[157]. Cílem této podkapitoly bylo připravit novou morfologii nZVI částic, která bude mít potlačenou agregaci a díky tomu bude mít potenciál stát se výrazně účinnější než běžné nZVI částice.

3.2.2 Experimentální část

3.2.2.1 Příprava sférických Fe_3O_4 3D kondenzovaných klastrů

Sférické duté Fe_3O_4 nanočástice byly připraveny podle následujícího postupu vycházejícího z práce W. Chenga et al[158]: 1,08 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ bylo rozpuštěno v 80 mL deionizované H_2O a poté bylo do roztoku přidáno 2,35 g citrátu sodného ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$). Jakmile se roztok vyčeřil, přisypalo se 0,72 g močoviny (CH_4N_2O) a 0,6 g polyacrylamidu (PAM, $(C_3H_5NO)_n$). Po rozpuštění všech vloček PAM (cca po 1 hodině rychlého míchání), se reakční směs přesunula do 100 mL teflonového autoklávu. Autokláv se umístil na 10 hodin do předem vyhřáté sušárny na 200 °C. Poté se sušárna vypnula a autokláv v ní byl ponechán do vychladnutí na pokojovou teplotu. Černo-hnědý produkt byl magneticky odseparován, několikrát promyt ethanolem a deionizovanou vodou a usušen přes noc za vakua při 60 °C.

3.2.2.2 Příprava sférických nZVI 3D kondenzovaných klastrů

Termicky indukovaná transformace Fe_3O_4 na S-nZVI byla provedena v reakční komůrce XRK900 (Anton Paar) připevněné k XRD difraktometru. 90 mg Fe_3O_4 3D kondenzovaných klastrů bylo isotermicky žíháno při 300 °C v kontinuálním proudu vodíku (99.999 %; 30 mL/min) při tlaku 2 bar po dobu 200 min. In-situ difrakční záznamy byly zachycovány každých 10 minut. Před experimentem byla reakční komůrka inertizována proudem dusíku po dobu 5 minut. Naměřená data byla zpracována pomocí softwaru HighScore Plus v propojení s PDF4+ a ICSD databasemi.

3.2.2.3 Odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku

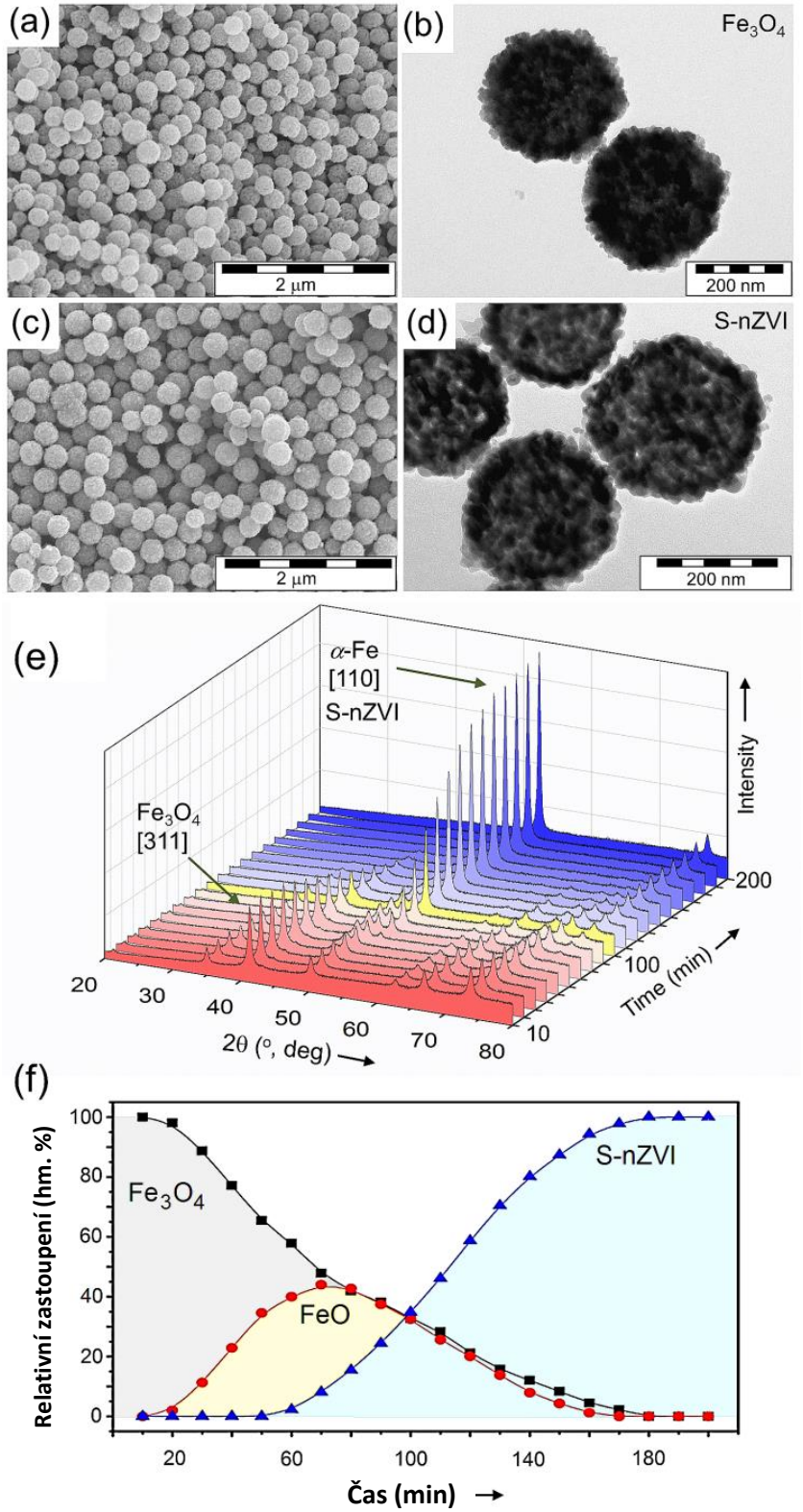
Vsádkové experimenty sloužící ke stanovení kapacity odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku (pH = 7,1) za přístupu vzduchu byly provedeny ve 150 ml Erlenmayerových baňkách. Všechny experimenty

probíhaly podle následujícího postupu: Přesné množství nZVI materiálu bylo přidáno k 50 ml vodného roztoku Cu^{2+} iontů s koncentrací 100 mg/L. Poté byl roztok krátce umístěn do ultrazvuku a ihned přesunut na třepačku s nastavenými 250 ot./min. Vzorky byly odebírány po 5, 10, 15, 20, 30, 50 a 90 minutách. Ke spektrofotometrickému stanovení Cu^{2+} iontů se odebíralo 40 µl roztoku bez vzorku (ten byl magneticky odseparován). Vzorek po 90 minutách byl před stanovením Cu^{2+} navíc filtrován přes 0,4 µm filtr. Maximální odbourávací kapacita byla spočítána z hodnoty koncentrace Cu^{2+} dosažené po 90 minutách reakce. Všechny experimenty byly prováděny dvakrát a v grafech je vždy uveden průměr z těchto dvou měření.

3.2.3 Výsledky a diskuse

3.2.3.1 Syntéza, morfologie a vlastnosti nové S-nZVI architektury

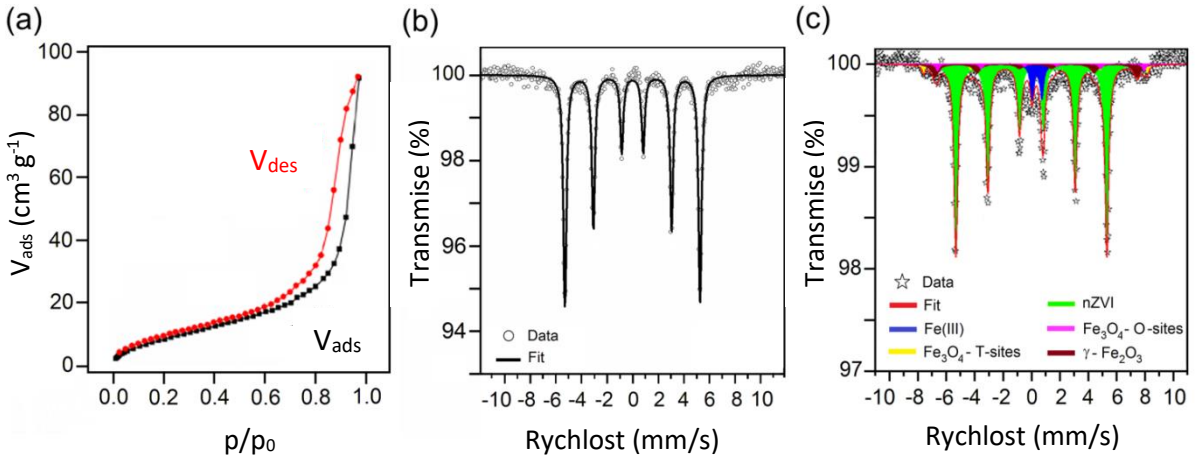
Uspořádání superstruktury S-nZVI je dosaženo pomocí dvoustupňové syntézy. V prvním kroku se hydrotermálním zpracováním chloridu železitého ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)[158] v prostředí citrátu sodného, močoviny a polyakrylamidu vytvoří magnetitové (Fe_3O_4) sférické kondenzované klastry. Tento magnetitový prekurzor byl charakterizován pomocí XRD, SEM a TEM. Na obrázcích 3.2.1a a 3.2.1b jsou zobrazeny snímky těchto nanomagnetitových koulí z elektronových mikroskopů. Malé sférické objekty (základní stavební jednotky) jsou tvořeny čistým Fe_3O_4 a podle Rietveldovy analýzy mají velikost středních koherentních domén 18 ± 3 nm. Tyto nanočástice jsou uspořádány do větších 3D architektur (superklastrů), které mají průměrnou velikost 280 ± 32 nm. Specifická plocha povrchu těchto 3D magnetitových koulí je 32 m^2/g. V druhém kroku syntézy jsou tyto 3D magnetitové koule redukovány v proudu vodíku při 300 °C a kvantitativně jsou převedeny na finální produkt tvořený nulamocným železem, S-nZVI. Snímky z elektronových mikroskopů SEM a TEM jsou vidět na obr. 3.2.1c a 3.2.1d. Redukce magnetitu na S-nZVI byla dvoustupňový proces, jak bylo dokázáno pomocí vysokoteplotní in-situ XRD spektroskopie. Na obrázku 3.2.1e je vidět vývoj XRD záznamů v čase během isotermálního žíhání v prostředí vodíku při 300 °C, obrázek 3.2.1f popisuje relativní zastoupení detekovaných fází během tohoto redukčního procesu. Na počátku existuje pouze čistý magnetit Fe_3O_4, který je pomalu transformován na meziprodukt wüstit FeO. Teprve po 50 minutách redukčního procesu se začínají objevovat a postupně narůstat difrakční čáry při 52° a 78°, které dokazují přítomnost nulamocného železa Fe^0 v BCC uspořádání krystalové mřížky (α-Fe). Dohromady a v téměř stejném množství se všechny tři krystalické fáze nachází po 100 minutách reakce (žlutě zvýrazněný XRD záznam na obrázku 3.2.1e). Proces redukce je kompletní po 180 minutách, ale díky přítomnosti detekovatelných zbytků FeO byl reakční čas prodloužen o dalších 20 minut na celkem 200 minut, kde už je vzorek tvořen 100% Fe^0. Tento vzorek označujeme jako S-nZVI.



Obr. 3.2.1: (a) SEM a (b) TEM snímky magnetitového prekurzoru uspořádaného do sférických kondenzovaných klastrů. (c) SEM a (d) TEM snímky S-nZVI superstruktur. (e) XRD záznamy popisující v 10-minutových intervalech produkci S-nZVI z magnetitového prekurzoru během procesu transformace v pevné fázi při 300 °C. (f) Fázové složení během isotermální redukce magnetitu na S-nZVI odvozeno z in-situ XRD záznamů.

S-nZVI se stejně jako jeho magnetitový prekurzor vyznačuje poměrně úzkou distribucí velikosti kondenzovaných částic 285 ± 45 nm, což bylo naměřeno pomocí DLS analýzy v EtOH. Důležitější je ale fakt, že si S-nZVI dokázalo zachovat stejnou morfologii jako prekurzor, která u čistých Fe^0 nanočástic ještě nebyla pozorována. Fázové složení S-nZVI bylo detekováno také pomocí ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie měřené za pokojové teploty (Obr. 3.2.2b), která potvrdila výsledky XRD spektroskopie - jedná se o čisté α-Fe nanočástice. Naměřené spektrum obsahovalo čistý sextet s parametry typickými pro α-Fe: isomerní posun δ 0,00 mm/s, kvadrupolové štěpení ΔE_Q 0,00 mm/s a hyperjemné magnetické pole B_{hf} 33,0 T. Měření a manipulace s S-nZVI probíhala pod inertní N_2 atmosférou, aby se předešlo samovolné oxidaci S-nZVI vzdušným kyslíkem. Tak bylo zajištěno, že příprava a charakterizace čistého S-nZVI je validní.

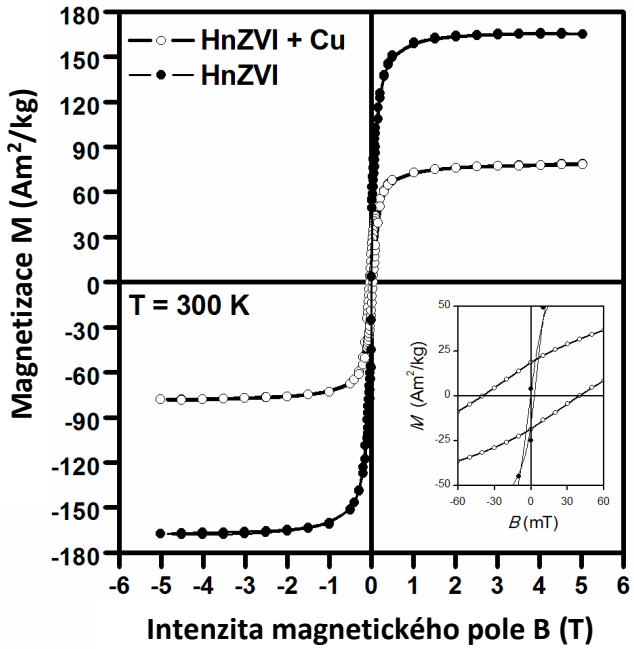
Specifická plocha povrchu S-nZVI je 36,5 m^2/g (Obrázek 3.2.2a), což je hodnota přesahující komerčně dostupné nZVI částice Nanofer 25P (20−25 m^2/g). Distribuce velikostí pórů odvozena z desorpční isotermy pomocí BJH metody je typická pro mesoporézní materiály. Na základě výsledků z XRD je podle Rietveldovy analýzy velikost koherentních domén jednotlivých nZVI částic 25 ± 4 nm. Tato hodnota je mírně vyšší oproti magnetitovému prekurzoru a je pravděpodobně způsobena lehkým srůstem nanočástic během redukčního procesu, který probíhal za vysoké teploty.



Obrázek 3.2.2: N_2 adsorpční/desorpční izoterma S-nZVI částic (a), následovaná ^{57}Fe Mössbauerovým spektrem S-nZVI částic měřeném při pokojové teplotě (b) a ^{57}Fe Mössbauerovým spektrem S-nZVI částic po odbourání Cu^{2+} iontů (S-nZVI/Cu) měřeném při pokojové teplotě (c).

Magnetické vlastnosti byly analyzovány proměřením hysterezní smyčky při 300 K (Obrázek 3.2.3). Silná magnetická odezva, která se saturační magnetizací 165 Am^2/kg byla dosažena již při relativně nízkých hodnotách magnetického pole (od 1,5 T), odpovídá přítomnosti nZVI částic ve feromagnetickém stavu. Detail hysterezní smyčky kolem nulových hodnot magnetického pole odhalil asymetrické chování, kdy je celá hysterezní smyčka lehce posunuta do kladných hodnot magnetického pole. Tento posun bývá často přisuzován výměnné interakci tzv. „Exchange bias“, která vzniká při kontaktu dvou magneticky uspořádaných systémů[159]. Právě silné feromagnetické interakce mezi

stavebními jednotkami jsou pravděpodobně důvodem zachování 3D struktury prekurzoru Fe_3O_4 i během jejich redukce za zvýšené teploty za vzniku S-nZVI.



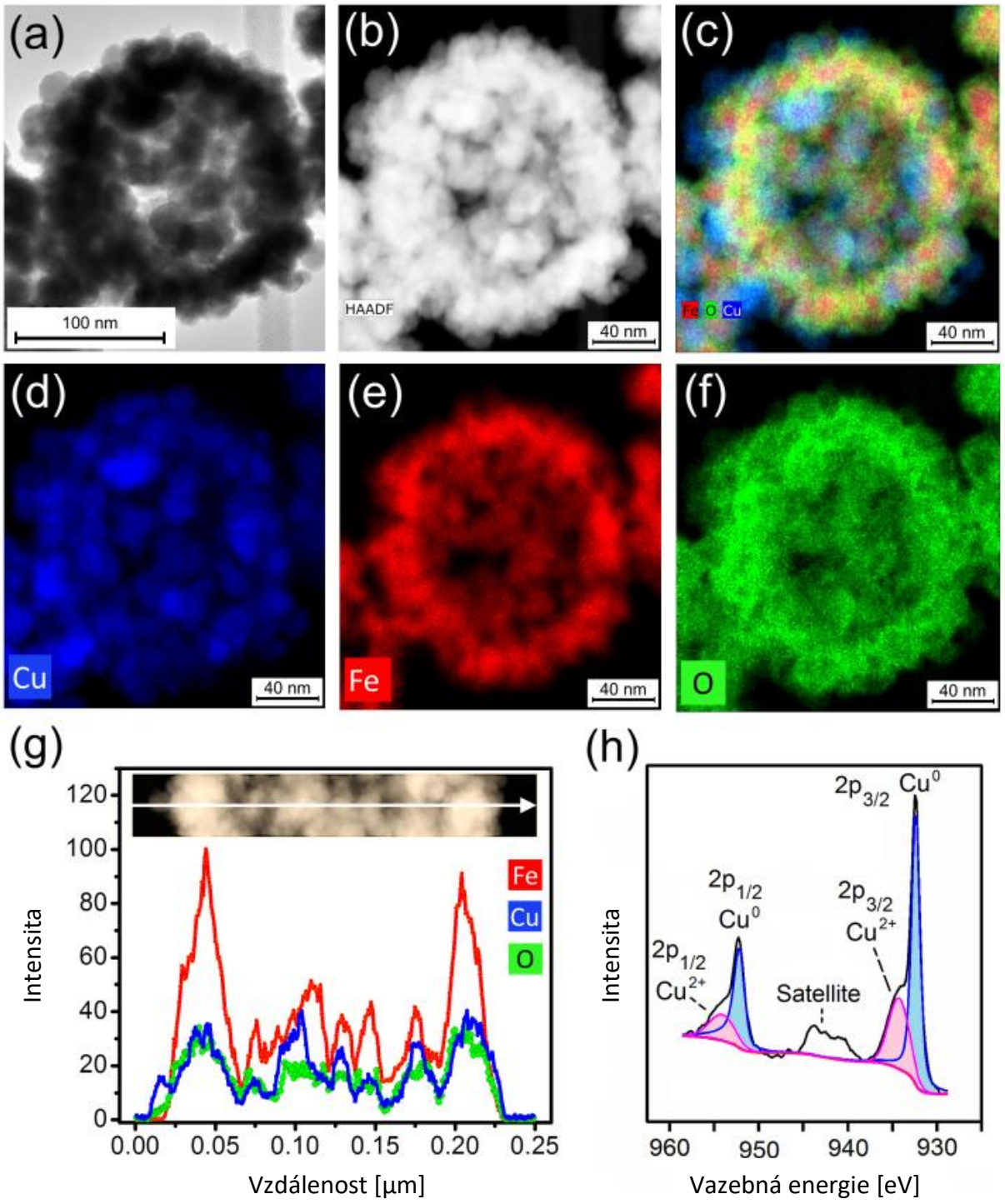
Obrázek 3.2.3: Hysterezní smyčka při 300 K měřená v externím magnetickém poli pro S-nZVI materiál před aplikací a po odbourání Cu^{2+} iontů (S-nZVI/Cu).

Tabulka 3.2.1: Parametry hysterezních smyček vzorků SnZVI and SnZVI/Cu, kde M_{max+} (5 T) maximum magnetizace při 5 T, M_{max-} (– 5 T) maximum magnetizace při – 5 T, H_{C+} je velikost pozitivní koercitivní síly, H_{C-} je velikost negativní koercitivní síly, M_{R+} pozitivní remanentní magnetizace a M_{R-} je negativní remanentní magnetizace.

Vzorek	T (K)	M_{max+} (5 T) (Am^2/kg)	M_{max-} (– 5 T) (Am^2/kg)	H_{C+} (mT)	H_{C-} (mT)	M_{R+} (Am^2/kg)	M_{R-} (Am^2/kg)
SnZVI	300	165,42	-165,28	3,14	-0,66	3,76	-25,04
SnZVI/Cu	300	78,89	-78,23	39,77	-39,32	18,66	-18,78

3.2.3.2 Čištění kontaminovaných vod pomocí S-nZVI

Efektivita 3D architektury S-nZVI částic byla proměřena na příkladu odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku v anaerobních podmínkách. Byla dosažena velmi vysoká kapacita 623 mg Cu^{2+} iontů na gram S-nZVI částic, a to již po 90 minutách od začátku experimentu. Tato hodnota je druhá nejvyšší publikovaná hodnota pro odbourání Cu^{2+} iontů, s 3-D grafenem na vedoucí pozici[160]. V případě S-nZVI částic je takto vysoká hodnota dosažena díky kombinaci adsorpce a redukce Cu^{2+} iontů s následnou separací S-nZVI z roztoku pomocí externího magnetického pole, což je podstatná výhoda oproti materiálům, které je třeba mechanicky odfiltrovat. Potvrzení reakčního mechanismu bylo provedeno pomocí HRTEM/STEM-HAADF chemického mapování a XPS analýzy materiálu získaném po odbourání Cu^{2+} iontů (označen jako S-nZVI/Cu, obrázek 3.2.4).



Obrázek 3.2.4: HR-TEM S-nZVI částic po reakci s Cu^{2+} ionty (S-nZVI/Cu; a), následovaný snímkem z STEM-HAADF (b). Chemické STEM-XEDS mapování s překryvem prvků (c), kde železo má červenou barvu, měď modrou a kyslík zelenou. (d) až (f) ukazují chemické mapování pro jednotlivé prvky. Panel (g) vyobrazuje STEM-XEDS čárový profil jednotlivých prvků na řezu snímku S-nZVI/Cu vzorku a nakonec XPS spektrum S-nZVI/Cu (h).

Na obrázcích 3.2.4a-f je jednoznačně vidět zachování 3D struktury i po reakci s Cu^{2+} ionty, spolu s rovnoměrným rozdělením polutantu po celém povrchu S-nZVI materiálu. Podrobnější informace o oxidačním stavu mědi na povrchu S-nZVI byly získány XPS analýzou. Přítomnost dvou dubletů

v oblasti Cu 2p (obrázek 3.2.4h) indikuje existenci jak redukované formy Cu, tak adsorbované formy Cu^{2+} ukotvené na povrchu S-nZVI. Signály odpovídají přítomnosti redukované formy Cu/Cu^{1+} s vazebnými energiemi 932,39 a 952,19 eV a dále adsorbovaným Cu^{2+} s vazebnými energiemi 934,26 a 954,06 eV. Přestože nelze jednoznačně rozlišit mezi formami Cu a Cu^{1+} kvůli vysokému překryvu jejich signálů, jejich přítomnost potvrzuje redukovaný stav po interakci s S-nZVI částicemi. Dle dostupných informací by přítomnost nZVI v systému s Cu^{2+} ionty měla vznikat redukovaná forma Cu[48]. Přítomnost „satelitu" detekovaného při vazebné energii kolem 943 eV je běžný úkaz v přítomnosti Cu^{2+} iontů[161].

Odbourávání Cu^{2+} iontů pomocí S-nZVI částic je tedy řízeno oběma procesy, jak adsorpcí, tak redukcí. Tyto výsledky potvrzují důležitost sférické 3D architektury S-nZVI, která zajišťuje vysokou specifickou plochu povrchu i mesoporézní strukturu ve vodném prostředí, a která je zachována i po interakci s polutantem. Zachování morfologie pak vede k dobré dostupnosti aktivních míst, a tedy k efektivnějšímu procesu odbourání polutantu oběma reakčními mechanismy. Vyhodnocení Mössbauerova spektra vzorku S-nZVI/Cu (Obrázek 3.2.2c) jednoznačně potvrdilo, že i po reakci si materiál zachovává asi 85 % Fe^0 společně s oxidovanými formami železa ve formě γ-Fe_2O_3, parametry jednotlivých detekovaných fází jsou shrnuty v tabulce 3.2.2.

Tabulka 3.2.2: Mössbauerovy hyperjemné parametry, odvozené z ^{57}Fe Mössbauerova spektra SnZVI a SnZVI/Cu systémů, kde T je teplota měření, δ označuje isomerní posun, ΔE_Q kvadrupolové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole, Γ spektrální šířku čar (odvozené z šířky píku při polovičním maximu), RA relativní plocha subspektra vyjadřující atomová % Fe. SP – superparamagnetická frakce, T-místa – tetraedrická vazebná místa ve spinelové kubické krystalové struktuře Fe_3O_4 osazena Fe^{3+} kationty, O-místa – oktaedrická vazebná místa ve spinelové kubické krystalové struktuře Fe_3O_4 osazená Fe^{2+} a Fe^{3+} kationty.

Vzorek	***T*** **(K)**	**Složka**	***δ*** **± 0,01 (mm/s)**	**ΔE_Q ± 0,01 (mm/s)**	**B_{hf} ± 0,3 (T)**	**RA ± 1 (%)**	**Vyhodnocení**
SnZVI	300	Sextet	0,00	0,00	33,0	100	α-Fe
SnZVI/Cu	300	Sextet	0,00	0,00	33,0	78	α-Fe
		Sextet	0,31	0,00	44,2	10	γ-Fe_2O_3
		Sextet	0,28	0,00	49,0	2	Fe_3O_4 – T-místa
		Sextet	0,66	0,00	45,2	3	Fe_3O_4 – O-místa
		Dublet	0,38	0,69	------	7	SP Fe(III)

3.2.4 Závěr

Byla připravená nová 3D architektura nZVI částic, která byla poprvé uspořádána do sférických superstruktur. Dosáhnout této inovativní struktury se podařilo díky zachování morfologie magnetitového prekurzoru (kde příprava takovýchto architektur je známá) během vysokoteplotní redukce v pevné fázi. Dopad nově připravené morfologie S-nZVI na efektivitu odbourávání polutantů byl popsán na příkladu odstraňování Cu^{2+} iontů (modelového polutantu) z vodného prostředí, kdy S-nZVI částice prokázaly výborné adsorpční i redukční vlastnosti s velmi vysokou kapacitou 623 mg/g. Takto vysoká kapacita byla dosažena díky zachování 3D architektury během odbourávání, což

umožňuje efektivnější využití kombinace mechanismů adsorpce a redukce Cu^{2+} iontů na povrchu S-nZVI superstruktur.

Následující přehled uvádí publikace na základě výsledků z této podkapitoly:

Slovák P‡, Malina O‡, Kašlík J, Tomanec O, Tuček J, Petr M, Filip J, Zoppellaro G*, Zbořil R*: Zero-valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architecture Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, 4, 2748−2753.

Slovák P‡, Malina O‡, Tuček J, Kašlík J, Zbořil R: přednáška s názvem „Hollow superstructured zero-valent iron nanoparticles – advanced reactive morphology with suppressed aggregation and sedimentation" *Studentská vědecká soutěž 2015 o cenu děkana (PřF UPOL)*.

3.3 Příprava, charakterizace a využití nZVI-C kompozitu

Metody stabilizace vysoce reaktivních nZVI částic patří k perspektivním odvětvím, které mají potenciál k výraznému navýšení počtu technologií využívajících právě nZVI. Velice slibná se jeví kombinace nZVI částic s uhlíkovou matricí, kdy dochází ke sloučení adsorpčních vlastností uhlíku s redukčními schopnostmi nZVI částic.

3.3.1 Cíle

Připravit kompozitní nZVI-C materiál reakcí vhodného prekurzoru obsahujícího železo s uhlíkonosným plynem za zvýšené teploty je relativně jednoduchá věc. Mnohem důležitější je komplexně porozumět procesu přípravy nZVI-C kompozitu a optimalizovat jej. Hlavním cílem následující podkapitoly tedy bylo prozkoumat a popsat interakci nZVI částic, resp. NANOFER STARu s oxidem uhelnatým za zvýšené teploty. Výsledný nZVI-C kompozit připravený za optimálních podmínek pak bude plně charakterizován a otestován pro využití v environmentálních aplikacích.

3.3.2 Experimentální část

3.3.2.1 Příprava kompozitů na bázi nZVI a uhlíku

Příprava kompozitních materiálů s obecným označením nZVI-C (kdy jádro kompozitu je tvořeno železem a obal uhlíkovými strukturami) probíhala pomocí vysokoteplotního žíhání nZVI částic v atmosféře plynu, který sloužil jako zdroj uhlíku (oxid uhelnatý).

Nejprve byl ve vysokoteplotní XRD komůrce žíhán NANOFER STAR v atmosféře CO od pokojové teploty do 800 °C. Během žíhání byly v desetiminutových intervalech pořizovány in-situ XRD záznamy.

Série nZVI-C kompozitů byla poté připravena následovně: Do fluidní pece (LAC s.r.o.) bylo umístěno 50 g nZVI částic pod ochrannou N_2 atmosférou (tzn. bez kontaktu se vzduchem). Tyto nanočástice byly vyhřívány na finální teplotu (300 °C, 450 °C, 550 °C nebo 560 °C) v atmosféře oxidu uhelnatého, kde následoval 4 hodinový izotermický krok. Poté byl CO vyfoukán z pece pomocí N_2 a výsledný materiál samovolně chladl pod inertní atmosférou až na pokojovou teplotu. Tyto vzorky pak nesou označení nZVI-C_300, nZVI-C_450, nZVI-C_550 a nZVI-C_560 v závislosti na dosažené maximální teplotě. Stejným způsobem jako nZVI-C_560 byl připraven ještě jeden materiál označen nZVI-C, který byl po izotermickém kroku při 560 °C a po změně atmosféry v peci dále zahříván na teplotu 650 °C (místo samovolného ochlazení), kde byl žíhán další 2 hodiny. Poté byl ponechán samovolnému ochlazení pod N_2.

3.3.2.2 Odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku

Vsádkové laboratorní experimenty sloužící k odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku (pH = 7,1) byly provedeny ve 150 ml Erlenmayerových baňkách. Všechny experimenty probíhaly podle následujícího postupu: K 50 ml roztoku Cu^{2+} iontů o koncentraci 88 $mg \cdot L^{-1}$ bylo přidáno přesné množství nZVI-C kompozitu. Poté byl roztok krátce umístěn do ultrazvuku a ihned přesunut na třepačku s nastavenou rychlostí 300 rpm za pokojové teploty. Po 30 minutách bylo odebráno 40 µl roztoku bez nZVI (po magnetické separaci) k spektrofotometrickému stanovení Cu^{2+} iontů. Všechny experimenty byly prováděny dvakrát a v grafech je vždy uveden průměr z těchto měření.

Odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku bylo zopakováno i po roce skladování nZVI-C kompozitu. Kapacita odbourání Cu^{2+} iontů pomocí nZVI-C kompozitu byla vyhodnocována parametrem q_{30} ($mg \cdot g^{-1}$), který značí množství odbouraných Cu^{2+} iontů přepočtené na gram nZVI-C kompozitu po 30 minutách. Při experimentech delších než 30 minut již nedocházelo k poklesu koncentrace Cu^{2+} iontů. Parametr q_{30} byl vypočítán dle následující rovnice 14:

$$q_{30} = \frac{m_{0,Cu} - m_{30,Cu}}{m_{nZVI-C}} \cdot 1000, \tag{14}$$

kde $m_{0,Cu}$ počáteční množství Cu^{2+} v roztoku (mg), $m_{30,Cu}$ je množství Cu^{2+} v roztoku po 30 minutovém odbourávání (mg), m_{nZVI-C} je přidané množství kompozitu nZVI-C (mg). Při vynesení q_{30} proti zbývající koncentraci Cu^{2+} iontů v roztoku po 30 minutovém odbourávání c_{30} lze spočítat maximální kapacitu nZVI-C kompozitů jako limitní hodnotu q_{30}.

3.3.2.3 Odbourávání TCE z vodného roztoku

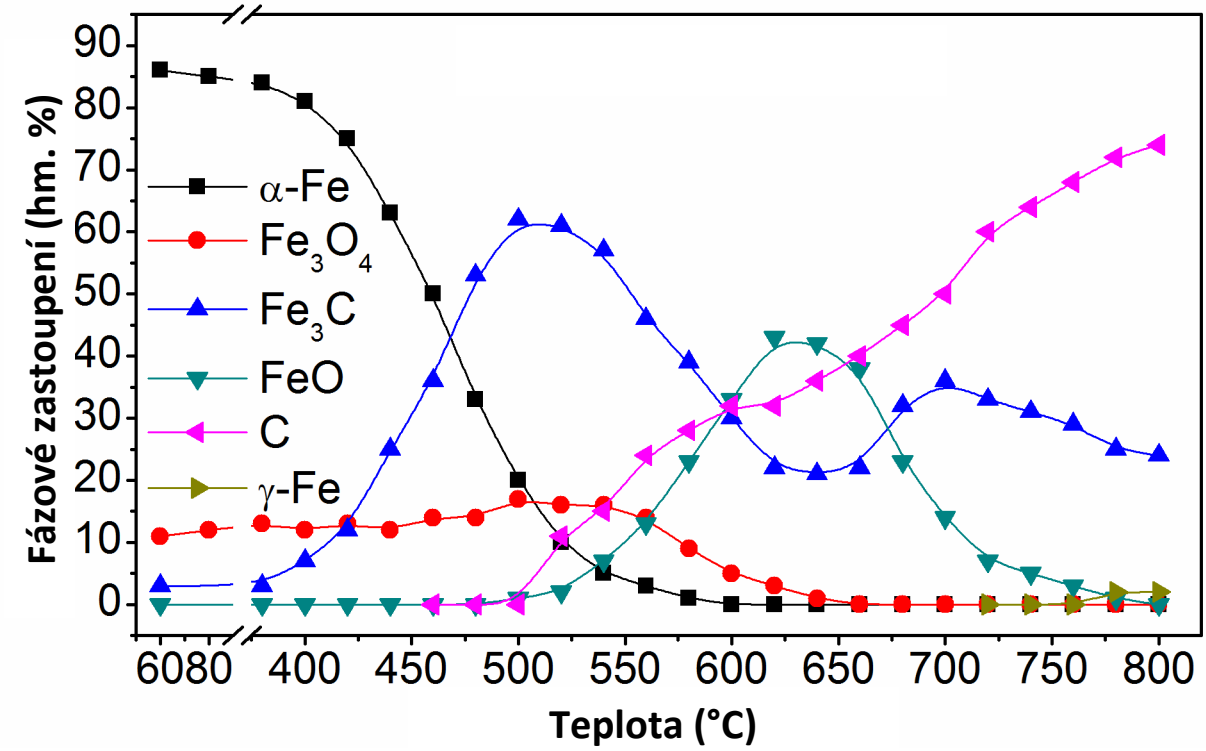
Vsádkové laboratorní experimenty sloužící k odbourávání TCE z vodného roztoku byly provedeny v 60 ml skleněných nádobách. Všechny experimenty probíhaly podle následujícího postupu: Ke 40 ml vodného roztoku TCE o koncentraci 38 $mg \cdot L^{-1}$ bylo přidáno přesné množství nZVI-C kompozitu. Poté byl roztok krátce umístěn do ultrazvuku a ihned přesunut na třepačku s nastavenou rychlostí 300 rpm za pokojové teploty. Referenční experimenty byly prováděny stejným postupem bez

přídavku nZVI-C kompozitu. V určitých časových intervalech bylo odebíráno 1 ml roztoku (jak vzorku, tak referenčního vzorku), který byl přemístěn do 2 ml vialky s teflon-silikonovým septem. Po dosažení rovnováhy (5 minutách) byl z vialky odebrán vzorek 5 µL headspace, který byl používán ke stanovení koncentrace TCE pomocí GC (Agilent Technology GC 6820 vybavené DB 5 kapilární kolonou o rozměrech 0,25 x 30 m s detektorem s elektronovým záchytem µ-ECD). Všechny experimenty byly prováděny dvakrát a v grafech je vždy uveden průměr z těchto měření.

3.3.3 Výsledky a diskuse

Příprava nZVI-C kompozitů může vycházet jednak ze samotných nZVI částic, jednak ze stabilizovaných částic NANOFER STAR. Pro studium mechanismu tvorby jednotlivých fází nZVI-C kompozitů během žíhání byl kvůli snazší manipulaci na vzduchu zvolen NANOFER STAR. Naproti tomu, při následující výrobě kompozitů byly kvůli zamýšlenému studiu reaktivity zvoleny pyroforické nZVI částice.

Interakce mezi NANOFER STARem a CO během žíhání byla monitorována pomocí in-situ XRD spektroskopie. Postupně bylo v tomto experimentu detekováno šest různých fází (α-Fe, Fe_3O_4, Fe_3C, FeO, grafit a γ-Fe) a závislost fázového složení na teplotě je ukázána na Obrázku 3.3.1. Na základě výsledků z in-situ XRD bylo navrženo celkem 7 reakčních kroků monitorujících průběh žíhání NANOFER STARu (Tabulka 3.3.1).



Obrázek 3.3.1: Změny ve fázovém složení NANOFER STARu během žíhání v CO atmosféře.

Tabulka 3.3.1: Přehled reakčních kroků během žíhání NANOFER STARu v CO atmosféře.

Teplota	Rovnice popisující reakci	Číslo rovnice
360 °C	$6\,\alpha Fe + 2\,CO \rightarrow 2\,Fe_3C + CO_2$	(15)
	$3\,\alpha Fe + 4\,CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,CO$	(16)
500 °C	$2\,CO \rightarrow C + CO_2$	(17)
	$Fe_3C + 4\,CO_2 \rightarrow 3\,FeO + 5\,CO$	(18)
550 °C	$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3\,FeO + CO$	(19)
625 °C	$3FeO + CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$	(20)
760 °C	$Fe_3C \rightarrow 3\,\gamma Fe + C$	(21)

Až do 360 °C se fázové složení systému téměř nemění. Nad touto teplotou se začíná objevovat převážně Fe_3C (rovnice 14) s minoritním zastoupením Fe_3O_4, které vzniklo díky vývoji CO_2 v blízkosti α-Fe a následné oxidaci (rovnice 15). Při překročení hranice 500 °C dochází k disproporcionaci CO na C a CO_2 (Boudouardova reakce, rovnice 16) a k transformaci Fe_3C na FeO (rovnice 17). Protože Fe_3C slouží jako katalyzátor pro růst uhlíkových nanovláken při teplotách pod 600 °C[162], Boudouardova reakce probíhala na povrchu Fe_3C a vyvíjený CO_2 oxidoval přítomný Fe_3C na FeO. Nad 550 °C je FeO tvořen také redukcí Fe_3O_4 (rovnice 18). Nad 625 °C dochází ke kontinuální produkci C a jeho navyšování ve fázovém zastoupení vznikajícího kompozitu. Nedochází ale k rovnoměrnému pokrytí povrchu a stabilizaci zbývajícího FeO (vznikají např. nanotrubičky), a proto postupně dochází k redukci veškerého přítomného FeO pomocí CO na Fe_3C (až do 800 °C, rovnice 19). Od 750 °C se Fe_3C stává nestabilní a pomalu se rozkládá na Fe a C - za takto vysoké teploty už ale nevzniká α-Fe, ale γ-Fe (rovnice 20). Zdánlivý úbytek množství železo obsahujících fází byl způsoben nárůstem celkové hmoty kompozitu o uhlík.

Na základě výše uvedených výsledků byly navrženy čtyři isotermické experimenty s čistým nZVI jako prekurzorem. Cílem bylo vytvořit na vzduchu stabilní materiál s co nejvyšším obsahem reaktivních nanočástic Fe^0. Protože je nZVI reaktivnější než NANOFER STAR, byly testované teploty isotermického žíhání poníženy. Experimenty byly prováděny při 300, 450, 550 a 560 °C a výsledky fázového složení jsou shrnuty v Tabulce 3.3.2.

Tabulka 3.3.2: Fázové zastoupení nZVI-C kompozitů žíhaných v CO při různých teplotách.

Označení	Fázové zastoupení [hm. %]					
	α-Fe	Fe_3C	FeO	Fe_3O_4	C	γ-Fe
nZVI-C_300	3	20	15	33	29	---
nZVI-C_450	5	37	5	---	53	---
nZVI-C_550	6	30	26	---	38	---
nZVI-C_560	12	11	19	---	58	---
nZVI-C	37	13	0	---	46	4

Se zvyšující se teplotou isotermického žíhání došlo k nárůstu obsahu α-Fe, což bylo zcela v protikladu k výsledkům z in-situ měření. Vysvětlení bylo v metodě chlazení - po isotermickém žíhání byla totiž CO atmosféra nahrazena inertní N_2 atmosférou a chlazení probíhalo již pod N_2. Při absenci CO za zvýšené teploty dochází ke karbotermální redukci oxidů železa za vzniku α-Fe. Tento jev byl žádoucí, a proto byl navržen finální experiment, kdy po isotermickém žíhání při 560 °C v CO atmosféře byl přidán krok isotermického žíhání při 650 °C v N_2 atmosféře a následné samovolné ochlazení. Výsledkem byl kompozitní materiál s označením nZVI-C obsahující 41 % Fe^0 (37 % α-Fe a 4 % γ-Fe).

Isotermické experimenty odpovídaly průběhu žíhání NANOFER STARu v CO, jak dokazuje množství Fe_3C v jednotlivých kompozitech. Fázové zastoupení Fe_3C během dynamického ohřevu NANOFER STARu lze popsat konkávním průběhem s počátkem při cca 400 °C, maximem při 500 °C a lokálním minimem kolem 650 °C. Stejný trend lze pozorovat i v případě isotermních experimentů při teplotách o 50 - 100 °C nižších. Na začátku je 20 % Fe_3C v kompozitu nZVI-C_300, které dosáhne maxima v kompozitu nZVI-C_450 (37 %) a následně klesá na 30 % u nZVI-C_550 a 11 % u nZVI-C_560.

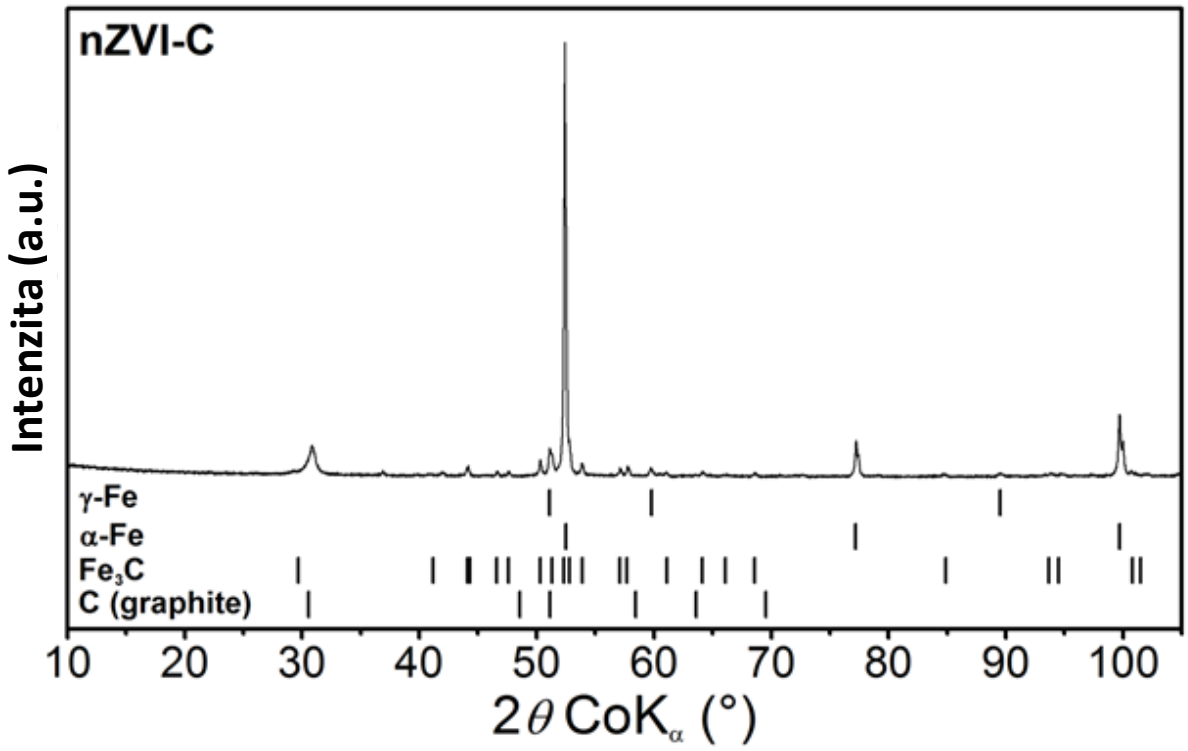
nZVI-C kompozit, připravený dodatečným žíháním v atmosféře dusíku, byl na vzduchu stabilní a měl výrazně vyšší obsah Fe^0 než ostatní kompozity. Kompozit byl důkladně charakterizován a otestován k odbourání polutantů běžně se vyskytujících v životním prostředí.

3.3.3.1 Charakterizace nZVI-C kompozitu z pohledu fázového složení

V difrakčním záznamu nZVI-C měřeného za pokojové teploty byly identifikovány 4 krystalické fáze - α-Fe, γ-Fe, Fe_3C a grafit (Obrázek 3.3.2). Kvantitativní zastoupení jednotlivých fází spolu s velikostí středních koherentních domén byly odvozeny podle Rietveldovy analýzy (Tabulka 3.3.3). Kovové železo bylo přítomno ve dvou formách: majoritní α-Fe (37 %) krystalující v kubické struktuře s mřížkovým parametrem a = 0,2867 nm a minoritní γ-Fe (4 %, také známo jako austenit). Austenit je v podstatě kovové železo obsahující malé množství uhlíku, které krystalizuje v kubické struktuře s mřížkovým parametrem a = 0,3594 nm. Zbývající látky měly zastoupení 13 % (Fe_3C), resp. 46 % (C).

Tabulka 3.3.3: Parametry odvozené z difrakčního záznamu nZVI-C pomocí Rietveldovy analýzy.

Krystalická fáze	Fázové zastoupení (hm. %)	Velikost koherentních domén (nm)
α-Fe	37	128
γ-Fe	4	49
Fe_3C	13	94
C (grafit)	46	15

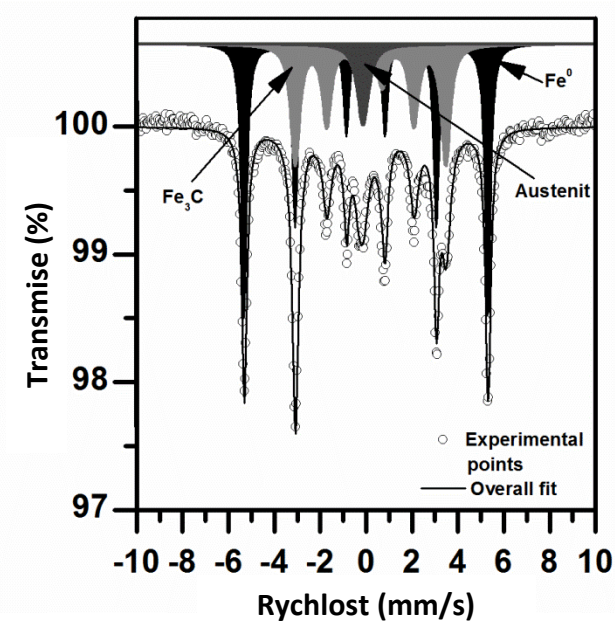


Obrázek 3.3.2: Difrakční záznam nZVI-C měřený za pokojové teploty s interpretací difrakčních čar.

^{57}Fe Mössbauerovo spektrum kompozitu nZVI-C (Obrázek 3.3.3) měřené za pokojové teploty ukázalo dva magneticky rozštěpené sextety korespondující s dobře krystalickými fázemi a jeden paramagnetický komponent. Hyperjemné parametry získané po vyhodnocení spektra (založeného na metodě nejmenších čtverců) jsou shrnuty v tabulce 3.3.4.

Tabulka 3.3.4: Mössbauerovy hyperjemné parametry kde δ označuje isomerní posun, ΔE_Q kvadrupolové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole, Γ spektrální šířku čar (odvozené z šířky píku při polovičním maximu), RA relativní plocha subspektra vyjadřující atomová % Fe a w_i relativní hmotnostní zastoupení.

Vzorek	***T*(K)**		**δ ± 0,02(mm/s)**	**ΔE_Q ± 0,02(mm/s)**	**B_{hf} ± 0,3(T)**	**Γ ± 0,02(mm/s)**	**RA ± 2%**	**w_i (hm. %)**
nZVI-C	300	bcc-Fe	0,00	0,01	33,03	0,28	53,7	52,3
		Fe_3C	0,20	0,01	20,40	0,45	38,0	39,6
		fcc-Fe	-0,12	---	---	0,58	8,3	8,1



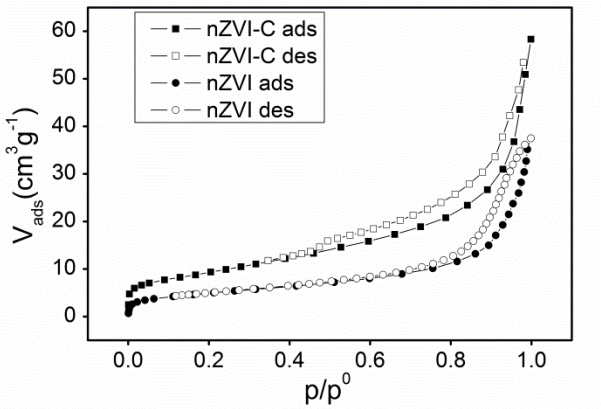
Obrázek 3.3.3: Mössbauerovo spektrum nZVI-C kompozitu při pokojové teplotě v nulovém magnetickém poli.

Sextet s nejvyšším hyperjemným magnetickým polem 33 T odpovídá α-Fe a druhý sextet s hyperjemným magnetickým polem koresponduje s Fe_3C[163,164]. Druhý sextet by teoreticky mohl patřit také termodynamicky méně stabilním karbidům jako např. Fe_5C_2 a Fe_7C_3 s hodnotami hyperjemného magnetického pole mezi 11 a 23 T[164–166]. To by se ovšem projevilo rozšířením spektrálních čar díky překryvu signálů jednotlivých karbidů[167]. V případě nZVI-C Mössbauerovo spektrum ale ukázalo úzké píky odpovídající dobře krystalickému, téměř stechiometrickému Fe_3C.

Kromě sextetů byl ve střední části spektra přítomen jeden singlet s izomerním posunem -0,12 mm/s, který odpovídá austenitu[163]. Výsledky z Mössbauerovy spektroskopie se shodují s výsledky z XRD.

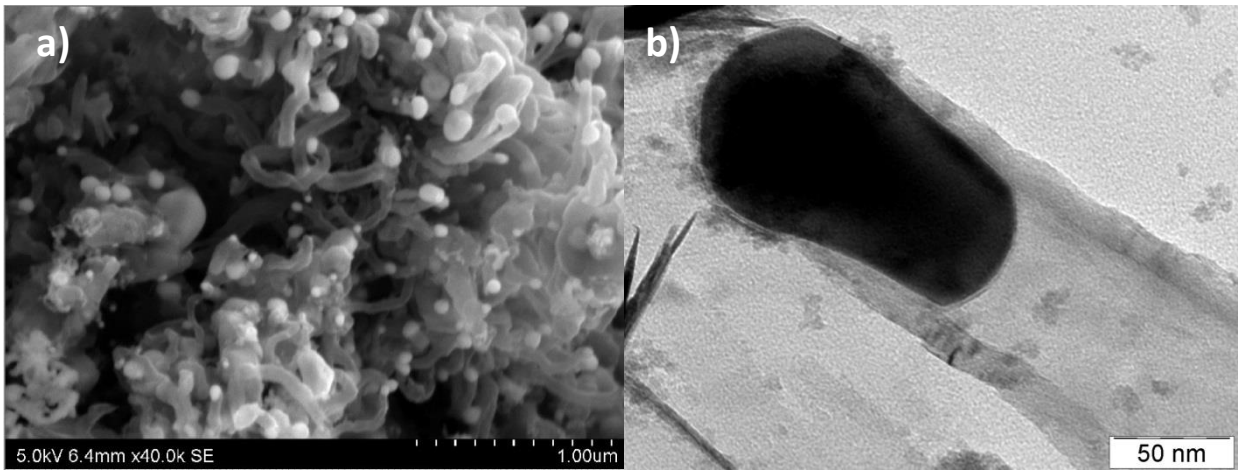
3.3.3.2 Charakterizace nZVI-C kompozitu z pohledu morfologie

Specifická plocha povrchu (33 m^2/g) a objem pórů (0,059 cm^3/g) nZVI-C kompozitu byly odvozeny z N_2 adsorpční-desorpční isotermy (Obrázek 3.3.4). Tyto hodnoty jsou téměř dvojnásobné oproti nestabilizovaným nZVI částicím (18 m^2/g a 0,035 cm^3/g).



Obr. 3.3.4: N_2 adsorpční-desorpční isoterma nZVI a nZVI-C kompozitu.

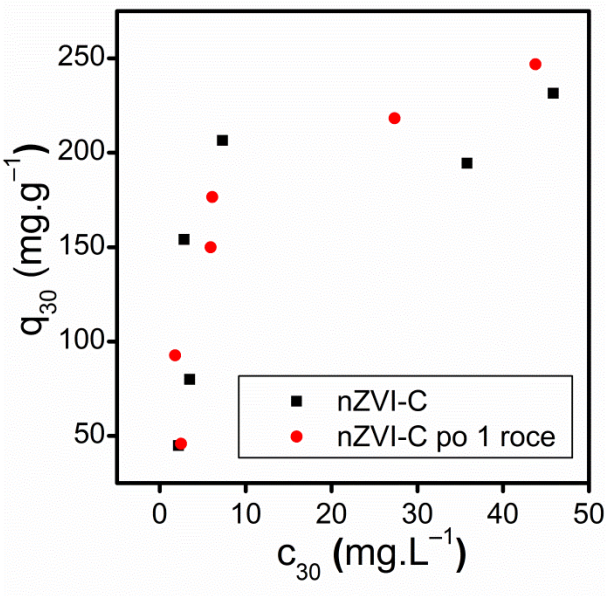
Snímky ze skenovacího (Obr. 3.3.5a) a transmisního elektronového mikroskopu (Obr. 3.2.5b) odhalily přítomnost uhlíkových nanovláken (carbon nanofibers; CNF) v kompozitním materiálu nZVI-C. Hrot nanovlánka je tvořen železem, případně Fe_3C, což ukazuje na "tip-growth" mechanismus tvorby těchto nanostruktur[162].



Obr. 3.3.5: Snímky nZVI-C ze skenovacího (a) a transmisního elektronového mikroskopu (b).

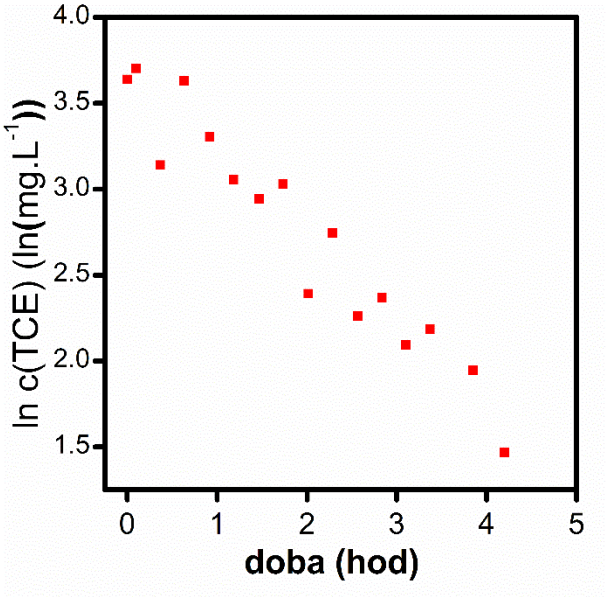
3.3.3.3 Reaktivita nZVI-C kompozitu

Degradační schopnosti kompozitu nZVI-C byly otestovány pomocí vsádkových experimentů postupně na dvou modelových polutantech: Cu^{2+} iontech a trichlorethenu. Nejvyšší hodnoty byly dosaženy při odbourávání Cu^{2+} iontů, kdy odbourávací kapacita byla 250 mg Cu^{2+} iontů na gram materiálu (Obrázek 3.3.6 - černé čtverce). Stejné výsledky byly dosaženy po jednom roce skladování v uzavřené nádobě (Obr. 3.3.6 - červené kruhy). Zachování vysoké reaktivity bylo způsobeno dokonalou stabilizací nZVI částic v uhlíkové matrici a je velmi důležitým faktorem podporující budoucí použitelnost tohoto kompozitu. Dosažené výsledky jsou srovnatelné s použitím nestabilizovaných nZVI částic[168].



Obrázek 3.3.6: Závislost odbouraného množství Cu^{2+} pomocí nZVI-C na zbytkové koncentraci polutantu po 30 minutovém experimentu.

Druhým modelovým polutantem byl TCE, jehož odstraňování pomocí nZVI ve vsádkových experimentech nejčastěji probíhá podle reakce pseudo-prvního řádu[31,169], jak tomu bylo i v tomto případě (Obrázek 3.3.7). Povrchově normalizovaná rychlostní konstanta k_{SA} (viz rovnice 6 – 8, kapitola 2.1.2.1) odbourávání TCE pomocí nZVI-C byla spočítána na (33.26 ± 3.47) × 10^{-3} L·h^{-1}·m^{-2} (R^2 = 0.93).



Obrázek 3.3.7: Rozklad TCE ve vodném prostředí pomocí nZVI-C kompozitu zobrazen jako logaritmická závislost TCE koncentrace na času.

3.3.4 Závěr

Byla popsána interakce stabilizovaných i nestabilizovaných nZVI částic s CO atmosférou za zvýšené teploty, která vede k tvorbě nZVI-C kompozitů. Jejich finální složení lze ovlivňovat teplotou žíhání (kde probíhá převážně tvorba Fe_3C spolu s oxidy železa), ale také změnou atmosféry. Při nahrazení CO za inertní N_2 atmosféru za zvýšené teploty dojde k posunu rovnováhy ve prospěch karbotermální redukce a uvolňování oxidu uhelnatého, což v důsledku zvyšuje obsah reaktivního Fe^0 v kompozitu. Po optimalizaci procesu byl připraven finální kompozit s označením nZVI-C, který byl otestován na odbourání běžně se vyskytujících polutantů - Cu^{2+} iontů a trichloroethylenu. Maximální kapacita nZVI-C vzhledem k odbourání Cu^{2+} byla 250 mg/g, což je hodnota srovnatelná se samotným pyroforickým železem. Stejné účinnosti odbourání Cu^{2+} iontů bylo dosaženo také po roce skladování nZVI-C kompozitu. Degradace TCE probíhala standardním způsobem (reakce pseudo-prvního řádu) a byla vypočítána její rychlostní konstanta normalizovaná na specifickou plochu povrchu $(33.26 \pm 3.47) \times 10^{-3}$ L· h^{-1}·m^{-2}.

Následující přehled uvádí publikace na základě výsledků z této podkapitoly:

Filip J, Kašlík J, Medřík I, **Slovák P**, Zbořil R: Technologie výroby nanočástic elementárního železa (nZVI) v porézní uhlíkové matrici pro reduktivně-sorpční technologie; *Ověřená technologie 2014*

3.4 nZVI částice modifikované vysokomolekulárními látkami

Využití nZVI částic bez další modifikace nebo předúpravy před jejich aplikací je v dnešní době v podstatě již historie. Velmi studovaným odvětvím se proto logicky stává studium modifikace nZVI různými, často organickými látkami, které mají za cíl eliminovat nevýhody samotných nZVI částic, kam patří především jejich vysoká tendence k agregaci, což v důsledku nejen snižuje jejich reaktivitu, ale také zhoršuje jejich migrační vlastnosti. Tomuto tématu proto byla věnována značná pozornost.

3.4.1 Cíle

V této části práce se bude diskutovat o vlivu různých organických a polymerních látek na vlastnosti kompozitního materiálu tvořeného nZVI částicemi obalenými kombinovanou anorganicko-organickou slupkou. Cíl přípravy takových kombinovaných materiálů byl jednoduchý – vylepšit, a zároveň nezhoršit vlastnosti vstupujícího nZVI materiálu. Především se jednalo o potlačení agregace nZVI částic během jejich modifikace, snížení rychlosti oxidace modifikovaných částic v roztoku a zachování reaktivity vstupujících nZVI částic.

3.4.2 Experimentální část

V tabulce 3.4.1 jsou uvedeny používané koncentrace jednotlivých modifikátorů. Jedná se o látky lišící se například funkčními skupinami nebo nábojem, který budou vykazovat nZVI částice s daným

modifikátorem na jejich povrchu. Zatímco nZVI s polyethyleniminem budou vykazovat kladný náboj, karboxymethylcelulóza podpoří negativní náboj samotných nZVI částic do zápornějších hodnot.

Tabulka 3.4.1: Přehled koncentrací použitých modifikátorů

Název modifikátoru (zkratka)	Rozsah hmotnostních koncentrací [%]
Polyethylenimin (PEI)	0,01 – 1
Polystyrensulfonát sodný (PSS)	0,001 – 1
Sodná sůl karboxymethylcelulózy (CMC)	0,1 – 0,5
Poly(akrylová-ko-maleinová) kyselina (PAM)	0,01 – 1
Soli vyšších mastných kyselin (neodorizovaná mýdla, NM)	0,01 – 1
Axilát (Ax)	3
Polyethylenglykol	0,01 – 1
Superneu	0,01 – 1
Kyselina citronová	0,01 – 1

3.4.2.1 Dispergátory, sedimentační testy

Příprava homogenní suspenze nZVI částic v roztoku je samozřejmě závislá na použití dispergačního přístroje. K dispergaci byly testovány následující přístroje: Homogenizátor IKA ULTRA-Turrax basic T25 (s rotorem S25N - /01.684626), Lázeň ultrazvuková DT 255, Poloprovozní laboratorní dispergátor a Stolní mixér ETA Ergo.

Pokud není zmíněno jinak, dispergační program probíhal následovně: 5 g nZVI částic (případně NANOFER STARu) bylo dispergováno ve 20 ml vodného roztoku organického modifikátoru o koncentraci 0,01 až 3 hmotnostní procenta. Dispergace probíhala 1 minutu rychlostí 11000 otáček za minutu, poté byl dispergátor 1 minutu vypnutý, a nakonec byl vzorek dispergován opět 1 minutu rychlostí 11000 otáček za minutu.

Sedimentační testy probíhaly následovně: cca 20 ml dispergované suspenze bylo přelito do odměrného válce, kde byla suspenze ponechána po dobu 20 minut a vizuálně byl pozorován pokles sloupce ve válci.

3.4.2.2 Dlouhodobé stabilitní testy

Stabilita nZVI částic modifikovaných vybranými vysokomolekulárními látkami byla studována pomocí Rentgenové práškové difrakce (XRD) po dobu 864 hodin. nZVI částice byly pomocí homogenizátoru IKA Ultra-Turrax dispergovány v roztoku organického modifikátoru o známé koncentraci a poté byly umístěny na třepačku s rychlostí 30 ot/min. V určitých časových intervalech byly odebírány vzorky, které byly vakuově vysušeny a analyzovány pomocí XRD.

3.4.2.3 Testování reaktivity

Experimenty studující odbourávání Cr^{6+} iontů z vodného roztoku probíhaly podle následujícího postupu: k 99,68 ml roztoku Cr^{6+} o koncentraci 6 mg/l a pH = 3 (resp. pH = 5) bylo přidáno 0,320 ml disperze modifikovaných nanočástic o hmotnostní koncentraci 20 % (tzn. 80 mg nanočástic). Vzorek byl míchán na třepačce a po určitém časovém intervalu byl po magnetické separaci modifikovaných nanočástic odebrána část vzorku, ve které byla po vytvoření komplexu s difenylkarbazidem spektrometricky stanovena absorbance při 542 nm a pomocí kalibrační křivky byla stanovena koncentrace Cr^{6+} a vyhodnocena účinnost odstranění.

Experimenty studující odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku probíhaly podle následujícího postupu: k 49,6 ml roztoku (pH = 7,1) o koncentraci měďnatých iontů 100 $mg \cdot L^{-1}$ bylo přidáno 400 µl disperze modifikovaných nanočástic o hmotnostní koncentraci nanočástic 20% (tzn. 100 mg nanočástic). Po 30 minutách byla po magnetické separaci modifikovaných nanočástic stanovena koncentrace Cu^{2+} v roztoku a byla vyhodnocena účinnost odstranění. Stanovení Cu^{2+} probíhalo pomocí UV-vis spektroskopie, jak je popsáno na začátku kapitoly 3.

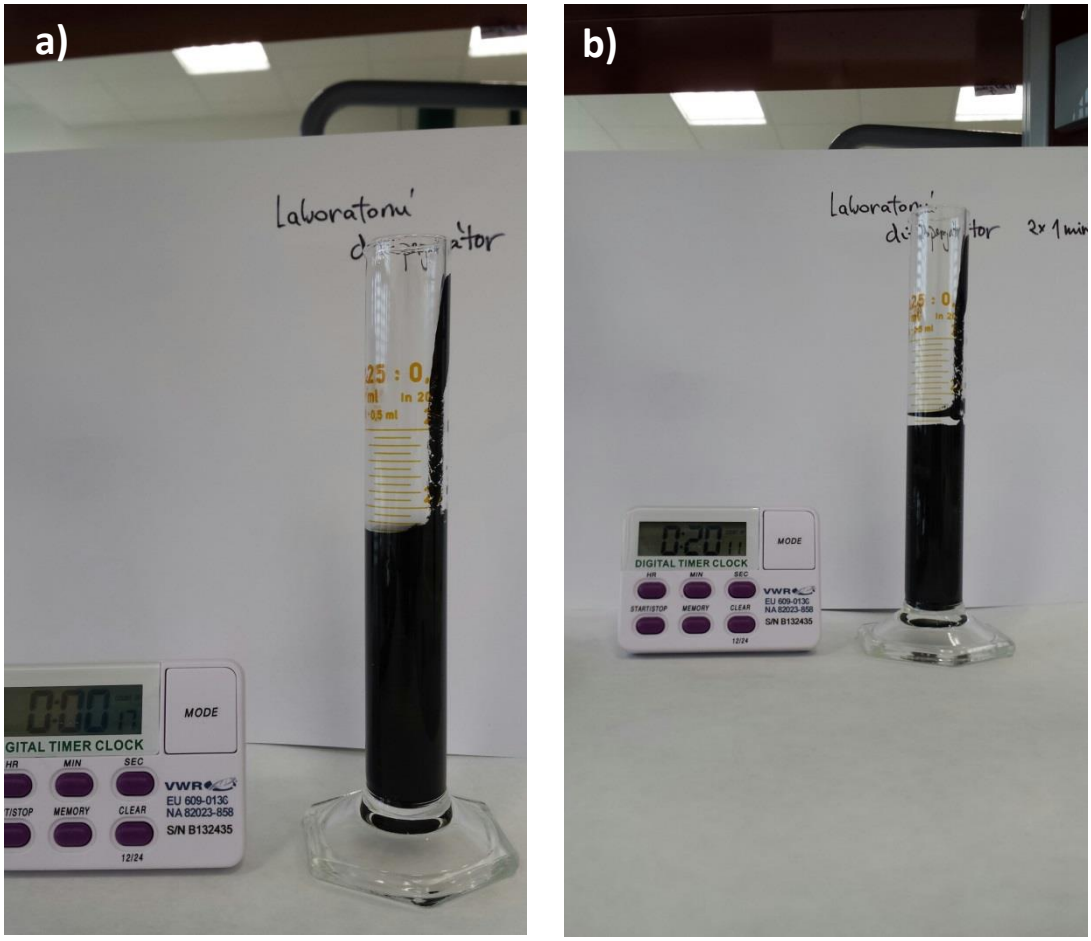
3.4.3 Výsledky a diskuse

3.4.3.1 Stabilita suspenze v závislosti na použitém dispergátoru

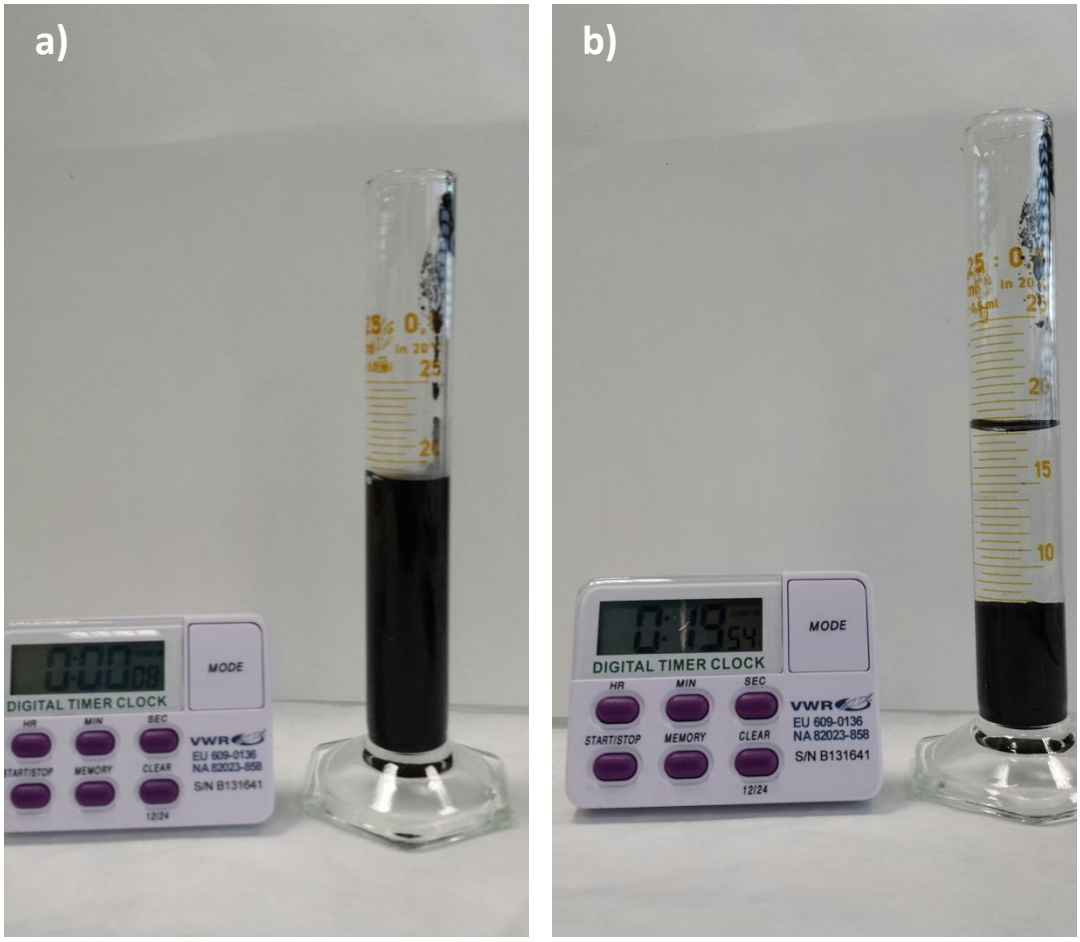
Dostupná dispergační zařízení byla otestována na modelovém příkladu, kdy bylo dispergováno 5 g stabilizovaných nZVI částic (Nanofer STAR) v 20 ml 0,1 % roztoku PEI standardním dispergačním programem (1 min dispergace, 1 min pauza, 1 min dispergace). U výsledných suspenzí byla změřena velikost částic metodou dynamického rozptylu světla a výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.4.2. Dalším důležitým údajem je rychlost sedimentace, která byla vizuálně pozorována na poklesu sloupce v odměrném válci (Obrázky 3.4.1 a 3.4.2).

Tabulka 3.4.2: Přehled zařízení použitých k dispergaci Nanofer STARu spolu s výsledky z modelového příkladu dispergace v 0,1% polyethyleniminu.

Dispergační přístroj	Modifikátor	Velikost nanočástic [nm]
IKA ULTRA-Turrax	0,1% PEI	66,9
Ultrazvuk	0,1% PEI	1208
Poloprovozní dispergátor	0,1% PEI	982
Mixér	0,1% PEI	1122



Obrázek 3.4.1: Rychlost sedimentace ve válci po dispergaci homogenizátorem IKA ULTRA-Turrax v čase 0 minut (a) a 20 minut (b). Příklad dobré dispergace.



Obrázek 3.4.2: Rychlost sedimentace ve válci po dispergaci ultrazvukem v čase 0 minut (a) a 20 minut (b). Příklad špatné dispergace.

Na základě výše uvedených výsledků byl jako homogenizátor pro další vzorky vybrán Homogenizátor IKA ULTRA-Turrax basic T25 (s rotorem S25N - /01.684626), pomocí kterého se podařilo vytvořit suspenzi s nejmenšími částicemi (66,9 nm) a zároveň suspenze vykazovala velmi dobrou stabilitu v roztoku i po 20 minutách (viz Obr. 3.4.1b).

3.4.3.2 Vliv použitého modifikátoru na velikost částic dispergovaného systému

Jako výchozí látka byl zvolen NANOFER STAR, který se podařilo modifikovat v homogenizátoru IKA ULTRA-turrax pomocí řady organických či polymerních látek, jejichž přehled spolu s použitými koncentracemi je uveden v tabulce 3.4.1. U každé látky je uveden koncentrační limit, ve kterém byla daná látka testována jako modifikátor. Jednotlivé koncentrace se mohou mírně lišit – tyto koncentrace byly zvoleny na základě zkušeností či technologií používaných v provozním měřítku.

Kritickým parametrem je u těchto kompozitních materiálů velikost částic – k získání tohoto údaje byla použita technika dynamického rozptylu světla (DLS). DLS představuje především rychlou, ale také levnou metodu, která je dostačující pro porovnání jednotlivých kompozitů mezi sebou. Výsledky měření jsou shrnuty v Tabulce 3.4.3 – červeně jsou označeny ty koncentrace látek, které byly shledány jako optimální z pohledu výsledné velikosti částic.

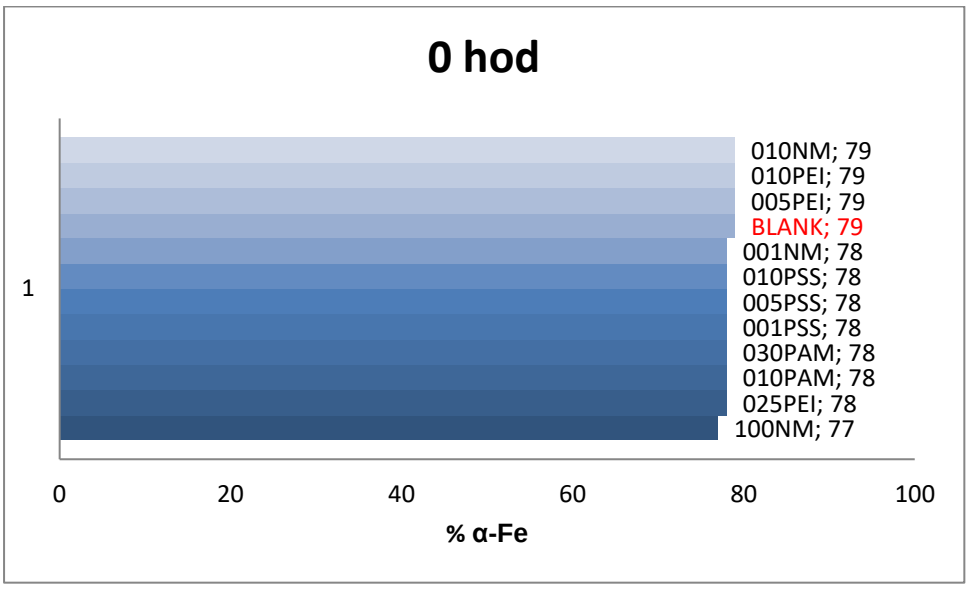
Tabulka 3.4.3: Vliv typu modifikátoru a jeho koncentrace na velikost částic NANOFER STARu po dispergaci.

Modifikátor	Hmotnostní koncentrace modifikátoru [%]	Velikost částic [nm]
žádný	---	120,6
PEI	1	1961
	0,10	66,9
	0,01	262,6
PAM	1	306,8
	0,10	102,9
	0,01	150,3
PEG	1	335,3
	0,10	236,2
	0,01	163,8
PSS	1	155,8
	0,10	129,2
	0,01	103,4
NM	1	122,1
	0,10	85,9
	0,01	129,6
CMC	0,5	96,9
	0,25	85,5
	0,1	128,4
Superneu	1	121,8
	0,10	146,1
	0,01	129,2
Ax	3	387,5

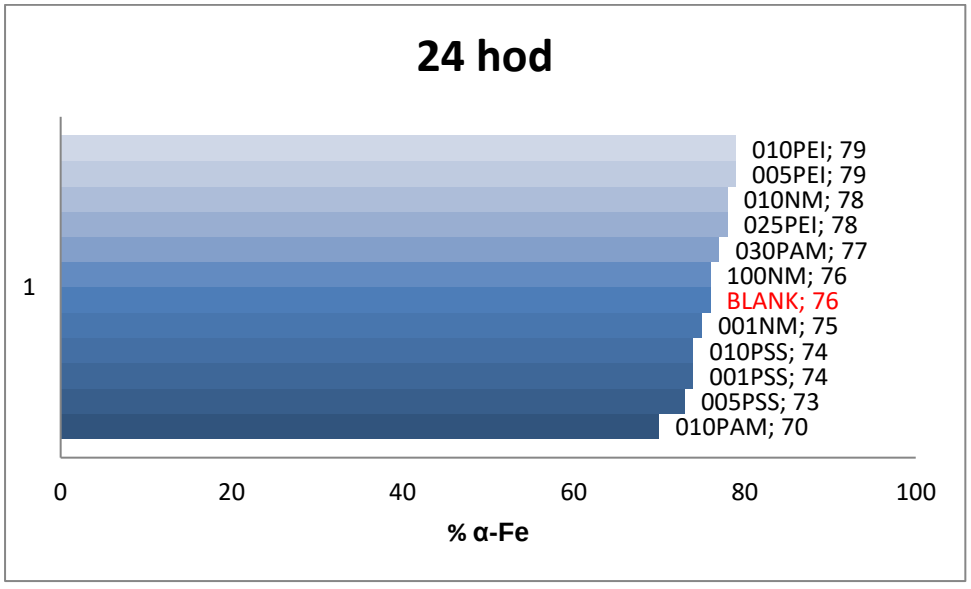
3.4.3.3 Dlouhodobá stabilita

Využití v environmentálních aplikacích bylo hlavním důvodem pro přípravu kompozitních nanomateriálů na bázi nZVI částic obalených organickou či polymerní slupkou. Především se jedná o remediaci zamořených lokalit, převážně pomocí chlorovaných uhlovodíků, které bývají velmi rozlehlé a zamoření může mít i několik zdrojů kontaminace. Důležitým parametrem kompozitního materiálu na vyřešení tohoto zamoření se tedy stává také dlouhodobá stabilita. Je totiž zapotřebí, aby si tento materiál byl schopen zachovat reaktivitu po dobu několika dní, týdnů a někdy i měsíců. Pro testování dlouhodobé stability byly vybrány kompozity NANOFER STARu modifikovaného pomocí NM, PEI,

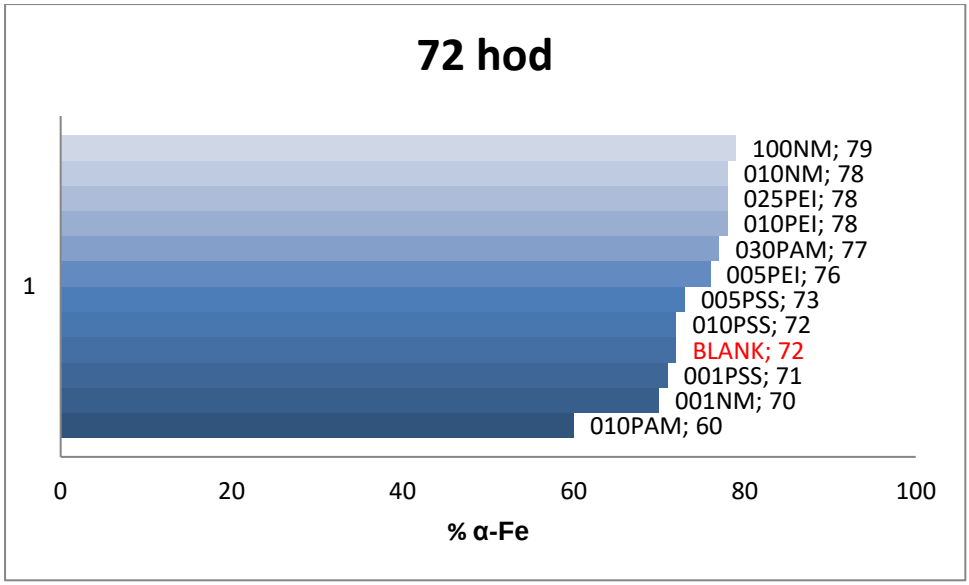
PSS a PAM, tedy materiály, které byly alespoň v jedné koncentraci schopny po dispergaci udržet částice kolem 100 nm anebo nižší. U těchto kompozitů byl pomocí Rentgenové práškové difrakce sledován zůstatek Fe^0 (jakožto reaktivní složky) po jejich dispergaci ve vodném prostředí (viz Obrázky 3.4.3a - 3.4.3g). U CMC byla dlouhodobá stabilita předpokládána z důvodu jejího širokého využití právě v environmentálních aplikacích[170,171]. Jako srovnávací vzorek sloužil NANOFER STAR dispergovaný v deionizované vodě, v následujících grafech označován jako „BLANK“.



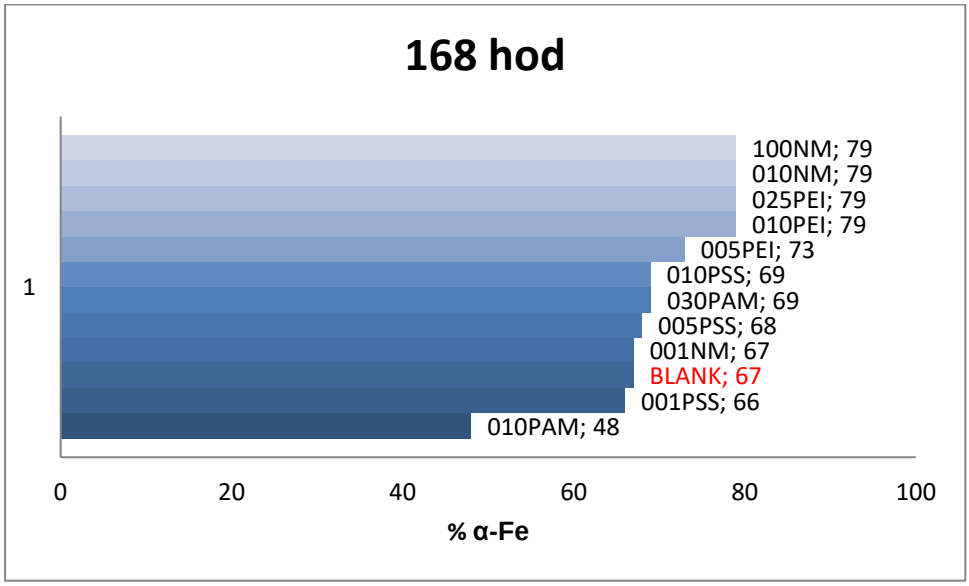
Obr. 3.4.3a: Zastoupení α-Fe v čerstvě dispergovaných vzorcích.



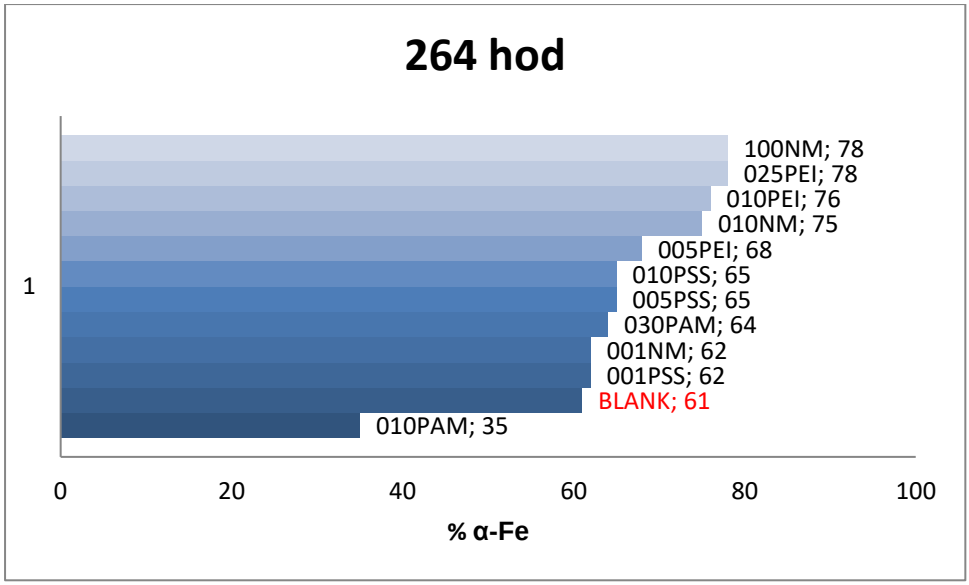
Obr. 3.4.3b: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 24 hodinách třepání.



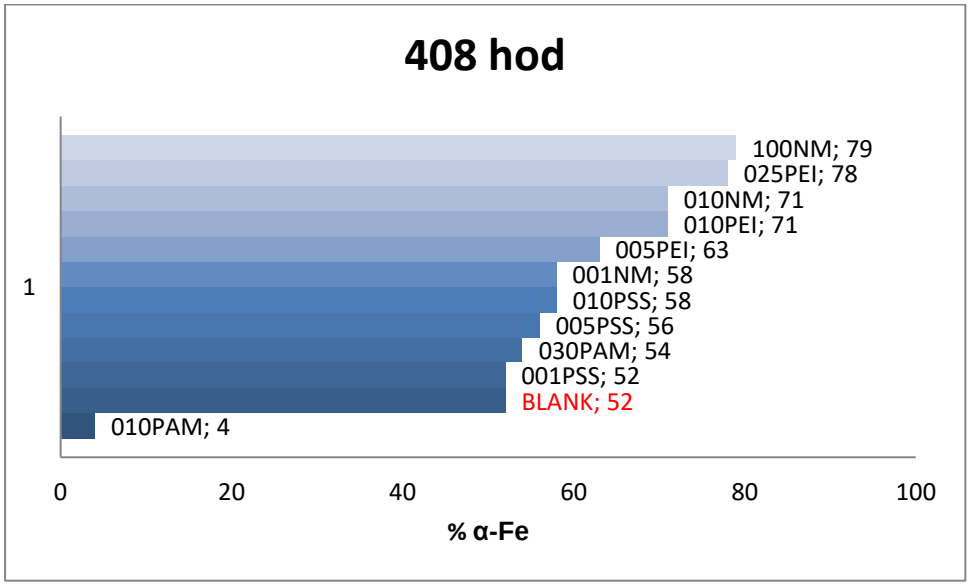
Obr. 3.4.3c: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 72 hodinách třepání.



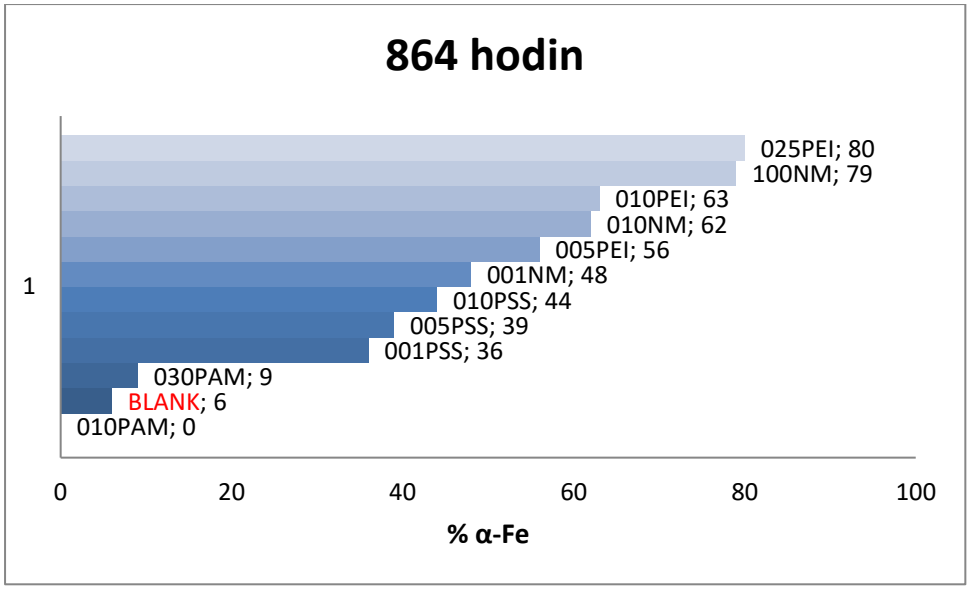
Obr. 3.4.3d: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 168 hodinách třepání.



Obr. 3.4.3e: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 264 hodinách třepání.



Obr. 3.4.3f: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 408 hodinách třepání.



Obr. 3.4.3g: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 864 hodinách třepání.

Na Obr. 3.4.3a - 3.4.3g je shrnuta degradace reaktivní části různých modifikovaných materiálů (α-Fe) ve vodném prostředí. Stabilizující účinek vykazovaly všechny modifikátory kromě kyseliny poly(akrylové-ko-maleinové), ve které při koncentraci 0,1 hm. % byly detekovány pouze 4 % α-Fe již po 408 hodinách. Naproti tomu největší stabilizační účinek vykazoval polyethylenimin a soli vyšších mastných kyselin (NM), hlavně v koncentracích 1 % NM a 0,25 % PEI, kdy nedošlo téměř k žádnému poklesu obsahu α-Fe ani po 864 hodinách v roztoku. Významné stabilizační účinky byly také dosaženy i při nižší koncentraci PEI a NM, a to 0,1 %. Průběh degradace v prostředí PSS se ve všech koncentracích velice podobal roztoku s označením „blank“ (čistá voda), avšak po 864 hodinách byl prokázán jeho stabilizační účinek, kdy koncentrace α-Fe byla v roztocích s PSS zhruba na polovině původní koncentrace (cca 40 %), avšak v blanku zbylo pouze 6 % α-Fe.

3.4.3.4 Reaktivita

Byla studována reaktivita u NANOFER STARu modifikovaného 0,1 % roztokem solí vyšších mastných kyselin (010NM), protože tato koncentrace dokázala dobře stabilizovat kovové jádro proti oxidaci a oproti 1,0 % koncentraci nedochází k tak velkému pěnění během dispergace (což by u vyšších množství byl těžko řešitelný problém). Tato koncentrace modifikátoru byla také zvolena jako optimální při experimentech studujících výslednou velikost částic. Pro porovnání byla reaktivita studována i na částicích NANOFER STARu stabilizovaných 0,25 % CMC (025CMC), což je ověřený stabilizátor nZVI částic, u kterého tato koncentrace poskytuje nejpříznivější velikost nZVI částic. Jako modelové polutanty byly zvoleny Cr^{6+} a Cu^{2+} ionty ve vodném roztoku. Šestimocný chrom je vysoce toxický již ve velmi malých koncentracích a výsledky jeho odbourávání jsou shrnuty v tabulce 3.4.4.

Tabulka 3.4.4: Výsledky odstraňování Cr^{6+} a Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí modifikovaných a nemodifikovaných nZVI částic STAR.

Popis parametrů	blank	010NM	025CMC
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 0 min (mg/l), pH = 3	6,00	6,00	6,00
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 30 min (mg/l), pH = 3	0,00	0,00	0,00
Účinnost odstranění v čase t = 30 min (%), pH = 3	**100**	**100**	**100**
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 0 min (mg/l), pH = 5	6,00	6,00	6,00
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 300 min (mg/l), pH = 5	0,95	1,19	1,33
Účinnost odstranění v čase t = 300 min (%), pH = 5	**84,2**	**80,2**	**77,8**
Koncentrace Cu^{2+} v čase t = 0 min (mg/l)	82,0	80,8	82,6
Koncentrace Cu^{2+} v čase t = 30 min (mg/l)	1,6	4,4	2,2
Účinnost odstranění v čase t = 30 min (%)	**98,0**	**94,5**	**97,3**

Při pH = 3 dochází jak u nemodifikovaného, tak u modifikovaného NANOFER STARu pomocí karboxymethylcelulózy (0,25 hm. %) anebo solí vyšších mastných kyselin (0,1 hm. %) ke kompletnímu odstranění přítomných Cr^{6+} iontů z roztoku již během 30 minut. Při zvýšení pH na 5 dochází po 300 minutách k odstranění zhruba 80% Cr^{6+} iontů z roztoku jak u modifikovaných vzorků, tak u částic bez modifikace. Téměř 95% či více přítomných Cu^{2+} iontů se podařilo odstranit u všech testovaných vzorků. Nejúčinnější byl samotný NANOFER STAR, kde se účinnost odstranění dostala až k 98%. U 010NM a 025CMC byla efektivita o pár procent nižší, konkrétně 94,5% pro 010NM a 97,3% pro 025CMC. Tyto výsledky ukazují, že po modifikaci nedochází k výraznému snížení reaktivity nZVI částic, což by v důsledku mohlo omezovat jejich použitelnost.

3.4.4 Závěr

Dispergací NANOFER STARu ve vhodné vysokomolekulární organické látce se podařilo připravit nanočástice elementárního železa s kombinovanou anorganicko-organickou slupkou. Tyto nanočástice s kombinovanou slupkou vykazují vylepšenou dlouhodobou stabilitu jádra tvořeného Fe^0, kdy již při použití nízkých koncentrací organické látky (např. 0,1 % neodorizovaného mýdla) se oddálí oxidace o stovky hodin. Zachování reaktivity po modifikaci bylo podloženo experimenty s modelovými polutanty Cr^{6+} a Cu^{2+}. Nanočástice NANOFER STARu modifikované pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin a 0,25% karboxymethylcelulózy vykazovaly stejnou účinnost jako nemodifikovaný NANOFER STAR při odstraňování Cr^{6+} pro pH = 3, a to kompletní odstranění během 30 minut. Při odstraňování Cu^{2+} iontů z roztoku vykazovaly nanočástice samotného NANOFER STARu 98,0 % odstranění během jedné hodiny. Za stejných podmínek nanočástice NANOFER STARu modifikované

pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin vykazovaly 94,5 % odstranění, pomocí 0,25% karboxycelulózy 97,3 % odstranění. Vzhledem k významnému přesahu tohoto výzkumu do aplikační sféry vzniklo ve spolupráci s průmyslovými partnery několik výstupů z kategorie duševního vlastnictví.

Následující přehled uvádí publikace na základě výsledků z této podkapitoly:

Slovák P, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou, způsob jejich přípravy a jejich použití. Česká republika. *Patentový spis CZ 306844. 28.6.2017*

Slovák P, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou. Česká republika. *Užitný vzor CZ 29862 U1. 11.10.2016*

Slovák P, Marková Z, Filip J, Soukupová J, Zbořil R: Technologie výroby nanočástic elementárního železa (nZVI) s kombinovanou anorganicko-organickou slupkou; *Ověřená technologie 2013*

3.5 Aplikace modifikovaných nZVI částic na reálné lokalitě

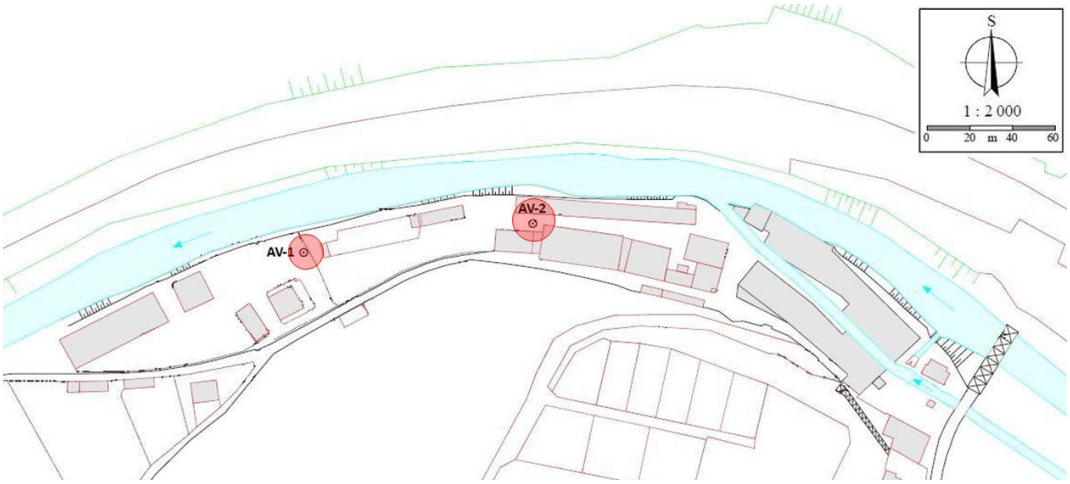
Protože byla technologie přípravy modifikovaných nZVI částic úspěšně převedena z laboratorního do poloprovozního měřítka, byla ve spolupráci se sanační firmou GEOtest, a.s. a výrobní firmou NANO IRON, s.r.o. v rámci projektu NANOREM realizována aplikace nZVI částic a jejich modifikovaného kompozitu (pomocí 0,1 % NM) na zamořeném průmyslovém areálu v České republice

3.5.1 Cíle

Jednoznačným cílem následující podkapitoly bylo aplikovat výsledky získané v „optimálních podmínkách“ laboratoře na reálné zamořené lokalitě a sepsat nově nabyté zkušenosti.

3.5.2 Popis lokality

Ve dvou oblastech průmyslového areálu byla nalezena stará ekologická zátěž v podobě kontaminace horninového prostředí a podzemní vody chlorovanými etheny (CE). Zdroj kontaminace pocházel z minulosti, kdy se v areálu pracovalo s odmašťovadly, což byly přípravky na bázi tetrachlorethenu (neboli perchlorethenu; PCE). Zamořené oblasti areálu byly lokalizovány v částech, kde se původně nacházely sklad s odmašťujícími přípravky a samotná odmašťovna. Pravděpodobně se kontaminanty do půdy dostávaly kvůli neopatrné manipulaci s přípravky. Kromě hlavního kontaminantu PCE byly v zamořených oblastech detekovány také trichlorethen (TCE), dichlorethen (DCE) a vinylchlorid (VC), což jsou látky vznikající jako degradační produkty PCE. Aplikace nZVI proběhla do dvou vrtů situovaných v ohniscích kontaminovaných oblastí, kde byly naměřeny nejvyšší koncentrace PCE: vrt AV-1 (oblast bývalého skladu) a vrt AV-2 (oblast bývalé odmašťovny), viz. obrázek 3.5.1.



Obr. 3.5.1: Orientační mapa průmyslového areálu s přibližně vyznačenými ohnisky kontaminace a s aplikačními vrty AV-1 a AV-2 (zdroj: GEOtest, a.s.).

3.5.3 Průběh sanačních aktivit

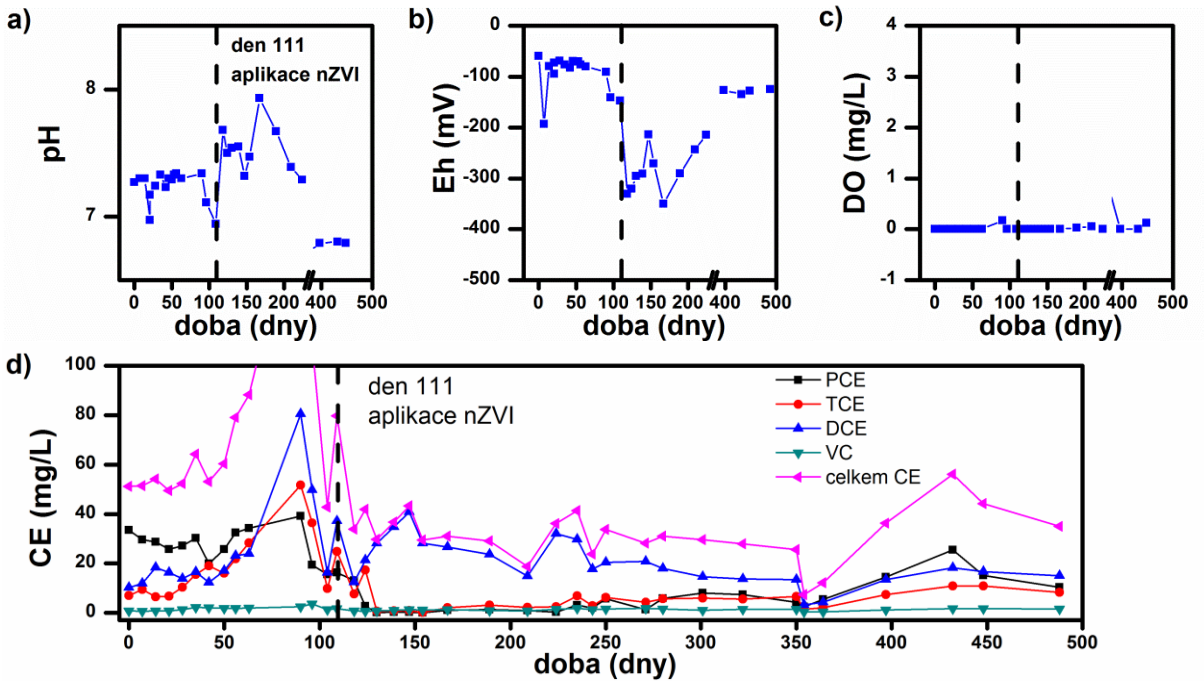
Sanace areálu probíhala ve dvou etapách: 31.07.2013 proběhl zásak 10 kg stabilních nZVI částic (NANOFER STAR) převedených do cca 50 kg vodné suspenze do vrtu AV-1. Suspenzi dodala firma NANO IRON, s.r.o. spolu se speciálním dávkovacím zařízením, které zajišťovalo koncentraci nZVI ve vodné suspenzi aplikované do vrtu 2 g/l. Ředící voda byla přiváděna benzinovým čerpadlem z vrtu mimo kontaminovanou oblast. Kvůli vysokému obsahu rozpuštěného kyslíku byla tato voda ještě přeháněna přes železné piliny, takže koncentrace rozpuštěného kyslíku v přiváděné vodě klesla na cca 0,5 mg/l. Pokud by se množství kyslíku nesnižovalo, nZVI částice by reagovaly již s přiváděnou vodou a část jejich redukčního potenciálu by byla ztracena. Průtok vodné suspenze nZVI byl zvolen maximální, tj. kolem 20 $L \cdot min^{-1}$, takže celý zásak trval kolem 4 hodin. Během zásaku se nevyskytly žádné problémy – hladina vody z čerpaného vrtu klesla pouze o 30 – 40 cm a hladina ve vrtu AV-1 stoupla po zásaku o cca 20 cm.

10.12.2013 pak proběhl zásak 10 kg stabilizovaných nZVI částic (NANOFER STAR) modifikovaných surfaktantem na bázi sodných solí vyšších mastných kyselin a převedených do cca 50 kg vodné suspenze do vrtu AV-2. Suspenzi dodala firma NANO IRON, s.r.o. Naředění suspenze na výslednou koncentraci nZVI kolem 2,5 g/L probíhalo v 1000 L kontejneru, do kterého bylo načerpáno 1000 L vody z řeky (vzdálené asi 15 m) a přidáno 12,5 kg modifikované nZVI suspenze (odpovídající dávce 2,5 kg nZVI). Za stálého míchání pomocí ponorného čerpadla a hadicové smyčky byla zředěná suspenze gravitačně dávkována do vrtu AV-2. Přibližné vsáknutí jedné 1000 L dávky bylo kolem 45 minut, celkem byly vsáknuty 4 dávky. Aplikační vrt bez problémů pojmul všechny čtyři dávky naředěné nZVI suspenze (cca 4000 L), na konci zásaku byl zaznamenán nárůst hladiny o cca 5 cm.

Obr. 3.5.2: Aplikační práce (zdroj GEOtest, a.s.).

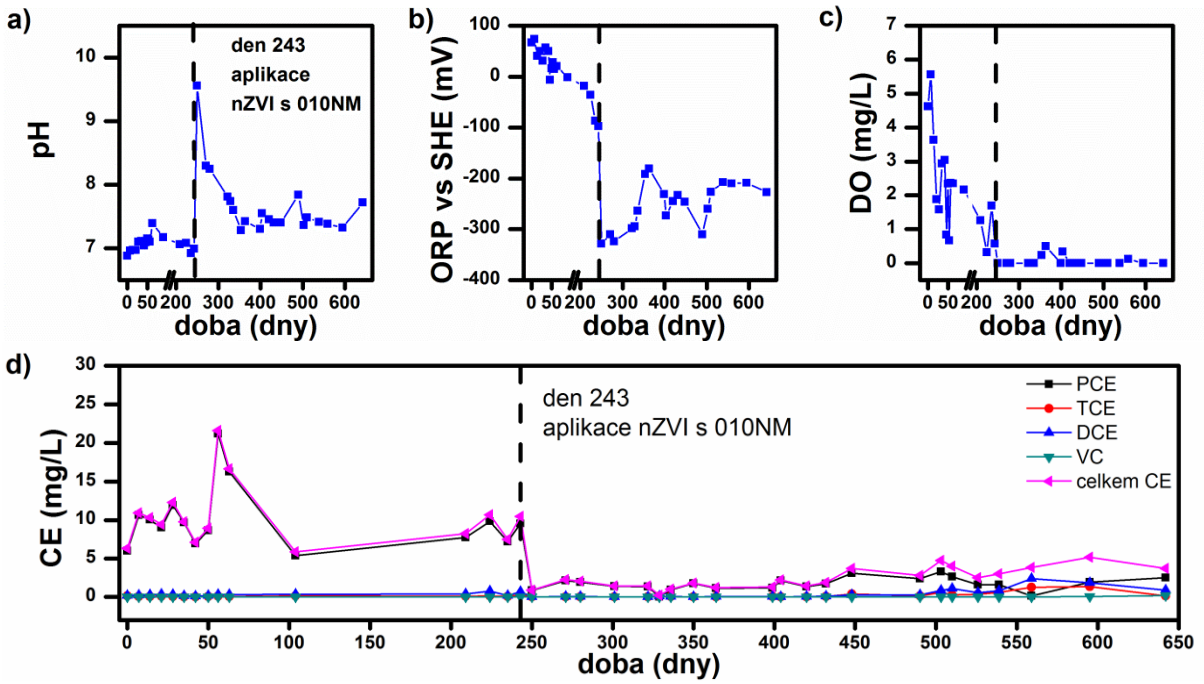
3.5.4 Výsledky a diskuse

V následujících grafech je uveden vývoj kontaminace sledovaných polutantů před a po aplikaci samotných či modifikovaných nZVI částic v obou aplikačních vrtech. Spolu s kontaminanty byly sledovány také další fyzikálně-chemické veličiny: pH, oxidačně-redukční potenciál (ORP), rozpuštěný kyslík, výška hladiny a celkové množství železa. V obou vrtech došlo po aplikaci nZVI částic během několika týdnů k výraznému poklesu koncentrace PCE a TCE (až o dva řády). Zároveň došlo k mírnému nárůstu degradačních produktů reduktivní dechlorinace (DCE a VC). Silně redukční prostředí bylo vytvořeno přídavkem nZVI, který způsobil prudký pokles ORP až na hodnoty kolem -300 mV. Navíc, ORP byl kontrolním parametrem ve studiu zbývající kapacity aplikovaných nZVI částic, protože při jejich vyčerpání dojde k návratu ORP na původní hodnoty.



Obrázek 3.5.3: Vývoj fyzikálně-chemických parametrů (a-c) a kontaminace (d) ve vrtu AV-1 před a po aplikaci nZVI částic.

V případě vrtu AV-1, umístěného v oblasti bývalého skladu odmašťovacích látek, byl pozorován návrat ORP k původním hodnotám po 5 až 7 měsících od aplikace, což svědčí o vyčerpání redukční kapacity nZVI částic ve vrtu. Současně byl pozorován pozvolný nárůst koncentrací PCE a DCE v důsledku dotace těchto kontaminantů z okolního prostředí. Kal odebraný z vrtu po 7 měsících měl rezatou barvu, což svědčí o přítomnosti Fe^{3+} iontů vzniklých oxidací nZVI. Míra kontaminace se rok po aplikaci pohybovala mezi 80 a 90 % původní kontaminace, avšak mírně rostoucí trend pravděpodobně povede v budoucnosti k nárůstu kontaminace na její původní hodnotu. V této fázi by mělo dojít k opětovné aplikaci nZVI částic.



Obrázek 3.5.4: Vývoj fyzikálně-chemických parametrů (a-c) a kontaminace (d) ve vrtu AV-2 před a po aplikaci nZVI částic modifikovaných 0,1 % NM.

Na druhou stranu ve vrtu AV-2, kde byly aplikovány nZVI částice modifikované surfaktantem, bylo i rok po aplikaci pozorováno silné redukční prostředí a míra kontaminace se pohybovala na cca 50 % původních hodnot. Překvapivé ovšem bylo, že analýzou kalu byla zjištěna jen velmi malá koncentrace Fe^0 částic, takže již došlo k vyčerpání redukční kapacity nZVI. Navzdory očekáváním byla ovšem situace ve vrtu AV-2 výrazně odlišná než v případě vrtu AV-1 – dotace kontaminantů z okolního prostředí a opětovný nárůst jejich koncentrace v podzemní vodě se neopakoval. Vysvětlení tohoto průběhu je pravděpodobně založeno na kombinaci dvou jevů. První z nich je založen na přítomnosti surfaktantu, který primárně sloužil k zabránění agregace nZVI částic, ale sekundárně se z něj stal prvotní substrát pro mikroorganismy. Po vyčerpání redukční kapacity nZVI tak došlo k nastartování biodegradace, během níž si mikroorganismy samy udržovaly optimální (redukční) prostředí pro jejich biologickou činnost s využitím částečně zoxidovaného železa. Metodou PCR byla ve vrtu AV-2 detekována přítomnost rodů *dehalococcoides, dehalobacter* a *desulfitobacterium* a to řádově až ve 100x větší míře než v okolních vrtech. Této teorii odpovídá také nárůst koncentrace DCE a VC (degradačních produktů vyšších chlorovaných uhlovodíků) v závěru monitorovací kampaně. Druhým faktorem byla přítomnost poměrně vysoké koncentrace Fe^{2+} iontů v odebraném kalu, které stále vykazují redukční účinky (na rozdíl od Fe^{3+} ve vrtu AV-1). Kombinací mikroorganismů a Fe^{2+} iontů byla vytvořena rovnováha, která vedla k udržení redukčních vlastností tohoto systému zajišťující přirozenou dlouhodobou atenuaci v daném místě, a to bez nutnosti jakéhokoliv dalšího vnějšího zásahu. Díky aplikaci nZVI částic modifikovaných surfaktantem byla snížena míra kontaminace ve vrtu AV-2 až o 50 %.

3.5.5 Závěr

Dosažené výsledky z pilotní aplikace dokazují, že využití samotných anebo modifikovaných nZVI částic velmi efektivně snižuje míru kontaminace způsobenou chlorovanými etheny. Snadná aplikace a samotný průběh reakce bez nutnosti dalších vnějších vlivů navíc zvyšuje konkurenceschopnost této technologie. Vhodně zvolenými aplikačními vrty a případně opakovanými aplikacemi tak lze výrazně snížit, případně eliminovat míru kontaminace podzemních vod a saturované zóny horninového prostředí způsobenou chlorovanými etheny. Modifikace surfaktantem pak může vést k nastartování mikrobiologické aktivity v aplikačním vrtu po vyčerpání redukční kapacity samotného nZVI, což vede k nastartování přirozené atenuace na dané lokalitě bez nutnosti dalších zásahů.

Nespornou výhodou technologie využití nZVI částic či jejich modifikací k odbourávání toxických polutantů je také jejich nezávadnost vůči životnímu prostředí. V environmentálních technologiích je důležité, aby samotná technologie nepřinášela další zátěž pro životní prostředí – což je v případě nZVI částic bezesporu splněno. Jak železo, tak produkty vznikající během jeho reakcí ve vodném prostředí (oxidy a oxohydroxidy železa) jsou látky běžně se v přírodě vyskytující, a proto je tato technologie velmi šetrná k životnímu prostředí.

4. Závěr

Celá tato práce byla tvořena s důrazem na dva klíčové aspekty – nZVI částice a environmentální aplikace. Cílem pak bylo vylepšit vlastnosti nZVI částic, ať už úpravou jejich povrchu, přípravou nové strukturní modifikace anebo tvorbou kompozitního materiálu s uhlíkem. Poté bylo třeba ověřit, zda tyto úpravy/modifikace nemají negativní dopad na reaktivitu a tedy využití v environmentálních aplikacích. Na samotný závěr by následovala aplikace dosažených výsledků na reálné lokalitě. Nyní již lze konstatovat, že se všechny cíle podařilo naplnit a zrealizovaly se dokonce dvě aplikace v pilotním měřítku na zamořených lokalitách.

NANOFER STAR (stabilizované nZVI částice tenkou oxidickou slupkou) se velmi často využívá namísto pyroforických nZVI částic díky jeho stabilitě proti vzdušné oxidaci, a tedy snadné manipulaci a přepravě. To má ovšem za následek mírný pokles reaktivity, který se podařilo eliminovat v podstatě úpravou technologického postupu při samotné aplikaci. Optimální podmínky takzvané aktivace NANOFER STARu byly stanoveny na ponechání NANOFER STARu ve vodné suspenzi (20 hm.%) po dobu 48 hodin při pokojové teplotě. Během aktivačního procesu dojde k narušení ochranné oxidické slupky, čímž dojde k navýšení reaktivity (v případě Cu^{2+} iontů se odbourané množství zvýšilo až 6x). Po úspěšném ověření efektivity aktivovaného NANOFER STARu také na vzorcích vody z kontaminované lokality byla technologie aktivace odzkoušena v pilotním měřítku. V aplikačním vrtu byl pozorován rychlý nástup redukčních podmínek a okamžitý pokles kontaminace téměř na polovinu původní koncentrace ihned po aplikaci aktivovaných nanočástic. Aktivace stabilizovaných nZVI částic přímo před jejich aplikací představuje unikátní a lehce aplikovatelný postup, který vede k jednoznačnému zvýšení efektivity odbourávání přítomných polutantů.

Problém s agregací nZVI částic byl vyřešen přípravou nové sférické superstruktury (S-nZVI), kdy malé cca 25 nm částice vytvářejí duté sférické 3D objekty o velikosti kolem 285 nm. S-nZVI částice byly připraveny redukcí Fe_3O_4 částic o obdobné 3D morfologii vodíkem při 300 °C za zvýšeného tlaku. Zachování 3D struktury prekurzoru Fe_3O_4 i během jejich redukce bylo s vysokou pravděpodobností způsobeno silnými feromagnetickými interakcemi mezi stavebními jednotkami S-nZVI. Stabilní 3D superstruktura S-nZVI byla zachována také po odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku, což umožnilo maximální využití kombinace odbourávacích mechanismů redukce a adsorpce a z toho plynoucí rekordní kapacitu odstranění 623 mg/g.

Hybridní materiál nZVI-C byl připraven optimalizovaným procesem žíhání nZVI částic v atmosféře CO při 560 °C po dobu 4 hodin. Nejdůležitějším krokem procesu přípravy byla výměna CO atmosféry za inertní N_2 po uplynutí doby reakce, zvýšení teploty na 650 °C a žíhání 2 hodiny v atmosféře dusíku. Dojde tak ke karbotermální redukci přítomných oxidů železa na Fe^0, čímž se eliminuje nereaktivní složka a navýší složka reaktivní. nZVI-C kompozit, připravený dodatečným žíháním v atmosféře dusíku, byl na vzduchu stabilní a měl výrazně vyšší obsah Fe^0 než ostatní kompozity

připravené bez žíhání v dusíku. nZVI-C kompozit byl otestován např. na odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku, kde vykazoval kapacitu odstranění blížící se 250 mg/g, což je hodnota srovnatelná s pyroforickými nZVI částicemi.

Úspěšně byly připraveny také nZVI částice s kombinovanou anorganicko-organickou slupkou, které vykazovaly vylepšenou dlouhodobou stabilitu kovového jádra. Již při velmi nízkých koncentracích použité vysokomolekulární organické látky (0,1 % NM) došlo k oddálení oxidace kovového jádra o stovky hodin. Zachování reaktivity po modifikaci bylo podloženo experimenty s modelovými polutanty Cr^{6+} a Cu^{2+}. Nanočástice NANOFER STARu modifikované pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin a 0,25% karboxymethylcelulózy vykazovaly stejnou účinnost jako nemodifikovaný NANOFER STAR při odstraňování Cr^{6+} pro pH = 3, a to kompletní odstranění během 30 minut. Při odstraňování Cu^{2+} iontů z roztoku vykazovaly nanočástice samotného NANOFER STARu 98,0 % odstranění během jedné hodiny. Za stejných podmínek nanočástice NANOFER STARu modifikované pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin vykazovaly 94,5 % odstranění, pomocí 0,25% karboxymethylcelulózy 97,3 % odstranění.

nZVI částice modifikované 0,1 % NM byly zdárně použity při sanaci reálné lokality zamořené chlorovanými uhlovodíky. Ty dokázaly navodit redukční podmínky ve vrtu po aplikaci po mnohem delší dobu než nemodifikované nZVI částice. To bylo pravděpodobně založeno na kombinaci dvou jevů – přítomnost surfaktantu sloužila primárně k zabránění agregace nZVI částic, ale sekundárně se z něj stal substrát pro mikroorganismy. Po vyčerpání redukční kapacity nZVI tak došlo k nastartování biodegradace, během níž si mikroorganismy samy udržovaly optimální (redukční) prostředí pro jejich biologickou činnost s využitím částečně zoxidovaného železa. Díky aplikaci nZVI částic modifikovaných 0,1 % NM byla snížena míra kontaminace ve vrtu AV-2 až o 50 %.

Ukázalo se, že v problematice nZVI technologií je ještě stále co objevovat a že se jedná o velmi perspektivní téma s přesahem nejen do environmentálních aplikací, ale v konečném důsledku mohou podporovat ochranu životního prostředí na celé naší planetě. Do budoucna by určitě stálo za to se zaměřit na scale-up technologie výroby dutých 3D S-nZVI částic, dále na metody přípravy/dispergace nZVI suspenzí před jejich aplikací, ale především by se nemělo zapomenout na udržení a rozvoj spolupráce s průmyslovými partnery, kteří v tomto odvětví mají klíčovou roli.

Summary

This work was focused on two key aspects – nZVI particles and environmental application. The properties of the nZVI particles were modified by either surface treatment, due to the preparation of innovative 3D morphology or thanks to the generation of a composite material with carbon. The preserved reactivity was evaluated after the performed modification treatment. The optimized materials will be used for the contaminated sites remediation. Based on the above state it can be declared that all of the defined aims of this work were successfully fulfilled.

NANOFER STAR (stabilized nZVI particles with thin iron-oxide layer) is often used instead of pyrophoric nZVI particles for its stability against oxidation by air, therefore it is easy to handle and transport. However, the impact of the performed surface protection resulting in a partial loss of reactivity was necessary to eliminate. The optimization was achieved thanks to the "activation" process of NANOFER STAR, which involves dispersion of the material into a dense suspension (20 wt.%), which is left for 48 hours at room temperature. It has been proved that the temperature and elapsed time are responsible for a disruption of the protective oxide shell. Therefore the activation process leads to an increase in NANOFER STAR reactivity (6 times higher amount of Cu^{2+} ions was removed from aqueous solution by activated NANOFER STAR – note: results achieved in model system). Following the positive results from laboratory results performed with model system, the approved methodology was tested on real samples of contaminated waters. Even for these samples, similar results were obtained. Rapid induction of reduction conditions and immediate decrease in the contaminants concentration were confirmed in the application borehole after the activated particles were injected. The activation of stabilized nZVI particles prior to their application represents a unique and easily applicable procedure, which significantly increases the removal of pollutants.

The problem with aggregation of nZVI particles was solved due to the preparation of a new hollow spherical superstructure (S-nZVI). This structure is composed of 25 nm particles assembled into a hollow spherical 3D objects with average diameter of 285 nm. To achieve this structure a two-step synthesis needed to be followed. In the first step Fe_3O_4 hollow spherical 3D objects were prepared. This matrix was consequently reduced by hydrogen at 300 °C. Thanks to the strong ferromagnetic interactions among building units of S-nZVI, such a unique structure could be preserved even under the conditions required by the reduction process. Interestingly, the 3D architecture of the S-nZVI particles was observed even after the removal of Cu^{2+} ions from the aqueous solution, which enabled amplification of the effectiveness of both adsorption and reduction contributions of the removal mechanisms. Thus, extraordinary removal capacity equal to 623 mg/g was reached.

Hybrid nZVI-C material was prepared via optimized process of annealing of nZVI particles in CO atmosphere for 4 hours at 560 °C. The synthesis involved a critical step when CO atmosphere was needed to be replaced for inert N_2 atmosphere and additional annealing in the inert gas was

performed. Replacing the carbon rich atmosphere for inert one, the carbothermal reduction of the iron oxides (produced in the previous step) is commenced. Consequently, more reactive Fe^0 particles are generated and the non-reactive oxides are eliminated. The nZVI-C composite prepared by final annealing in N_2 atmosphere was air stable and had higher Fe^0 abundance than composites produced without N_2 annealing. It was testes for the removal of model pollutants, e.g. Cu^{2+} ions from aqueous solution. The nZVI-C reached the removal capacity up to 250 mg/g, which is comparable to pure nZVI particles.

The preparation of nZVI particles with inorganic-organic shell, which increase the long-term stability of the reactive Fe^0 core, was also successful. Very low concentration of applied organic molecule (e.g. 0.1 % (w/w) of pure soap) protected the core against oxidation for hundreds of hours. The reactivity of nZVI particles with inorganic-organic shell was tested on model pollutants, such as Cr^{6+} and Cu^{2+}. NANOFER STAR modified with 0.1 % (w/w) pure soap or 0.25 % (w/w) carboxymethyl cellulose had similar efficiency (100 %) in removal of Cr^{6+} ions at pH = 3 as non-modified NANOFER STAR. Comparably, NANOFER STAR removed 98 % of Cu^{2+} ions within 30 minutes, while NANOFER STAR modified with 0.1 % (w/w) pure soap removed 94.5 % and with 0.25 % (w/w) CMC removed 97.3 %.

Based on the laboratory results, nZVI particles modified with 0.1 % (w/w) pure soap were applied on the real remediation sites contaminated with chlorinated ethenes. The reduction conditions occurred in the borehole immediately after the application and remained there for much longer period of time than using the non-modified nZVI particles. The most probable reason for the maintenance of the reduction conditions was a combination of two factors: (i) the used surfactant prevented the aggregation of nZVI particles and (ii) it became a substrate for microorganisms. As a conclusion, after the depletion of nZVI reduction potential, biodegradation started and the microorganisms maintained reduction conditions in the borehole (with the use of oxidized iron). The application of the modified nZVI particles with 0.1 % (w/w) pure soap reduced the contamination in the borehole down to 50 % of its initial value.

The nZVI technology represents a very interesting and perspective topic, with a high impact in the environmental applications. The follow up study to this work could involve (i) synthetic scale-up of the 3D S-nZVI superstructures, (ii) focus on the dispersion formation before application of nZVI suspensions, and most importantly (iii) maintenance and development of a cooperation with industrial partners, which provide a key role in the technology transfer from a laboratory to a real site application.

5. Publikace a příspěvky na konferencích a seminářích

Následující seznam shrnuje všechny publikace a výstupy, které byly publikovány na základě výsledků z této práce.

2018

- **Slovák P**, Soukupová J, Lacina P, Kašlík J, Novák P, Bleyl S, Filip J, Zbořil R*: Increased reactivity of oxide-passivated nZVI through activation process: Explanation of reaction mechanism and field-scale demonstration, *Journal of Hazardous Materials*, 2018, Under review (12.4.2018).

2017

- **Slovák P**, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou, způsob jejich přípravy a jejich použití. Česká republika. *Patentový spis CZ 306844. 28.6.2017*

2016

- **Slovák P**[‡], Malina O[‡], Kašlík J, Tomanec O, Tuček J, Petr M, Filip J, Zoppellaro G*, Zbořil R*: Zero-valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architecture Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, 4, 2748−2753
- **Slovák P**, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou. Česká republika. *Užitný vzor CZ 29862 U1. 11.10.2016*

2015

- **Slovák P**, Bleyl S, Novák P, Medřík I, Zbořil R: přednáška s názvem „Dechlorination of perchloroethylene in water using Fe-Fe_3C-C nanocomposites - a comparative study"; *Termoanalytický seminář 2015*
- **Slovák P**, Bleyl S, Novák P, Medřík I, Zbořil R: přednáška s názvem „Dechlorination of perchloroethylene in water using air stable composites containing nanoscale zero-valent iron particles"; *WASOT 2015 – Environmentally friendly technologies for water and soil treatment*
- **Slovák P**, Soukupová J, Kašlík J, Novák P, Medřík I, Filip J, Zbořil R, Černík M: posterové sdělení s názvem „Aktivace pasivovaných nanočástic nulamocného železa: vliv na povrchové vlastnosti, fázové složení a reaktivitu"; *SANAČNÍ TECHNOLOGIE XVIII*
- **Slovák P**[‖], Malina O[‖], Tuček J, Kašlík J, Zbořil R: přednáška s názvem „Hollow superstructured zero-valent iron nanoparticles – advanced reactive morphology with suppressed aggregation and sedimentation"; *Studentská vědecká soutěž 2015 o cenu děkana* – 3. místo v doktorské sekci

2014

- **Slovák P**, Soukupová J, Kašlík J, Novák P, Filip J, Zbořil R, Černík M: posterové sdělení s názvem „Aging of dense nZVI suspension – impact on surface morphology, phase composition and reactivity"; *NANOCON 2014*
- **Slovák P**, Kašlík J, Čuda J, Otyepková E, Malina O, Křížek M, Filip J, Zbořil R: přednáška s názvem „Carbon modified nanoscale zero-valent iron particles – air stable material for Cu^{2+}, Cr^{6+}

and Trichloroethylene removal"; *Studentská vědecká soutěž 2014 o cenu děkana* – 1. místo v doktorské sekci

- Filip J, Kašlík J, Medřík I, **Slovák P**, Zbořil R: Technologie výroby nanočástic elementárního železa (nZVI) v porézní uhlíkové matrici pro reduktivně-sorpční technologie; *Ověřená technologie 2014*

2013

- **Slovák P**, Marková Z, Filip J, Soukupová J, Zbořil R: Technologie výroby nanočástic elementárního železa (nZVI) s kombinovanou anorganicko-organickou slupkou; *Ověřená technologie 2013*
- **Slovák P**, Čuda J, Hradilová Š, Filip J, Šišková KM, Zbořil R: posterové sdělení s názvem „Removal of Dissolved Copper(II) Ions by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Role of Redox Conditions and Environmental Significance"; *15. Österreichische Chemietage 2013*
- **Slovák P**, Čuda J, Hradilová Š, Filip J, Šišková KM, Zbořil R: posterové sdělení s názvem „Vliv redox potenciálu na odstraňování měďnatých iontů pomocí nanočástic kovového železa"; *65. Zjazd chemikov*

6. Seznam zkratek

Zkratka	Význam
APS	3-aminopropyltriethoxysilan
CMC	Sodná sůl karboxymethylcelulózy
CTAB	cetyltrimethylamonium bromid
DCE	Cis-1,2-dichlorethylen
DNAPL	„dense non-aqueous phase liquid“ neboli nevodné fáze s hustotou vyšší než voda
DO	"dissolved oxygen" neboli rozpuštěný kyslík
ETDA	Ethylendiamintetraoctová kyselina
Fe^{BH}	Nanočástice železa připravené redukcí Fe solí pomocí borohydridu
Fe^{H2}	Nanočástice železa připravené redukcí oxidů železa pomocí vodíku za zvýšené teploty
NM	Neodorizované mýdlo
nZVI	Nanočástice nulamocného železa (z anglického nanoscalezero-valent iron particles)
PAA	Polyakrylová kyselina
PCE	"perchloroethylene" neboli tetrachlorethylen
PRB	"permeable reactive barrier" neboli propustá reaktivní bariéra
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SSA	"specific surface area" neboli specifická plocha povrchu
Starbon	mesoporézní uhlík pocházející z karbonizace škrobu bez přístupu vzduchu
TCE	trichlorethylen
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
UV	„Ultraviolet“ neboli ultrafialová
XRD	„X-ray powder diffraction“ neboli Rentgenová prášková difrakce
ZVI	Částice nulamocného železa s rozměry větší než 1 mikrometr (z anglického zero-valent iron particles)

7. Použitá literatura

(1) Xie, Y.; Dong, H.; Zeng, G.; Tang, L.; Jiang, Z.; Zhang, C.; Deng, J.; Zhang, L.; Zhang, Y. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: A review. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *321*, 390–407.

(2) Kuhn, L. T.; Bojesen, A.; Timmermann, L.; Nielsen, M. M.; M rup, S. Structural and magnetic properties of core shell iron iron oxide nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (49), 13551–13567.

(3) Li, S.; Yan, W.; Zhang, W. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chem.* **2009**, *11* (10), 1618.

(4) Uegami, M.; Kavano, J.; Okita, T.; Fujii, Y.; Okinaka, K.; Kakuya, K.; Yatagi, S. Iron particles for purifying contaminated soil or ground water. US7022256 B2, 2006.

(5) Bystrzejewski, M. Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles via solid state reduction of iron oxide nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (6), 1492–1498.

(6) Elihn, K.; Otten, F.; Boman, M.; Kruis, F. E.; Fissan, H.; Carlsson, J. O. Nanoparticle formation by laser-assisted photolysis of ferrocene. *Nanostructured Mater.* **1999**, *12* (1), 79–82.

(7) Yoo, B. Y.; Hernandez, S. C.; Koo, B.; Rheem, Y.; Myung, N. V. Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications. *Water Sci. Technol.* **2007**, *55* (1–2), 149–156.

(8) Li, F.; Vipulanandan, C.; Mohanty, K. K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *223* (1–3), 103–112.

(9) Suslick, K. S.; Fang, M.; Hyeon, T. Sonochemical synthesis of iron colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (47), 11960–11961.

(10) Van Wonterghem, J.; Morup, S.; Charles, S. W.; Wells, S.; Villadsen, J. Formation of a metallic glass by thermal decomposition of Fe(CO)5. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55* (4), 410–413.

(11) Grinstaff, M. W.; Salamon, M. B.; West, I. I.; Street, G.; Suslick, K. S. Magnetic properties of amorphous iron. **1993**, *48* (1), 269–273.

(12) Wang, C. B.; Zhang, W. X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (7), 2154–2156.

(13) Zhao, X.; Liu, W.; Cai, Z.; Han, B.; Qian, T.; Zhao, D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* **2016**, *100*, 245–266.

(14) Hoag, G. E.; Collins, J. B.; Holcomb, J. L.; Hoag, J. R.; Nadagouda, N.; Varma, R. S. Degradation of bromothymol blue by " greener " nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8671–8677.

(15) Markova, Z.; Novak, P.; Kaslik, J.; Plachtova, P.; Brazdova, M.; Jancula, D.; Siskova, K. M.; Machala, L.; Marsalek, B.; Zboril, R.; et al. Iron(II,III) − Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact. *ACS Sustain. Chem.* **2014**, *2*, 1674–1680.

(16) Njagi, E. C.; Huang, H.; Stafford, L.; Genuino, H.; Galindo, H. M.; Collins, J. B.; Hoag, G. E.; Suib, S. L. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir* **2011**, *27* (1), 264–271.

(17) Tandon, P. K.; Shukla, R. C.; Singh, S. B. Removal of arsenic(III) from water with clay-supported zerovalent iron nanoparticles synthesized with the help of tea liquor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (30), 10052–10058.

(18) Wang, T.; Jin, X.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Sci. Total Environ.* **2014**, *466–467*, 210–213.

(19) Wang, Z.; Fang, C.; Megharaj, M. Characterization of iron-polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their fenton oxidation of azo dye. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (4), 1022–1025.

(20) Machado, S.; Pinto, S. L.; Grosso, J. P.; Nouws, H. P. A.; Albergaria, J. T.; Delerue-Matos, C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci. Total Environ.* **2013**, *445–446* (January), 1–8.

(21) Shahwan, T.; Abu Sirriah, S.; Nairat, M.; Boyaci, E.; Eroĝlu, A. E.; Scott, T. B.; Hallam, K. R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172* (1), 258–266.

(22) Smuleac, V.; Varma, R.; Sikdar, S.; Bhattacharyya, D. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *J. Memb. Sci.* **2011**, *379* (1–2), 131–137.

(23) Nadagouda, M. N.; Castle, A. B.; Murdock, R. C.; Hussain, S. M.; Varma, R. S. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem.* **2010**, *12* (1), 114–122.

(24) Machado, S.; Grosso, J. P.; Nouws, H. P. A.; Albergaria, J. T.; Delerue-Matos, C. Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron nanoparticles. *Sci. Total Environ.* **2014**, *496*, 233–240.

(25) Machado, S.; Stawiński, W.; Slonina, P.; Pinto, A. R.; Grosso, J. P.; Nouws, H. P. A.; Albergaria, J. T.; Delerue-Matos, C. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Sci. Total Environ.* **2013**, *461–462*, 323–329.

(26) Zou, Y.; Wang, X.; Khan, A.; Wang, P.; Liu, Y.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (14), 7290–7304.

(27) Yan, W.; Lien, H.; Koel, B. E.; Zhang, W. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2013**, *15*, 63–77.

(28) Crane, R. A.; Scott, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 112–125.

(29) Bardos, P.; Bone, B.; Daly, P.; Elliott, D. W.; Jones, S.; Lowry, G. V.; Merly, C. *A risk/benefit appraisal for the application of nano-scale zero valent iron (nZVI) for the remediation of contamined sites. Report for European Union Seventh Framework Programme.*; 2015.
(30) Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Sarathy, V.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Pecher, K.; Wang, C.; Linehan, J. C.; Matson, D. W.; Penn, R. L.; et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (5), 1221–1230.
(31) Liu, Y.; Majetich, S. A.; Tilton, R. D.; Sholl, D. S.; Lowry, G. V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (5), 1338–1345.
(32) Phenrat, T.; Saleh, N.; Sirk, K.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (1), 284–290.
(33) Liu, Y.; Choi, H.; Dionysiou, D.; Lowry, G. V. Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (21), 5315–5322.
(34) Phenrat, T.; Kim, H. J.; Fagerlund, F.; Illangasekare, T.; Tilton, R. D.; Lowry, G. V. Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe0 nanoparticles in sand columns. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (13), 5079–5085.
(35) Li, X.; Elliott, D. W.; Zhang, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *31* (4), 111–122.
(36) Yan, W.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Zhang, W. X. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *J. Contam. Hydrol.* **2010**, *118* (3–4), 96–104.
(37) Song, H.; Carraway, E. R. Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (16), 6237–6245.
(38) Liu, Y.; Lowry, G. V. Effect of particle aging (Fe0 content) and pH on the H2 evolution and TCE dechlorination by NZVI. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6085–6090.
(39) Macé, C.; Desrocher, S.; Gheorghiu, F.; Kane, A.; Pupeza, M.; Cernik, M.; Kvapil, P.; Venkatakrishnan, R.; Zhang, W. Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediat. J.* **2006**, *16* (2), 23–33.
(40) Ma, J.; He, D.; Collins, R. N.; He, C.; Waite, T. D. The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants. *Water Res.* **2016**, *105*, 331–340.
(41) Dickinson, M.; Scott, T. B.; Crane, R. A.; Riba, O.; Barnes, R. J.; Hughes, G. M. The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron:nickel alloy nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2010**, *12* (6), 2081–2092.
(42) Crane, R. A.; Dickinson, M.; Popescu, I. C.; Scott, T. B. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Res.* **2011**, *45* (9), 2931–2942.
(43) Wang, C. M.; Baer, D. R.; Thomas, L. E.; Amonette, J. E.; Antony, J.; Qiang, Y.; Duscher, G. Void formation during early stages of passivation: Initial oxidation of iron nanoparticles at room temperature. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (9).
(44) Wang, C.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Engelhard, M. H.; Antony, J.; Qiang, Y. Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8824–8832.
(45) Wang, Q.; Lee, S.; Choi, H. Aging study on the structure of Fe0-nanoparticles: Stabilization, characterization, and reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (5), 2027–2033.
(46) Gheju, M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water. Air. Soil Pollut.* **2011**, *222* (1–4), 103–148.
(47) Ritter, K.; Odziemkowski, M. S.; Gillham, R. W. An in situ study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology. *J. Contam. Hydrol.* **2002**, *55* (1–2), 87–111.
(48) Li, X.; Zhang, W. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticless-A Study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (Ii), 6939–6946.
(49) Sun, Y.-P.; Li, X.; Cao, J.; Zhang, W.; Wang, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *120* (1–3), 47–56.
(50) Tuček, J.; Prucek, R.; Kolařík, J.; Zoppellaro, G.; Petr, M.; Filip, J.; Sharma, V. K.; Zbořil, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 3027–3038.
(51) Huang, Y. H.; Zhang, T. C. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe2+. *Water Res.* **2005**, *39* (9), 1751–1760.
(52) Guan, X.; Sun, Y.; Qin, H.; Li, J.; Lo, I. M. C.; He, D.; Dong, H. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). *Water Res.* **2015**, *75*, 224–248.
(53) Sarathy, V.; Tratnyek, P. G.; Nurmi, J. T.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Chun, C. L.; Penn, R. L.; Reardon, E. J. Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: Effects on structure and reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (7), 2286–2293.
(54) Noubactep, C. Process of contaminant removal in "Fe0–H2O" systems revisited: The importance of co-precipitation. *Open Environ. Sci.* **2007**, *1*, 9–13.
(55) Filip, J.; Karlicky, F.; Marusak, Z.; Lazar, P.; Cernik, M.; Otyepka, M.; Zboril, R. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 13817–13825.

(56) Sun, Y.; Li, J.; Huang, T.; Guan, X. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Res.* **2016**, *100*, 277–295.
(57) Xie, L.; Shang, C. The effects of operational parameters and common anions on the reactivity of zero-valent iron in bromate reduction. *Chemosphere* **2007**, *66* (9), 1652–1659.
(58) Zhang, L.; Arnold, W. A.; Hozalski, R. M. Kinetics of haloacetic acid reactions with Fe(0). *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (24), 6881–6889.
(59) Lee, J. Y.; Hozalski, R. M.; Arnold, W. A. Effects of dissolved oxygen and iron aging on the reduction of trichloronitromethane, trichloracetonitrile, and trichloropropanone. *Chemosphere* **2007**, *66* (11), 2127–2135.
(60) Feng, P.; Guan, X.; Sun, Y.; Choi, W.; Qin, H.; Wang, J.; Qiao, J.; Li, L. Weak magnetic field accelerates chromate removal by zero-valent iron. *J. Environ. Sci.* **2015**, *31* (VI), 175–183.
(61) Westerhoff, P.; James, J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. *Water Res.* **2003**, *37*, 1818–1830.
(62) Wang, K.-S.; Lin, C.-L.; Wei, M.-C.; Liang, H.-H.; Li, H.-C.; Chang, C.-H.; Fang, Y.-T.; Chang, S.-H. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182* (1–3), 886–895.
(63) Tang, S.; Wang, X. mao; Mao, Y. qin; Zhao, Y.; Yang, H. wei; Xie, Y. F. Effect of dissolved oxygen concentration on iron efficiency: Removal of three chloroacetic acids. *Water Res.* **2015**, *73*, 342–352.
(64) Devlin, J. F.; Allin, K. O. Major anion effects on the kinetics and reactivity of granular iron in glass-encased magnet batch reactor experiments. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (6), 1868–1874.
(65) Liu, Y.; Phenrat, T.; Lowry, G. V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H2 evolution. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (22), 7881–7887.
(66) Agrawal, A.; Tratnyek, P. G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (1), 153–160.
(67) Lien, H. L.; Zhang, W. xian. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *191* (1–2), 97–105.
(68) Gillham, R.; O'Hannesin, S. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water* **1994**, *32*, 958–967.
(69) Matheson, L. J.; Tratnyek, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (12), 2045–2053.
(70) Cope, D. B.; Benson, C. H. Grey-iron foundry slags as reactive media for removing trichloroethylene from groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (1), 169–175.
(71) Su, C.; Puls, R. W. Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (1), 163–168.
(72) Ye, J.; Chiu, P. C. Transport of atomic hydrogen through graphite and its reaction with azoaromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (12), 3959–3964.
(73) Zhou, H.; Shen, Y.; Lv, P.; Wang, J.; Fan, J. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by ultrasound and zero-valent iron/activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *104*, 208–213.
(74) Wu, L.; Liao, L.; Lv, G.; Qin, F.; He, Y.; Wang, X. Micro-electrolysis of Cr (VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *254–255* (1), 277–283.
(75) Dou, X.; Li, R.; Zhao, B.; Liang, W. Arsenate removal from water by zero-valent iron/activated carbon galvanic couples. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182* (1–3), 108–114.
(76) Burris, D. R.; Allen-King, R. M.; Manoranjan, V. S.; Campbell, T. J.; Loraine, G. A.; Deng, B. Chlorinated Ethene Reduction by Cast Iron: Sorption and Mass Transfer. *J. Environ. Eng.* **1998**, *124* (10), 1012–1019.
(77) Velimirovic, M.; Larsson, P.-O.; Simons, Q.; Bastiaens, L. Impact of carbon, oxygen and sulfur content of microscale zerovalent iron particles on its reactivity towards chlorinated aliphatic hydrocarbons. *Chemosphere* **2013**, *93* (9), 2040–2045.
(78) Oh, S. Y.; Cha, D. K.; Kim, B. J.; Chiu, P. C. Reduction of nitroglycerin with elemental iron: Pathway, kinetics, and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (13), 3723–3730.
(79) Oh, S. Y.; Cha, D. K.; Chiu, P. C. Graphite-mediated reduction of 2,4-dinitrotoluene with elemental iron. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (10), 2178–2184.
(80) Oh, S. Y.; Cha, D. K.; Kim, B. J.; Chiu, P. C. Reductive Transformation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, and Methylenedinitramine with Elemental Iron. *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, *24* (11), 2812–2819.
(81) Jafarpour, B.; Imhoff, P. T.; Chiu, P. C. Quantification and modelling of 2,4-dinitrotoluene reduction with high-purity and cast iron. *J. Contam. Hydrol.* **2005**, *76* (1–2), 87–107.
(82) Wilkin, R. T.; Puls, R. W.; Sewell, G. W. Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: Geochemical and microbiological effects. *Ground Water*. 2003, pp 493–503.
(83) Henderson, A. D.; Demond, A. H. Permeability of iron sulfide (FeS)-based materials for groundwater remediation. *Water Res.* **2013**, *47* (3), 1267–1276.
(84) Jeong, H. Y.; Hayes, K. F. Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene by mackinawite (FeS) in the presence of metals: Reaction rates. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (18), 6390–6396.
(85) Butler, E. C.; Hayes, K. F. Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethylene by iron sulfide and iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (19), 3884–3891.
(86) Lipczynska-Kochany, E.; Harms, S.; Milbum, R.; Sprah, G.; Nadarajah, N. Degradation of Carbon Tetrachloride in the Presence of Iron and Sulphur Containing Compounds. *Chemosphere* **1994**, *29* (7), 1477–1489.
(87) Támara, M. L.; Butler, E. C. Effects of Iron Purity and Groundwater Characteristics on Rates and Products in the Degradation of Carbon Tetrachloride by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (6), 1866–1876.

(88) Choi, H.; Al-Abed, S. R.; Agarwal, S.; Dionysiou, D. D. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (11), 3649–3655.
(89) Lien, H. L.; Zhang, W. Enhanced dehalogenation of halogenated methanes by bimetallic Cu/Al. *Chemosphere* **2002**, *49* (4), 371–378.
(90) Cwiertny, D. M.; Bransfield, S. J.; Livi, K. J. T.; Fairbrother, D. H.; Roberts, A. L. Exploring the influence of granular iron additives on 1,1,1-trichloroethane reduction. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (21), 6837–6843.
(91) O'Carroll, D.; Sleep, B.; Krol, M.; Boparai, H.; Kocur, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* **2013**, *51*, 104–122.
(92) Huang, P.; Ye, Z.; Xie, W.; Chen, Q.; Li, J.; Xu, Z.; Yao, M. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles. *Water Res.* **2013**, *47* (12), 4050–4058.
(93) Xiao, J.; Gao, B.; Yue, Q.; Gao, Y.; Li, Q. Removal of trihalomethanes from reclaimed-water by original and modified nanoscale zero-valent iron: Characterization, kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 1226–1236.
(94) Wei, Y. T.; Wu, S. chee; Yang, S. W.; Che, C. H.; Lien, H. L.; Huang, D. H. Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 373–380.
(95) Jiang, Z.; Lv, L.; Zhang, W.; Du, Q.; Pan, B.; Yang, L.; Zhang, Q. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. *Water Res.* **2011**, *45* (6), 2191–2198.
(96) Kanel, S. R.; Choi, H. Transport characteristics of surface-modified nanoscale zero-valent iron in porous media. *Water Sci. Technol.* **2007**, *55* (1–2), 157–162.
(97) Kanel, S. R.; Goswami, R. R.; Clement, T. P.; Barnett, M. O.; Zhao, D. Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (3), 896–900.
(98) Stefaniuk, M.; Oleszczuk, P.; Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* **2016**, *287*, 618–632.
(99) Yan, W.; Herzing, A. A.; Li, X. Q.; Kiely, C. J.; Zhang, W. X. Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (11), 4288–4294.
(100) Su, Y.; Adeleye, A. S.; Huang, Y.; Sun, X.; Dai, C.; Zhou, X.; Zhang, Y.; Keller, A. A. Simultaneous removal of cadmium and nitrate in aqueous media by nanoscale zerovalent iron (nZVI) and Au doped nZVI particles. *Water Res.* **2014**, *63*, 102–111.
(101) Kanel, S. R.; Nepal, D.; Manning, B.; Choi, H. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *9* (5), 725–735.
(102) Zhao, X.; Dou, X.; Mohan, D.; Pittman, C. U.; Ok, Y. S.; Jin, X. Antimonate and antimonite adsorption by a polyvinyl alcohol-stabilized granular adsorbent containing nanoscale zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* **2014**, *247*, 250–257.
(103) Liu, Q.; Bei, Y.; Zhou, F. Removal of lead(II) from aqueous solution with amino-functionalized nanoscale zero-valent iron. *Cent. Eur. J. Chem.* **2009**, *7* (1), 79–82.
(104) Huang, G.; Wang, M.; Hu, Y.; Lv, S.; Li, C. Synthesis, characterization, and debromination reactivity of cellulosestabilized Pd/Fe nanoparticles for 2,2',4,4'-tretrabromodiphenyl ether. *PLoS One* **2017**, *12* (3), 1–17.
(105) Jin, X.; Zhuang, Z.; Yu, B.; Chen, Z.; Chen, Z. Functional chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron used to remove acid fuchsine with the assistance of ultrasound. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *136*, 1085–1090.
(106) Xie, Y.; Wu, Y.; Qin, Y.; Yi, Y.; Diao, Z.; Liu, G.; Zhou, T.; Xu, M. Perchlorate degradation in aqueous solution using chitosan-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *171*, 164–173.
(107) Li, J.; Li, H.; Zhu, Y.; Hao, Y.; Sun, X.; Wang, L. Dual roles of amphiphilic triblock copolymer P123 in synthesis of α-Fe nanoparticle/ordered mesoporous silica composites. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258* (2), 657–661.
(108) Sirk, K. M.; Saleh, N. B.; Phenrat, T.; Kim, H.; Dufour, B.; Ok, J.; Golas, P. L.; Matyjeszewski, K.; Lowry, G. V.; TILTON, R. D. Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent Iron particle attachment to soil surface models. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (10), 3803–3808.
(109) Dong, H.; Zeng, G.; Zhang, C.; Liang, J.; Ahmad, K.; Xu, P.; He, X.; Lai, M. Interaction between Cu2+ and different types of surface-modified nanoscale zero-valent iron during their transport in porous media. *J. Environ. Sci.* **2015**, *32*, 180–188.
(110) Gould, J. P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Res.* **1982**, *16* (6), 871–877.
(111) Senzaki, T.; Kumangai, Y. Reductive degradation of chlorinated organic hydrocarbons by iron powder. *Kogyo Yosui* **1988**, *357* (2), 2–7.
(112) Senzaki, T. Removal of chlorinated compounds from wastewater by reduction process: III. Treatment of trichloroethylene with iron powder. *Kogyo Yosui* **1991**, *391*, 29–35.
(113) O'Hannesin, S.; Gillham, R. A permeable reaction wall for in situ degradation of halogenated ogranic compounds. In *The 45t Canadian Geotechnical Society Conference, Toronto, Ontario, Canada*; 1992.
(114) Johnson, T. L.; Scherer, M. M.; Tratnyek, P. G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (8), 2634–2640.
(115) Zhang, W. X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanoparticle Res.* **2003**, *5* (3–4), 323–332.
(116) Zhang, W.; Wang, C.-B.; Lien, H.-L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catal. Today* **1998**, *40* (4), 387–395.
(117) Boparai, H. K.; Joseph, M.; O'Carroll, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (1), 458–465.

(118) Zhang, J.; Hao, Z.; Zhang, Z.; Yang, Y.; Xu, X. Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Saf. Environ. Prot.* **2010**, *88* (6), 439–445.
(119) Shin, K. H.; Cha, D. K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* **2008**, *72* (2), 257–262.
(120) Ryu, A.; Jeong, S. W.; Jang, A.; Choi, H. Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *105* (1–2), 128–135.
(121) Zhang, Y.; Li, Y.; Li, J.; Hu, L.; Zheng, X. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171* (2), 526–531.
(122) Chen, H.; Luo, H.; Lan, Y.; Dong, T.; Hu, B.; Wang, Y. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192* (1), 44–53.
(123) Fang, Z.; Chen, J.; Qiu, X.; Qiu, X.; Cheng, W.; Zhu, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* **2011**, *268* (1–3), 60–67.
(124) Chen, J.; Qiu, X.; Fang, Z.; Yang, M.; Pokeung, T.; Gu, F.; Cheng, W.; Lan, B. Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. *Chem. Eng. J.* **2012**, *181–182*, 113–119.
(125) Fan, J.; Guo, Y.; Wang, J.; Fan, M. Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166* (2–3), 904–910.
(126) Shu, H. Y.; Chang, M. C.; Yu, H. H.; Chen, W. H. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314* (1), 89–97.
(127) Shu, H. Y.; Chang, M. C.; Chen, C. C.; Chen, P. E. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184* (1–3), 499–505.
(128) Cundy, A. B.; Hopkinson, L.; Whitby, R. L. D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci. Total Environ.* **2008**, *400* (1–3), 42–51.
(129) Zboril, R.; Andrle, M.; Oplustil, F.; Machala, L.; Tucek, J.; Filip, J.; Marusak, Z.; Sharma, V. K. Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 126–130.
(130) Zhang, Y.; Li, Y.; Zheng, X. Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409* (3), 625–630.
(131) Joo, S. H.; Feitz, A. J.; Waite, T. D. Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (7), 2242–2247.
(132) Kuang, Y.; Wang, Q.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *410*, 67–73.
(133) Hoag, G. E.; Collins, J. B.; Holcomb, J. L.; Hoag, J. R.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Degradation of bromothymol blue by "greener" nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (45), 8671.
(134) Huang, L.; Weng, X.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *130*, 295–301.
(135) Mystrioti, C.; Sparis, D.; Papasiopi, N.; Xenidis, A.; Dermatas, D.; Chrysochoou, M. Assessment of polyphenol coated Nano zero Valent iron for hexavalent chromium removal from contaminated waters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2015**, *94* (3), 302–307.
(136) Mystrioti, C.; Xanthopoulou, T. D.; Tsakiridis, P. E.; Papassiopi, N.; Xenidis, A. Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron synthesis and application for hexavalent chromium reduction. *Sci. Total Environ.* **2016**, *539*, 105–113.
(137) Wang, T.; Lin, J.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **2014**, *83*, 413–419.
(138) Guan, X.; Jiang, X.; Qiao, J.; Zhou, G. Decomplexation and subsequent reductive removal of EDTA-chelated CuII by zero-valent iron coupled with a weak magnetic field: Performances and mechanisms. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *300*, 688–694.
(139) Alowitz, M. J.; Scherer, M. M. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (3), 299–306.
(140) Chen, J. L.; Al-Abed, S. R.; Ryan, J. A.; Li, Z. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* **2001**, *83* (3), 243–254.
(141) Choe, S.; Liljestrand, H. M.; Khim, J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Appl. Geochemistry* **2004**, *19* (3), 335–342.
(142) Bae, S.; Hanna, K. Reactivity of Nanoscale Zero-Valent Iron in Unbuffered Systems: Effect of pH and Fe(II) Dissolution. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (17), 10536–10543.
(143) Noubactep, C. Metallic iron for safe drinking water worldwide. *Chem. Eng. J.* **2010**, *165* (2), 740–749.
(144) Shimizu, A.; Tokumura, M.; Nakajima, K.; Kawase, Y. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *201–202*, 60–67.
(145) Yoon, I. H.; Bang, S.; Chang, J. S.; Gyu Kim, M.; Kim, K. W. Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in $Fe^{(0)}/H_2O$ systems. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (1), 855–862.
(146) Im, J. K.; Son, H. S.; Zoh, K. D. Perchlorate removal in Fe^0/H_2O systems: Impact of oxygen availability and UV radiation. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192* (2), 457–464.
(147) Liang, L.; Sun, W.; Guan, X.; Huang, Y.; Choi, W.; Bao, H.; Li, L.; Jiang, Z. Weak magnetic field significantly enhances selenite removal kinetics by zero valent iron. *Water Res.* **2014**, *49*, 371–380.

(148) Baikousi, M.; Daikopoulos, C.; Georgiou, Y.; Bourlinos, A.; Zbo??il, R.; Deligiannakis, Y.; Karakassides, M. A. Novel ordered mesoporous carbon with innate functionalities and superior heavy metal uptake. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (33), 16961–16971.
(149) Baikousi, M.; Georgiou, Y.; Daikopoulos, C.; Bourlinos, A. B.; Filip, J.; Zbořil, R.; Deligiannakis, Y.; Karakassides, M. A. Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal. *Carbon N. Y.* **2015**, *93*, 636–647.
(150) Mackenzie, K.; Schierz, A.; Georgi, A.; Kopinke, F. D. Colloidal activated carbon and carbo-iron - Novel materials for in-situ groundwater treatment. *Glob. Nest J.* **2008**, *10* (1), 54–61.
(151) Mackenzie, K.; Bleyl, S.; Georgi, A.; Kopinke, F. D. Carbo-Iron - An Fe/AC composite - As alternative to nano-iron for groundwater treatment. *Water Res.* **2012**, *46* (12), 3817–3826.
(152) Jozic, M.; Peer, T.; Malissa, H. Rapid test methods for the field screening of heavy metals in soil samples. *Water Air Soil Pollut* **2009**, *199*, 291–300.
(153) Hai, H. T.; Kura, H.; Takahashi, M.; Ogawa, T. Facile synthesis of Fe3O4 nanoparticles by reduction phase transformation from γ-Fe2O3 nanoparticles in organic solvent. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341* (1), 194–199.
(154) Kaslik, J.; Filip, J.; Sedenkova, V.; Tucek, J.; Cuda, J.; Zboril, R. Thermally induced solid-state route toward magnetite nanoparticles with controlled stoichiometry. *Mossbauer Spectrosc. Mater. Sci. - 2012* **2012**, 75–87.
(155) Arnold, W. A.; Roberts, A. L. Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with $Fe^{(0)}$ Particles. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (9), 1794–1805.
(156) Schafer, D.; Kober, R.; Dahmke, A. Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron—experimental results and numerical simulation. *J. Contam. Hydrol.* **2003**, *65*, 183–202.
(157) Jamei, M. R.; Khosravi, M. R.; Anvaripour, B. A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21* (1), 226–233.
(158) Cheng, W.; Tang, K.; Qi, Y.; Sheng, J.; Liu, Z. One-step synthesis of superparamagnetic monodisperse porous Fe3O4 hollow and core-shell spheres. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (9), 1799.
(159) Nogués, J.; Schuller, I. K. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *192* (2), 203–232.
(160) Li, W.; Gao, S.; Wu, L.; Qiu, S.; Guo, Y.; Geng, X.; Chen, M.; Liao, S.; Zhu, C.; Gong, Y.; et al. High-density three-dimension graphene macroscopic objects for high-capacity removal of heavy metal ions. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–6.
(161) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (7), 2717–2730.
(162) He, Z.; Maurice, J.-L.; Gohier, A.; Lee, C. S.; Pribat, D.; Cojocaru, C. S. Iron Catalysts for the Growth of Carbon Nanofibers: Fe, Fe 3 C or Both? *Chem. Mater.* **2011**, *23* (24), 5379–5387.
(163) Zhang, H. The Mossbauer spectra of graphite-encapsulated iron and iron compound nanocrystals prepared in carbon arc method. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1845.
(164) Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. *Mössbauer spectroscopy*; Chapman and Hall: London, 1971.
(165) David, B.; Pizurova, N.; Schneeweiss, O.; Bezdicka, P.; Morjan, I.; Alexandrescu, R. Preparation of iron/graphite core-shell structured nanoparticles. *J. Alloy. Compd.* **2004**, *378*, 112.
(166) Pringle, O. A.; Long, G. J.; Li, J. L.; James, W. J.; Grandjean, F.; Hadjipanayis, G. C. Magnetic Properties of a Novel Iron Carbide Film, Fe7C3, Formed in a Glow Discharge. *IEEE Trans. Magn.* **1992**, *28*, 2862.
(167) Bystrzejewski, M.; Grabias, A.; Borysiuk, J.; Huczko, A.; Lange, H. Mossbauer spectroscopy studies of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles obtained by different routes. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*.
(168) Karabelli, D.; Shahwan, T.; Erog, A. E.; Scott, T. B.; Hallam, K. R.; Lieberwirth, I. Batch Removal of Aqueous Cu^{2+} Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron : A. *Society* **2008**, 4758–4764.
(169) Petersen, E. J.; Pinto, R. A.; Shi, X.; Huang, Q. Impact of size and sorption on degradation of trichloroethylene and polychlorinated biphenyls by nano-scale zerovalent iron. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *243*, 73–79.
(170) Dong, H.; Zhao, F.; He, Q.; Xie, Y.; Zeng, Y.; Zhang, L.; Tang, L.; Zeng, G. Physicochemical transformation of carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles (nZVI) in simulated groundwater under anaerobic conditions. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *175*, 376–383.
(171) Liu, J.; Liu, A.; Zhang, W. xian. The influence of polyelectrolyte modification on nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aggregation, sedimentation, and reactivity with Ni(II) in water. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 268–274.

8. Přílohy

- **Příloha 1**: Přehled odbourávacích kapacit různých materiálů při odstraňování Cu^{2+} iontů.

- **Příloha 2: Slovák P**‡, Malina O‡, Kašlík J, Tomanec O, Tuček J, Petr M, Filip J, Zoppellaro G*, Zbořil R*: Zero-valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architecture Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, 4, 2748−2753

- **Příloha 3: Slovák P**, Soukupová J, Lacina P, Kašlík J, Novák P, Bleyl S, Filip J, Zbořil R*: Increased reactivity of oxide-passivated nZVI through activation process: Explanation of reaction mechanism and field-scale demonstration, *Journal of Hazardous Materials*, 2018, Under review (12.4.2018).

- **Příloha 4: Slovák P**, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou, způsob jejich přípravy a jejich použití. Česká republika. *Patentový spis CZ 306844. 28.6.2017*

- **Příloha 5: Slovák P**, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou. Česká republika. *Užitný vzor CZ 29862 U1. 11.10.2016*

Materiál	Odbourávací kapacita (mg/g)	Reference
Funkční materiály		
Aminated polyacrylonitrile fibers	31,45	[1]
Chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes	48,20	[2]
Aminated polyacrylonitrile nanofibers	116,52	[3]
Aniline formaldehyde condensate (AFC) coated on silica gel	76,33	[4]
Glutaraldehyde/aminopropyltriethoxysilane/Fe_3O_4 NPs	61,07	[5]
copper ion-imprinted chitosan/*Sargassum* sp. composite	68,63	[6]
Poly(hydroxyethyl methacrylate) nanobeads containing imidazole groups	58,00	[7]
Pectin–iron oxide magnetic nanocomposite	48,99	[8]
Nano-hydroxyapatite/chitosan composite	6,2	[9]
Electrosterically stabilized nanocrystalline cellulose	185,00	[10]
Magnetic chitosan beads	129,60	[11]
Plasma polymer functionalized silica particles	25,00	[12]
Carbonaceous sulfur-containing chitosan–Fe(III)	413,20	[13]
Polyvinylpyrrolidone-reduced graphene oxide	1689	[14]
GO/Fe_3O_4/PEI	157	[15]
GO nanosheets crosslinked with poly(allylamine hydrochloride)	349,03	[16]
Facial composite adsorbent	176,27	[17]
Novel magnetic weak acid resin	267,2	[18]
Superabsorbent sodium polyacrylate composite	243,91	[19]
Citric acid-modified cellulose	15,1	[20]
Multi-amines decorated resin	322,18	[21]
Mercapto functionalized palygorskite	30	[22]
Gemini surfactant modified rectorite	15,16	[23]
Polystyrene supported chitosan thin-film	99,8	[24]
Esterified orange peel cellulose biosorbent	77,53	[25]
Grafted chitosan beads	126,00	[26]
Monolithic adsorbents	245,00 (theoretical)	[27]
functional silylating agents containing thiourea	79,43	[28]
chitosan/poly(methacrylic acid) graft copolymer	170	[29]
Chitosan/cellulose film combination	122	[30]
Amino-functionalized silica	33,45	[31]
Biomasa		
Fungus *Aspergillus niger*	2,66	[32]
Sphaerotilus natans biomass	57,51	[33]
Brown marine alga *S. filipendula*	54,00	[34]
Sargassum algal biomass	73,08	[35]
Brown marine algae (*Ecklonia radiata*)	70,54	[36]
Algae *Gelidium*	33,00	[37]
Re-hydrated biomass of *Spirulina platensis*	96,80	[38]
Shorea robusta tree barks	51,4	[39]
Pseudomonas pseudoalcaligenes	46,8	[40]
Algal biomass	160	[41]
Heavy-metal resistant bacterial consortium	450	[42]
Cell wall	84	[43]
Immobilized microorganisms on polyurethane foam	28,74	[44]
wine-relevant *lactobacilli*	46,17	[45]
Posidonia oceanic	85,78	[46]
Cyanospira capsulate	240	[47]

Pseudomonas Syringae	20	[48]
Immobilized *Microcystis aeruginosa*	8,94	[49]
Aspergillus terreus	15,24	[50]
Aspergillus niger	34,13	[51]
Trametes versicolor	60,48	[52]
Rhizopus oryzae	43,7	[53]
Penicillium chrysogenum	60	[54]
Immobilized *T. versicolor* + Montmorillonite clay	62,8	[55]
Caulerpa lentillifera	0,04	[56]
Ulothrix zonata	176,2	[57]
Pithophora oedogonia	23,08	[58]
Bjerkundera Sp.	12,08	[59]
Penicillium simplicissimum	112,3	[60]
Algal waste gelidium	31,14	[61]
Undaria pinnatifida	38,82	[62]
Asparagpsis Armata	21,3	[63]
Fucus vesiculosus	114,9	[64]
Enterobacter Sp. J1	32,5	[65]
Pseudomonas Putida	6,24	[66]
Paenibacillus polymyxa	112	[67]
Sphaerotillus Natans	60	[68]
Sphaerotillus Natans Gram negative bacteria	44,48	[69]
Bakers yeast	65	[70]
Uhlíkové materiály / (bio)chars		
Carbon nanotube/calcium alginate composite	67,90	[71]
Granular activated carbon Darco 12-20 mesh	173,85	[72]
High-density 3-D graphene macroscopic objects	3820	[73]
Carbon nanocomposites	256	[74]
Mesoporous carbon	117,1	[75]
Pinewood char	4,46	[76]
Alkali activated switchgrass biochar	31,00	[77]
Thermally treated olive pomace	17,79	[78]
Phenolic resin-based carbon	247	[79]
Pecan shells	95	[80]
Chestnut shell activated C	100	[81]
Grape seed activated C	48,79	[81]
Hazelnut husk	6,65	[82]
Peanut shell	50,39	[83]
Hazelnut shells impregnated with H_2SO_4	58,27	[84]
Hulls of *ceiba pentandra* (tree)	24,21	[85]
Odpady		
Sewage sludge ash	4,10	[86]
Partially deacetylated prawn shell	16,90	[87]
Pelletized peanut hulls	12,00	[88]
Sour orange residue	21,70	[89]
Phosphated apple residues	36,20	[90]
Spent-grain	10,47	[91]
Carbonate hydroxylapatite from eggshell waste	142,86	[92]
Olive mill residues	13,50	[93]
Newspaper pulp	30,00	[94]
Pre-treated powdered waste sludge	156,00	[95]
Sewage sludge	5,71	[96]

Pomace ashes	6,98	[96]
Activated sludge	35,00	[97]
Industrial oil sludge based adsorbent	85,25	[98]
Grape stalk	42,92	[99]
Brine sediments (industrial residue)	4,69	[100]
Prismatic oyster shell powder	8,9	[101]
Sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid	119,43	[102]
Sugarcane bagasse	9,48	[103]
H_3PO_4 activated rubber wood sawdust	5,6	[104]
Citric acid functionalizing wheat straw	78,13	[105]
Acid-pretreated bivalve mollusk shells	138,95	[106]
Tea Waste	21,02	[107]
Chemically modified corncobs	26,00	[108]
Sargassum wightii	115	[109]
Garden grass	58,34	[110]
Orange peel	86,73	[111]
Spent coffee grains	60,37	[112]
Přírodní materiály		
Rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder	8,92	[113]
Natural zeolite	1,59	[114]
Phosphate rock	10,80	[115]
Purolite C100-MB resin	121,50	[116]
Mimosa tannin resin	43,71	[117]
Valonia tannin resin	44,24	[118]
Manganese-coated sand	1,03	[119]
Chitosan	85,79	[120]
Dolomite–palygorskite clay	225,7	[121]
Eucalyptus leaves	1,92	[122]
Hydrilla verticillata (plant)	30,8	[123]
Palm oil fruit shells	60	[124]
Banana peel	8,24	[103]
Watermelon rind	5,73	[103]
Ash zeolite	27,90	[125]
Insoluble wood xanthate	27,8	[126]
Ostatní anorganické materiály/kompozity		
Zero-valent iron	96,9	[127]
Zero-valent iron/pumice	15,00	[128]
Zero-valent iron/sand mixture	13,33	[129]
Nano-scale diboron trioxide/titanium dioxide	82	[130]
nZVI	250	[131]
nZVI + recirculation	343	[132]
3D-spherical nZVI	**623**	**Tato práce**

Reference

(1) S. Deng, B. Bai, J. Chen, *Langmuir* **2003**, *19*, 5058–5064.
(2) C. Liu, R. Bai, *J Membrane Sci* **2006**, *284*, 313–322.
(3) P. Neghlani, M. Rafizadeh, F. Taromi, *J Hazard Mater* **2011**, *186*, 182–189.
(4) G. Kumar, P. Kumar, S. Chakraborty, M. Ray, *Sep Purif Technol* **2007**, *57*, 47–56.
(5) M. Ozmen, K. Can, G. Arslan, A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, *Desalination* **2010**, *254*, 162–169.
(6) H. Liu, F. Yang, Y. Zheng, J. Kang, J. Qu, J. Chen, *Water Res* **2011**, *45*, 145–154.
(7) D. Türkmen, E. Yılmaz, N. Öztürk, S. Akgöl, A. Denizli, *Mater Sci Eng C* **2009**, *29*, 2072–2078.
(8) J.-L. Gong, X.-Y. Wang, G.-M. Zeng, L. Chen, J.-H. Deng, X.-R. Zhang, Q.-Y. Niu, *Chem Eng J* **2012**, *185*, 100–107.
(9) M. Gandhi, G. N. Kousalya, S. Meenakshi, *Int J Biol Macromol* **2011**, *48*, 119–124.

(10) A. Sheikhi, S. Safari, H. Yang, T. Ven, *Acs Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 11301–11308.
(11) W. Jiang, W. Wang, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, L. Lv, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 3421–3426.
(12) B. Akhavan, K. Jarvis, P. Majewski, *Acs Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 4265–4274.
(13) Y. Wen, J. Ma, J. Chen, C. Shen, H. Li, W. Liu, *Chem Eng J* **2015**, *259*, 372–380.
(14) Y. Zhang, H. Chi, W. Zhang, Y. Sun, Q. Liang, Y. Gu, R. Jing, *Nano-micro Lett* **2014**, *6*, 80–87.
(15) N. Sui, L. Wang, X. Wu, X. Li, J. Sui, H. Xiao, M. Liu, J. Wan, W. Yu, *Rsc Adv* **2014**, *5*, 746–752.
(16) H. Xing, J. Chen, X. Sun, Y. Huang, Z. Su, S. Hu, W. Weng, S. Li, H. Guo, W. Wu, et al., *Chem Eng J* **2015**, *263*, 280–289.
(17) M. Awual, *Chem Eng J* **2015**, *266*, 368–375.
(18) L. Fu, C. Shuang, F. Liu, A. Li, Y. Li, Y. Zhou, H. Song, *J Hazard Mater* **2014**, *272*, 102–111.
(19) Y. Yu, R. Peng, C. Yang, Y. Tang, *J Mater Sci* **2015**, *50*, 5799–5808.
(20) C.-H. Wu, C.-Y. Kuo, P.-K. Hong, M.-J. Chen, *Desalination Water Treat* **2014**, 1–11.
(21) C. Ling, F. Liu, Z. Pei, X. Zhang, M. Wei, Y. Zhang, L. Zheng, J. Zhang, A. Li, B. Xing, *Sci Reports* **2015**, *5*.
(22) J. Han, X. Liang, Y. Xu, Y. Xu, *J Ind Eng Chem* **2015**, *23*, 307–315.
(23) G. Han, Y. Han, X. Wang, S. Liu, R. Sun, *Appl Surf Sci* **2014**, *317*, 35–42.
(24) W. Jiang, X. Chen, B. Pan, Q. Zhang, L. Teng, Y. Chen, L. Liu, *J Hazard Mater* **2014**, *276*, 295–301.
(25) D. Lu, Q. Cao, X. Li, X. Cao, F. Luo, W. Shao, *Hydrometallurgy* **2009**, *95*, 145–152.
(26) M. Gandhi, G. N. Kousalya, N. Viswanathan, S. Meenakshi, *Carbohyd Polym* **2011**, *83*, 1082–1087.
(27) T. Klein, J. Wehling, L. Treccani, K. Rezwan, *Environ Sci Technol* **2013**, *47*, 1065–1072.
(28) F. Oliveira, E. Filho, M. Melo, C. Airoldi, *Surf Sci* **2009**, *603*, 2200–2206.
(29) K. El-Tahlawy, S. El-Rafie, A. Aly, *Carbohyd Polym* **2006**, *66*, 176–183.
(30) I. Lima, A. Lazarin, C. Airoldi, *Int J Biol Macromol* **2005**, *36*, 79–83.
(31) D. Quang, J. Kim, P. Sarawade, D. Tuan, H. Kim, *J Ind Eng Chem* **2012**, *18*, 83–87.
(32) A. Kapoor, T. Viraraghavan, D. R. Cullimore, *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 95–104.
(33) A. Esposito, F. Pagnanelli, A. Lodi, C. Solisio, F. Vegliò, *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 129–141.
(34) B. Volesky, J. Weber, J. M. Park, *Water Res* **2003**, *37*, 297–306.
(35) D. Kratochvil, B. Volesky, *Water Res* **1998**, *32*, 2760–2768.
(36) J. Matheickal, Q. Yu, J. Feltham, *Environ Technol* **1997**, *18*, 25–34.
(37) V. Vilar, C. Botelho, R. Boaventura, *Bioresource Technol* **2008**, *99*, 750–762.
(38) C. Solisio, A. Lodi, P. Torre, A. Converti, M. Borghi, *Bioresource Technol* **2006**, *97*, 1756–1760.
(39) B. Reddy, N. Mirghaffari, I. Gaballah, *Resour Conservation Recycl* **1997**, *21*, 227–245.
(40) W. Leung, H. Chua, W. Lo, *Appl Biochem Biotech* **2001**, *91-93*, 171–184.
(41) A. K. Christoforidis, S. Orfanidis, S. K. Papageorgiou, A. N. Lazaridou, E. P. Favvas, A. C. Mitropoulos, *Chem Eng J* **2015**, *277*, 334–340.
(42) I. Carpio, G. Machado-Santelli, S. Sakata, S. Filho, D. Rodrigues, *Water Res* **2014**, *62*, 156–166.
(43) S. Behnam, A. Zamani, K. Karimi, A. Mehrabani-Zeinabad, *J Disper Sci Technol* **2015**, *36*, 866–876.
(44) L.-C. Zhou, Y.-F. Li, X. Bai, G.-H. Zhao, *J Hazard Mater* **2009**, *167*, 1106–1113.
(45) S. Schut, S. Zauner, G. Hampel, H. König, H. Claus, *Int J Food Microbiol* **2011**, *145*, 126–131.
(46) M. Izquierdo, C. Gabaldón, P. Marzal, F. Alvarez-Hornos, *Bioresource Technol* **2009**, *101*, 510–7.
(47) R. Paperi, E. Micheletti, R. Philippis, *J Appl Microbiol* **2006**, *101*, 1351–6.
(48) C. Hall, D. S. Wales, M. A. Keane, *Separation Science and Technology* **2001**, *36*, 223–240.
(49) S. Pradhan, L. C. Rai, *World J Microbiol Biotechnology* **2001**, *17*, 829–832.
(50) F. J. Cerino-Córdova, A. M. García-León, E. Soto-Regalado, M. N. Sánchez-González, T. Lozano-Ramírez, B. C. García-Avalos, J. A. Loredo-Medrano, *J Environ Manage* **2012**, *95*, S77–S82.
(51) K. Tsekova, D. Todorova, V. Dencheva, S. Ganeva, *Bioresource Technol* **2010**, *101*, 1727–1731.
(52) T. Sahan, H. Ceylan, N. Sahiner, N. Aktaş, *Bioresource Technol* **2010**, *101*, 4520–6.
(53) K. Bhainsa, S. D'Souza, *Bioresource Technol* **2007**, *99*, 3829–35.
(54) S. Deng, Y. Ting, *Langmuir Acs J Surfaces Colloids* **2005**, *21*, 5940–8.
(55) S. Akar, T. Akar, Z. Kaynak, B. Anilan, A. Cabuk, Ö. Tabak, T. Demir, T. Gedikbey, *Hydrometallurgy* **2009**, *97*, 98–104.
(56) P. Pavasant, R. Apiratikul, V. Sungkhum, P. Suthiparinyanont, S. Wattanachira, T. Marhaba, *Bioresource Technol* **2005**, *97*, 2321–9.
(57) Y. Nuhoglu, E. Malkoc, A. Gürses, N. Canpolat, *Bioresource Technol* **2002**, *85*, 331–3.
(58) A. Singh, D. Kumar, J. Gaur, *J Hazard Mater* **2007**, *152*, 1011–9.
(59) X. Li, Q. Xu, G. Han, W. Zhu, Z. Chen, X. He, X. Tian, *J Hazard Mater* **2008**, *165*, 469–74.
(60) X. Li, D. Liao, X. Xu, Q. Yang, G. Zeng, W. Zheng, L. Guo, *J Hazard Mater* **2008**, *159*, 610–615.
(61) V. Vilar, C. Botelho, J. Pinheiro, R. Domingos, R. Boaventura, *J Hazard Mater* **2008**, *163*, 1113–22.
(62) C.-Y. Chen, M.-S. Lin, K.-R. Hsu, *J Hazard Mater* **2008**, *152*, 986–993.
(63) E. Romera, F. González, A. Ballester, M. L. Blázquez, J. A. Muñoz, *Bioresource Technol* **2007**, *98*, 3344–3353.
(64) E. Cochrane, S. Lu, S. Gibb, I. Villaescusa, *J Hazard Mater* **2006**, *137*, 198–206.
(65) W.-B. Lu, J.-J. Shi, C.-H. Wang, J.-S. Chang, *J Hazard Mater* **2006**, *134*, 80–86.
(66) G. Uslu, M. Tanyol, *J Hazard Mater* **2006**, *135*, 87–93.
(67) M. Acosta, E. Valdman, S. Leite, F. Battaglini, S. Ruzal, *World J Microbiol Biotechnology* **2005**, *21*, 1157–1163.
(68) F. Beolchini, F. Pagnanelli, L. Toro, F. Vegliò, *Water Res* **2005**, *40*, 144–52.
(69) F. Pagnanelli, A. Esposito, L. Toro, F. Vegliò, *Water Res* **2003**, *37*, 627–633.

(70) J. Yu, M. Tong, X. Sun, B. Li, *Bioresource Technol* **2007**, *99*, 2588–93.
(71) Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, Y. Xia, *J Hazard Mater* **2010**, *177*, 876–880.
(72) C. GABALDÓN, P. MARZAL, A. SECO, J. GONZALEZ, *Separ Sci Technol* **2000**, *35*, 1039–1053.
(73) W. Li, S. Gao, L. Wu, S. Qiu, Y. Guo, X. Geng, M. Chen, S. Liao, C. Zhu, Y. Gong, et al., *Sci Reports* **2013**, *3*.
(74) A. Dichiara, M. Webber, W. Gorman, R. Rogers, *Acs Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 15674–15680.
(75) Z. Li, S. Ren, *J Mater Sci* **2015**, *50*, 4600–4609.
(76) Z. Liu, F.-S. Zhang, J. Wu, *Fuel* **2010**, *89*, 510–514.
(77) P. Regmi, J. Moscoso, S. Kumar, X. Cao, J. Mao, G. Schafran, *J Environ Manage* **2012**, *109*, 61–69.
(78) P. Francesca, M. Sara, T. Luigi, *Water Res* **2008**, *42*, 2953–2962.
(79) C.-G. Lee, J.-W. Jeon, M.-J. Hwang, K.-H. Ahn, C. Park, J.-W. Choi, S.-H. Lee, *Chemosphere* **2015**, *130*, 59–65.
(80) R. Shawabkeh, D. Rockstraw, R. Bhada, *Carbon* **2002**, *40*, 781–786.
(81) D. Ozçimen, A. Ersoy-Meriçboyu, *J Hazard Mater* **2009**, *168*, 1118–25.
(82) M. Imamoglu, O. Tekir, *Desalination* **2008**, *228*, 108–113.
(83) K. Wilson, H. Yang, C. Seo, W. Marshall, *Bioresource Technol* **2005**, *97*, 2266–70.
(84) E. Demirbas, N. Dizge, M. T. Sulak, M. Kobya, *Chem Eng J* **2009**, *148*, 480–487.
(85) M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, *Bioresource Technol* **2005**, *96*, 1518–21.
(86) S.-C. Pan, C.-C. Lin, D.-H. Tseng, *Resour Conservation Recycl* **2003**, *39*, 79–90.
(87) K. H. Chu, *Journal of Hazardous Materials* **2002**, *B90*, 77–95.
(88) P. . Johnson, M. . Watson, J. Brown, I. . Jefcoat, *Waste Manage* **2002**, *22*, 471–480.
(89) M. Khormaei, B. Nasernejad, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, *J Hazard Mater* **2007**, *149*, 269–274.
(90) S.-H. Lee, J.-W. Yang, *Separ Sci Technol* **1997**, *32*, 1371–1387.
(91) S. Lu, S. Gibb, *Bioresource Technol* **2008**, *99*, 1509–1517.
(92) W. Zheng, X. Li, Q. Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang, J. Liu, *J Hazard Mater* **2007**, *147*, 534–539.
(93) F. Vegliò, F. Beolchini, M. Prisciandaro, *Water Res* **2003**, *37*, 4895–4903.
(94) S. Chakravarty, S. Pimple, H. Chaturvedi, S. Singh, K. K. Gupta, *J Hazard Mater* **2008**, *159*, 396–403.
(95) M. Pamukoglu, F. Kargi, *Process Biochem* **2006**, *41*, 1047–1054.
(96) J. Bouzid, Z. Elouear, M. Ksibi, M. Feki, A. Montiel, *J Hazard Mater* **2008**, *152*, 838–845.
(97) J. Chen, D. Lie, L. Wang, S. Wu, B. Zhang, *J Chem Technol Biot* **2002**, *77*, 657–662.
(98) M. Seredych, T. Bandosz, *J Colloid Interf Sci* **2006**, *302*, 379–388.
(99) C. Escudero, C. Gabaldón, P. Marzal, I. Villaescusa, *J Hazard Mater* **2008**, *152*, 476–485.
(100) L. Agouborde, R. Navia, *J Hazard Mater* **2009**, *167*, 536–544.
(101) Q. Wu, J. Chen, M. Clark, Y. Yu, *Appl Surf Sci* **2014**, *311*, 264–272.
(102) H. Altundogan, N. Arslan, F. Tumen, *J Hazard Mater* **2007**, *149*, 432–9.
(103) C. Liu, H. Ngo, W. Guo, K.-L. Tung, *Bioresource Technol* **2012**, *119*, 349–54.
(104) H. Kalavathy, I. Regupathi, M. Pillai, L. Miranda, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2008**, *70*, 35–45.
(105) R. Gong, R. Guan, J. Zhao, X. Liu, S. Ni, *J Health Sci* **2008**, *54*, 174–178.
(106) Y. Liu, C. Sun, J. Xu, Y. Li, *J Hazard Mater* **2009**, *168*, 156–162.
(107) S. Wan, Z. Ma, Y. Xue, M. Ma, S. Xu, L. Qian, Q. Zhang, *Ind Eng Chem Res* **2014**, *53*, 3629–3635.
(108) M. Khan, M. Wahab, *J Hazard Mater* **2007**, *141*, 237–244.
(109) K. Vijayaraghavan, D. Prabu, *J Hazard Mater* **2006**, *137*, 558–564.
(110) M. Hossain, H. Ngo, W. Guo, T. Setiadi, *Bioresource Technol* **2012**, *121*, 386–95.
(111) M. Izquierdo, P. Marzal, P. Lens, *Water Air Soil Pollut* **2013**, *224*, 1507–1521.
(112) F. Cerino-Córdova, P. Díaz-Flores, R. García-Reyes, E. Soto-Regalado, R. Gómez-González, M. Garza-González, E. Bustamante-Alcántara, *Int J Environ Sci Te* **2013**, *10*, 611–622.
(113) W. S. Ngah, M. A. K. M. Hanafiah, *Biochem Eng J* **2008**, *39*, 521–530.
(114) C. Cabrera, C. Gabaldón, P. Marzal, *J Chem Technol Biot* **2005**, *80*, 477–481.
(115) M. Sarioglu, Ü. A. Atay, Y. Cebeci, *Desalination* **2005**, *181*, 303–311.
(116) O. Hamdaoui, *J Hazard Mater* **2009**, *161*, 737–746.
(117) İ. Şengil, M. Özacar, *J Hazard Mater* **2008**, *157*, 277–285.
(118) İ. Şengil, M. Özacar, H. Türkmenler, *J Hazard Mater* **2009**, *162*, 1046–1052.
(119) C.-I. Lee, W.-F. Yang, C.-I. Hsieh, *J Hazard Mater* **2004**, *114*, 45–51.
(120) M. Machado, E. Lopes, K. Sousa, C. Airoldi, *Carbohyd Polym* **2009**, *77*, 760–766.
(121) G. Qiu, Q. Xie, H. Liu, T. Chen, J. Xie, H. Li, *Appl Clay Sci* **2015**, *118*, 107–115.
(122) A. Bsoul, *Desalination Water Treat* **2013**, *52*, 7838–7844.
(123) P. Xue, G. Li, W. Liu, C. Yan, *Chemosphere* **2010**, *81*, 1098–1103.
(124) M. A. Hossain, H. H. Ngo, W. S. Guo, T. V. Nguyen, *Bioresource Technology* **2012**, *113*, 97–101.
(125) M. Harja, G. Buema, D.-M. Sutiman, C. Munteanu, D. Bucur, *Korean J Chem Eng* **2012**, *29*, 1735–1744.
(126) S. Chakraborty, V. Tare, *Bioresource Technol* **2005**, *97*, 2407–13.
(127) T. Statham, K. Mumford, S. Stark, D. Gore, G. Stevens, *Separation Science and Technology* **2015**, *50*, 2427–2435.
(128) N. Moraci, P. Calabrò, *J Environ Manage* **2010**, *91*, 2336–2341.
(129) K. Komnitsas, G. Bartzas, K. Fytas, I. Paspaliaris, *Miner Eng* **2007**, *20*, 1200–1209.
(130) B. Al-Rashdi, C. Tizaoui, N. Hilal, *Chem Eng J* **2012**, *183*, 294–302.
(131) D. Karabelli, C. Üzüm, T. Shahwan, A. Eroğlu, T. Scott, K. Hallam, I. Lieberwirth, *Ind Eng Chem Res* **2008**, *47*, 4758–4764.
(132) S. Li, W. Wang, W. Yan, W. Zhang, *Environ Sci Process Impacts* **2013**, *16*, 524–533.

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Research Article

pubs.acs.org/journal/ascecg

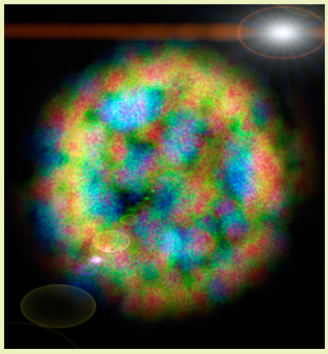
Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment

Petr Slovák, Ondřej Malina, Josef Kašlík, Ondřej Tomanec, Jiří Tuček, Martin Petr, Jan Filip, Giorgio Zoppellaro,* and Radek Zbořil*

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Šlechtitelů 27, 78371 Olomouc, Czech Republic

Supporting Information

ABSTRACT: The large-scale preparation of spherical condensed-type superstructures of zero-valent iron (nZVI), obtained by controlled solid-state reaction through a morphologically conserved transformation of a magnetite precursor, is herein reported. The formed 3D nanoarchitectures (S-nZVI) exhibit enhanced entrapment efficiency of heavy metal pollutants, such as copper, compared to all previously tested materials reported in the literature, thus unveiling the relevance in the material's design of the morphological variable. The superior removal efficiency of these mesoporous S-nZVI superstructures is linked to their extraordinary ability to couple effectively processes such as reduction and sorption of the metal pollutant.



KEYWORDS: *Spherical superstructures, Zero-valent iron, Metal entrapment, Solid-state synthesis, Groundwater treatment, Nanostructured materials*

INTRODUCTION

The growing accumulation of toxic materials in the environment, in both water and soil, represents one of the major risk factors for the public health faced by nations worldwide. In this context, synthetic nanotechnology stands as the forefront of research in the field, aiming to provide sustainable answers to the quest of environmental remediation. Following the extensive research effort of the nanotech-community in the last two decades, a number of functional nanoarchitectures have been ex novo engineered in a way to combine properties such as redox capability, sorption, and entrapment proclivity of toxic inorganic/organic pollutants. Among the highly promising nanostructured materials tested in real world scenarios, the nanoscale zero-valent iron (nZVI) stands as one of the best examples of cost-effective, efficient, and versatile systems. The use of nZVI has been extensively validated in green chemical processes for the removal of toxic molecules, such as halogenated organic compounds,[1] microorganisms involving cyanobacteria,[2] organic dyes,[3,4] warfare agents,[5] inorganic salts,[6] and heavy metals,[7−9] including radioactive waste materials.[10] However, several operational limitations still hold and hamper the broad application of nZVI, limitations that can only be circumvented by encoding in the material a more thoughtful synthetic design. The redox and entrapment efficiency of nZVI particles are known to be strongly linked to the (i) particle dimensions, (ii) their size distribution, (iii) overall morphologies, and (iv) their surface chemistry. Controlling the mutual interplay of these factors in a way to tailor reactivity and stability of nZVI remains a difficult task to accomplish through synthesis. Generally, nZVI particles exhibit higher surface area compared to microscale ZVI, and thus, nZVI are prone to react against toxic pollutants faster than microscale ZVI.[11] However, nZVI particles show a higher tendency of aggregation, and this property is highly detrimental since it drives nanoparticle sedimentation and inactivation more rapidly in comparison to micrometer-scale ZVI.[12] To circumvent the problem and to delay the inactivation process, nZVI has been trapped into host materials such as polymers, porous solids, clays, graphite sheets, and cellulose.[13−16] The generation of these new hybrid nZVI composites has led to an improvement of the nZVI stability and performances. The nanoparticles morphological factor is considered as another key feature that drives nZVI activity and stability, and yet the chemical ability to control and devise morphologically homogeneous nZVI architectures remains up to now poorly explored. So far, three different types of synthetic routes for the production of nZVI have been pursued: (i) bottom-up, (ii) top-down, and (iii) thermal reduction. The bottom-up approach (i) is a process that creates nZVI from smaller particles through agglomeration, deposition, or precipitation of metal salt precursors. The emerging nZVI particles are highly polydispersed, with a significant tendency to agglomerate.[17] The top-down approach (ii) is a method in which nZVI particles are obtained by ball milling and laser ablation techniques, starting from larger ZVI aggregates

Received: February 2, 2016
Revised: March 21, 2016
Published: April 4, 2016

ACS Publications © 2016 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

(micrometer-scale ZVI).[18] The thermal reduction of powdered iron oxide precursor in hydrogen (iii) allows preparation of nZVI in an industrial scale, and the particle size and morphology is dictated by both forms of precursor and high-temperature regime.[5] The bottom-up technique is known to be operationally easy and uses borohydride reduction of ferrous salts to generate highly reactive nZVI.[9] The top-down approach uses mechanical attrition of macroscale Fe^0 in planetary ball mill systems, a route that requires high energy inputs and forms particles that are also prone to aggregation with little control of the final morphology. To the best of our knowledge, the other known methodology used to modify the shape of nZVI particles employs ultrasound waves during borohydride reduction of the metal salt precursors, a process that allows formation of plate, needle, and chain-like nanostructures.[19,20] In this work, we describe the material synthesis, physical properties, and superior metal-entrapment proclivity of the new generation of nZVI architecture, obtained via a morphologically controlled solid-state process, which gives precisely shaped and narrowly polydispersed condensed spherical superstructures of nZVI nanoparticles (termed thereafter S-nZVI). The capability of this advanced S-nZVI 3D arrangement to safely remove harmful pollutants was validated against copper salt ($CuSO_4$) dispersed in water, taken as a model element for d-block metal contaminations. We clearly show that the pollutant sequestration carried out by S-nZVI is boosted by both processes, metal adsorption (Cu^{2+}) and metal reduction, featuring an efficiency in the Cu removal much higher compared to all previously known systems reported in the literature. Furthermore, our work demonstrates the importance of tailoring the material's morphological variable as the key element for the engineering of highly effective and sustainable systems to be applied in water remediation technologies.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and were used as received (except for $CuSO_4 \times 5H_2O$, which was purchased from PENTA). Distilled water (2 μS/cm) was used in the entrapment of copper experiments (pH 7.1).

Preparation of Spherical 3D Condensed-Clustered Fe_3O_4 Nanoparticles. Hollow Fe_3O_4 spheres were prepared adopting the following protocol: 1.08 g of $FeCl_3 \times 6H_2O$ was dissolved in 80 mL of deionized H_2O; then, 2.35 g of sodium citrate ($C_6H_5O_7Na_3 \times 2H_2O$) was added. After dissolution of sodium citrate, 0.72 g of urea (CH_4N_2O) followed by 0.6 g of polyacrylamide (PAM, $(C_3H_5NO)_n$) were added to the water mixture. When all flakes of PAM dissolved (roughly after 1 h under vigorous stirring), the whole solution was transferred to a 100 mL Teflon-lined autoclave and treated for 10 h in a preheated oven at 200 °C. After that, the oven is turned off with the autoclave left inside overnight while cooling. The black-brown product was thoroughly washed several times with ethanol and water (with the use of magnetic separation) and then dried in a vacuum oven at 60 °C overnight.

Preparation of Spherical 3D Condensed-Clustered Zero-Valent Iron Nanoparticles (S-nZVI). Thermally induced transformation of Fe_3O_4 to S-nZVI was performed in a reaction chamber XRK900 (Anton Paar) mounted to the XRD diffractometer. Here, 90 mg of Fe_3O_4 3D condensed-clustered nanoparticles was isothermally annealed at a temperature of 300 °C under continuous flow of hydrogen gas (99.999%; 30 mL/min) with pressure of 2 bar for 200 min. The in situ diffraction patterns were captured every 10 min. The chamber was purified with nitrogen gas for 5 min before the experiment. The captured data were processed in High Score Plus software in conjunction with PDF4+ and ICSD databases.

Characterization Techniques. X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were recorded on a PANanalytical X'Pert PRO diffractometer in Bragg–Brentano geometry with iron filtered Co K_α radiation (40 kV, 30 mA) equipped with an Xcelerator detector and programmable divergence and diffracted beam anti scatter slits.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were taken on a Hitachi 6600 FEG microscope operating in the secondary electron mode with an accelerating voltage of 5 kV. The sample–detector distance was set to 7.3 mm.

Transmission electron microscopy (TEM) investigations were performed at 80 kV accelerating voltage on a FEI TitanG2 60–300 transmission electron microscope equipped with X-FEG electron gun, objective lens image spherical aberration corrector, and chemiSTEM EDS detector. In addition, TEM was performed using a JEOL JEM-2010 instrument equipped with a LaB_6 cathode, using accelerating voltage of 160 kV with point-to-point resolution 0.194 nm. A drop of highly diluted sample was dispersed in various solvents, such as hexane, ethanol, or water, and then was placed onto a holey-carbon film supported by a copper mesh TEM grid and dried in vacuum.

Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77.4 K were measured up to the saturation pressure of nitrogen (molecular cross-sectional area of 0.162 nm^2) and obtained by the static volumetric technique on an Autosorb-iQ-C analyzer (Quantachrome). Prior to the measurement, samples were degassed at room temperature for 12 h to reach pressure below 0.001 Torr. Specific surface areas were calculated using the multipoint BET (Brunauer–Emmet–Teller) model. The best fits were obtained using adsorption data in the relative pressures of 0.08–0.25 (p/p_0).

The ^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded with 512 channels and measured at room temperature employing a MS2006 Mössbauer spectrometer based on the virtual instrumentation technique, operating at a constant acceleration mode and equipped with a ^{57}Co(Rh) source. The acquired Mössbauer spectra were processed (i.e., noise filtering and fitting) using the MossWinn software program. The isomer shift values were referred to an α-Fe foil sample at room temperature.

Bulk magnetic susceptibility/magnetic saturation used a superconducting quantum interference device (SQUID, MPMS XL-7, Quantum Design). The hysteresis loops were collected at a temperatures of 300 K and under external magnetic fields ranging from −5 to +5 T.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out with the PHI 5000 VersaProbe II XPS system (Physical Electronics) with a monochromatic Al K_α source (15 kV, 50 W) and photon energy of 1486.7 eV. All the spectra were measured in a vacuum of 1.2×10^{-7} Pa and at a room temperature of 22 °C. The spectra were evaluated with the MultiPak (Ulvac PHI, Inc.) software.

Particle size distributions were determined by a dynamic light scattering (DLS) instrument (Zetasizer, Malvern, U.K.). The samples were prepared by dispersing the S-nZVI in EtOH and treated in an ultrasound water bath for few minutes. About 2 mL of the sample was taken in a cuvette, and particle sizes and size distributions were measured by DLS Nano-ZS software and distribution analyzed using a LogNorm function.

Determination of $CuSO_4$ Removal from Water Solution. The batch experiments for removal of Cu^{2+} from double-distilled water (pH 7.1) in air were performed in 150 mL conical flasks at room temperature. In a typical procedure, a precise amount of S-nZVI was added to 50 mL of solution with the Cu^{2+} concentration equal to 100 mg L^{-1}. Then, it was briefly sonicated and immediately transferred onto a shaker at 250 rpm. After 5, 10, 15, 20, 30, 50, and 90 min, the samples were magnetically separated, and 40 μL aliquots (of sample-free solution) were taken and used for spectrophotometric determination of Cu^{2+} concentration. For the last value (after 90 min), filtration through a 0.4 μm filter was used before determination of Cu^{2+} concentration. The maximum removal capacity of S-nZVI particles was calculated from the values obtained 90 min after addition of S-nZVI to the aqueous solution of Cu^{2+}. All removal experiments were performed in duplicate, and the average data are shown in Figure S1 of the Supporting Information. The spectroscopic determination of

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748–2753

Cu^{2+} was performed though complexation with cuprizone (bis-(cyclohexanone)oxaldihydrazone). Typically, 320 μL of deionized water was mixed with 40 μL of ammonium citrate (c = 0.26 mol L^{-1}), 32 μL of ammonium solution (c = 0.52 mol L^{-1}), and 120 μL of bis(cyclohexanone)oxal dihydrazone (c = 3.6 mmol L^{-1}) in the measurement cell. Subsequently, 40 μL of Cu^{2+} solution with a concentration of Cu^{2+} ranging from 0 to 100 mg L^{-1} was added and diluted with 448 μL of deionized water. The blank solution was prepared with 40 μL of deionized water instead of 40 μL of Cu^{2+}. After 15 min, when the color was completely developed, its absorbance was measured at λ = 600 nm. The concentration of Cu^{2+} was calculated from a calibration curve, which was obtained from measurements of 10 samples with a known Cu^{2+} concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis, Morphological Organization, and Physical Properties of the S-nZVI Nanoarchitecture. The assembly of S-nZVI superstructures is obtained using a two-step synthetic approach. In the first step, magnetite condensed-clustered spheres (Fe_3O_4) are prepared by hydrothermal treatment of ferric chloride ($FeCl_3 \times 6H_2O$),[21] in the presence of sodium citrate, urea, and polyacrylamide. The synthetic details are given in the Experimental Section. The magnetite precursor was characterized for assessing phase purity and morphology by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Representative SEM and TEM micrographs of these nanomagnetite spheres are given in Figure 1a and b, respectively. The so-obtained spheres consist of pure Fe_3O_4 (magnetite), encoding a mean coherent domain of 18 ± 3 nm, as derived from the Rietveld analysis. The magnetite nanoparticles, upon assembling together, form the building constituents of the condensed 3D architectures, which encode an averaged diameter of 280 ± 32 nm in the superclusters. The specific surface area of these 3D magnetite spheres, measured by N_2 adsorption/desorption isotherms, accounts for 32 m^2 g^{-1} (Figure S2, Supporting Information). In the second step, magnetite spheres are reduced in a high-temperature XRD chamber at 300 °C using hydrogen gas and quantitatively yield the final zero-valent iron product, S-nZVI. The SEM and TEM micrographs of S-nZVI are shown in Figure 1c and d, respectively, and the structural stability of S-nZVI in different liquid media (hexane, EtOH, water) is highlighted by the micrographs given in Figures S3−S6 of the Supporting Information. The reaction pathway of magnetite reduction to S-nZVI follows a two-step process as unveiled by in situ high-temperature XRD measurements. The time evolution of the XRD diffraction patterns collected during isothermal annealing of Fe_3O_4 is illustrated in Figure 1e; Figure 1f describes the relative percentage of all species being detected during the solid-state transformation versus annealing time. The amount of magnetite is found to decrease slowly during the annealing, at the expense of the wüstite phase (FeO), regarded here as a reaction intermediate. After more than 50 min of reduction, the diffraction lines at 52° and 78°, arising from the formation of zero-valent iron in the BCC crystal arrangement (i.e., α-Fe), gradually emerge. All three crystalline phases are present together after 100 min of annealing (see the highlighted XRD pattern shown in yellow in Figure 1e). Although the transformation process is almost completed after 150 min, the residuals of magnetite and wüstite remained detectable for more 30 min.

After only 200 min of annealing, the Fe_3O_4 condensed-clustered spheres are fully converted to pure S-nZVI (α-Fe),

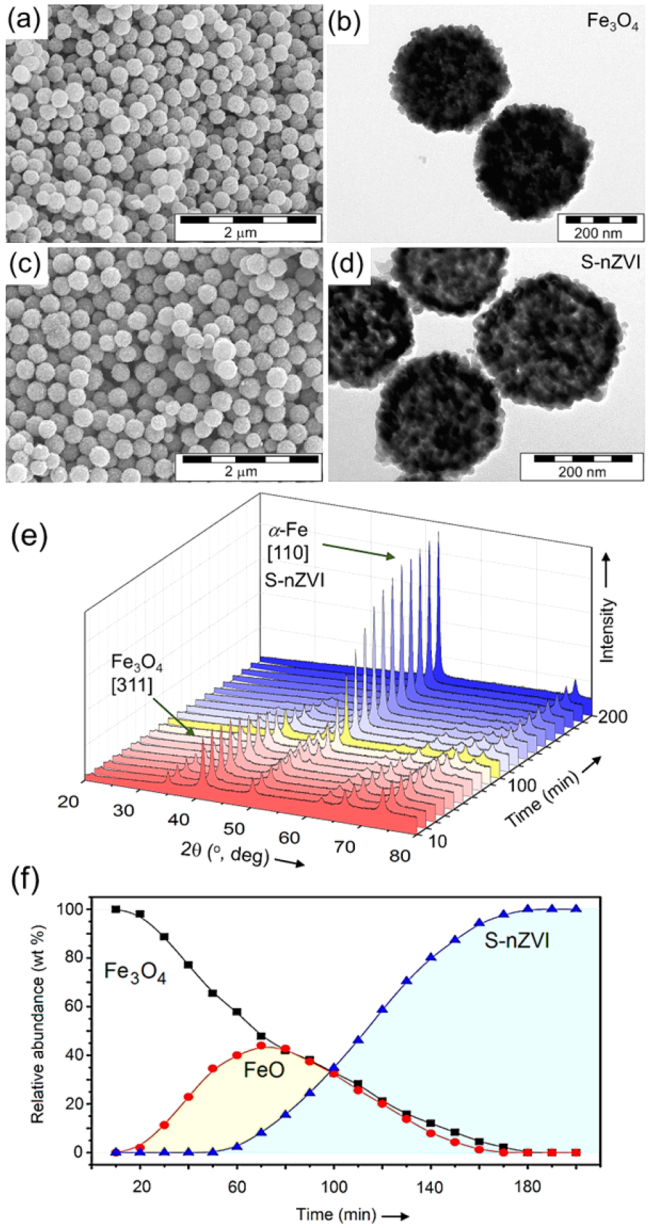


Figure 1. (a) SEM and (b) TEM image of precursor magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) organized into spherical condensed clusters. (c) SEM image of the S-nZVI superstructures and (d) their TEM micrographs. (e) XRD patterns showing the evolution of S-nZVI from the magnetite precursor recorded during the solid-state transformation process at 300 °C every 10 min. (f) Phase composition plot derived from the high-temperature reduction of magnetite to S-nZVI as obtained through analysis of the XRD patterns.

without additional signs of other crystalline Fe phases. The S-nZVI product remarkably shows a narrow size distribution, likewise the magnetite precursor, with a hydrodynamic size of 285 ± 45 nm, as determined by DLS analysis in EtOH (Figure S3, Supporting Information). Most importantly, S-nZVI retains well the initial morphology encoded in the magnetite precursor. The phase composition of S-nZVI as well as its high-phase purity is also confirmed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, recorded at room temperature (Figure 2b). The observed spectrum profile consists of a clean sextet, with Mössbauer hyperfine parameters typical for α-Fe, containing an isomer shift, δ, of ∼0.00 mm/s, quadrupole splitting, ΔE_Q, of

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

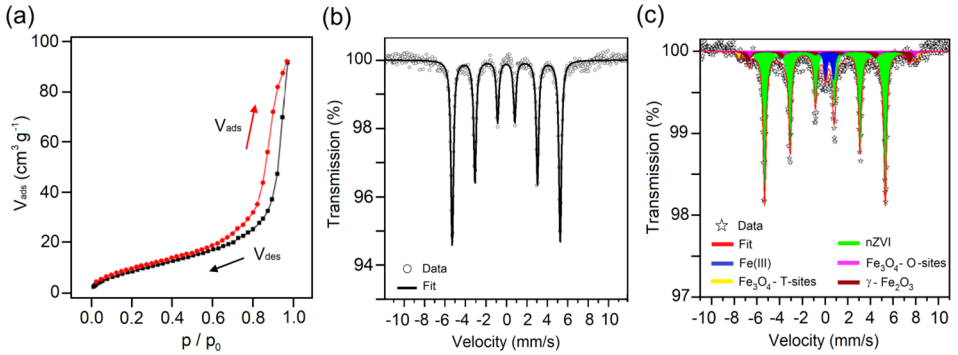


Figure 2. (a) N_2 adsorption/desorption isotherms for S-nZVI. (b) The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of as prepared S-nZVI, recorded at room temperature in zero external magnetic field. (c) The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of S-nZVI measured after Cu^{2+} removal (S-nZVI/Cu) recorded at room temperature in zero external magnetic field. The spectrum shows about 15% of the oxidized phase after S-nZVI reaction with Cu^{2+}.

~0.00 mm/s, and hyperfine magnetic field, B_{hf}, of ~33.0 T (Table S1, Supporting Information). It should be pointed out that the physical characterizations of S-nZVI described so far were performed under a N_2 atmosphere in order to prevent the self-oxidation of S-nZVI by atmospheric oxygen. In this way, the effectiveness of our synthetic method for generating phase pure material was unambiguously validated. S-nZVI has a specific surface area of 36.5 m^2 g^{-1} (Figure 2a), a value that is larger than that known for commercially available powdered nZVI particles (Nanofer 25P, ~20−25 m^2/g). The pore size distribution derived from the desorption isotherm, using the BJH method, is typically found for mesoporous materials (Figure S7, Supporting Information) and has a maximum pore volume (V_p) of 15.45 nm. Following the Rietveld analysis, the mean coherent domain of the individual nZVI particles in S-nZVI increased slightly, up to 25 ± 4 nm, compared to those forming the 3D spherical assembly of the magnetite precursor. This effect originates from the partial coalescence of the nanoparticles during their reduction process in the high-temperature reaction chamber.

The magnetic properties of S-nZVI were then analyzed in terms of the hysteretic behavior at 300 K (Figure S8 and Table S2, Supporting Information) and reveal the presence of a strong magnetic response, with saturation magnetization that reaches the value of 165 Am^2/kg at very low applied magnetic field (1.5 T). This magnetic behavior is expected for zero-valent iron nanoparticles in a ferromagnetic state. It should be underlined that the magnetization profile observed around the origin was found asymmetric and shifted to the right part of the hysteresis loop. This type of asymmetry is often attributed to the presence of an exchange bias interaction, a phenomenon that emerges when two magnetically ordered systems are in intimate contact with each other.[22] We speculate that the strong ferromagnetic interaction among building components is key for preserving the 3D morphology of Fe_3O_4 to S-nZVI during the heating and reduction processes in the reaction chamber.

Environmental Application in Water Remediation Technologies of S-nZVI and Its Capability for Sequestration of Heavy Metal Pollutants. We addressed the efficiency of the condensed-clustered 3D architecture on pollutant sequestration and screened the S-nZVI performance against the removal of Cu^{2+} ions from aqueous solution under anaerobic conditions. Copper is a known ground contaminant for water and soil from the group of heavy metals, and here, it has been chosen as an element model for the d-block metals. Copper is produced worldwide in ionic form by many industrial branches, such as electroplating, fertilizer industries, and mining. The safe amount of copper for the U.S. Environmental Protection Agency's Maximum Contaminant Level (MCL) in drinking water is set to as low as 1.3 mg L^{-1} or as 2 mg L^{-1} for the World Health Organization (WHO). The usual removal capacity (often equal to the adsorption capacity) found for many materials reported in the literature that are used against copper pollution ranges from units of a few hundreds mg of Cu^{2+} per gram of used material. Previously, many diverse materials have been exploited for removal of Cu^{2+} ions from aqueous solution, such as natural materials (e.g., Valonia tannin resin, 44.24 mg g^{-1}),[23] functional materials (e.g., aminated polyacrylonitrile fibers, 31.45 mg g^{-1}),[24] industrial wastes (e.g., newspaper pulp, 30 mg g^{-1}),[25] inorganic materials (e.g., nZVI, 250 mg g^{-1}), biomass (e.g., bacterial consortium, 450 mg g^{-1}),[26] and carbon-based adsorbents (e.g., high density 3-D graphene, 3820 mg g^{-1}).[27] The removal capacities of other materials are reviewed thoroughly in Table S3 of the Supporting Information. For the S-nZVI system, the extraordinary removal capacity of copper is found as high as 623 mg/g S-nZVI, a value obtained after just one reaction cycle and after 90 min of incubation time for the copper pollutant (Figure S1, Supporting Information). The removal capacity of S-nZVI for Cu is thus the second highest reported so far (Table S3, Supporting Information) with 3-D graphene in a leading position;[27] however, in our case, the removal involves both adsorption and reduction of Cu^{2+} and subsequent magnetic separation, which is viewed as a technological advantage of the S-nZVI system. To explain the mechanism of this superior copper uptake with S-nZVI, we performed advanced HRTEM/STEM-HAADF chemical mapping and XPS analysis of the solid product obtained after the copper entrapment. Figure 3a and b shows the HR-TEM and STEM-HAADF images of the S-nZVI material obtained after incubation with a Cu^{2+}-containing solution, complemented by X-ray electron dispersive spectroscopy (XEDS) analysis with the elemental mapping (Figure 3c−f). Additional XEDS mapping is shown in Figure S9 of the Supporting Information.

The micrographs not only illustrate the clear preservation of the condensed-clustered superstructures but highlight also the even distribution of the copper pollutant over the surface and the inner core of the S-nZVI material (Figure 3d and Figure S9, Supporting Information). Further knowledge concerning the oxidation state of the sequestered pollutant and the modification of the oxidation state of S-nZVI comes from X-

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

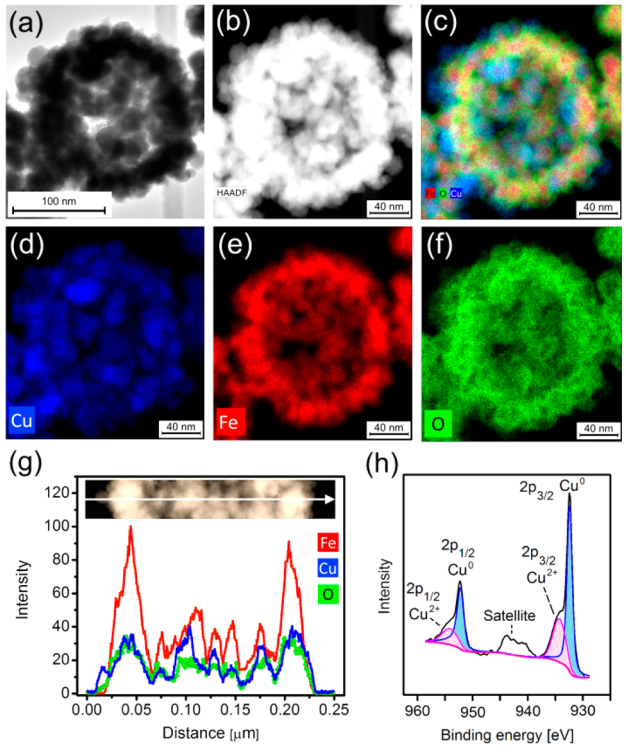


Figure 3. (a) HR-TEM of S-nZVI recorded after 90 min of copper entrapment (S-nZVI/Cu), (b) STEM-HAADF of S-nZVI/Cu, and (c) STEM-XEDS mapping with overlay of elemental Fe (red), Cu (blue), and O (green). Panels (d) to (f) show individual STEM-XEDS images of Cu, Fe, and O, respectively. Panel (g) shows the STEM-XEDS line profile evidencing the spatial distribution of elemental Fe, Cu, and O. Panel (h) shows the XPS spectrum of S-nZVI recorded along the Cu 2p energy window.

ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. The presence of two doublets in the Cu $2p_{3/2}$ region (Figure 3h) indicates the existence of reduced Cu and adsorbed Cu^{2+} species being trapped by S-nZVI, with signals corresponding to the Cu^0/Cu^{1+} at binding energies of 932.39 and 952.19 eV and to the Cu^{2+} at the binding energies of 934.26 and 954.06 eV, respectively. The Cu^0 and Cu^{1+} XPS patterns are strongly overlapping; nevertheless, their appearance still proves the reduction effect. For the Cu^{2+}-consisting system, it was published earlier that nZVI reduces Cu^{2+} to Cu^0;[7] however, here, the exact valence state could not be exactly determined. Other satellite features are detected as well, around 943 eV, and those are commonly found for Cu^{2+} ions.[28] According to the quantification of the Cu species, the copper entrapment accounted for 66.6% of reduced Cu and 33.4% of Cu^{2+}.

Therefore, the pollutant removal is driven by both processes, reduction of Cu^{2+} and simple adsorption of Cu^{2+} ions. These results confirm the importance of the spherical 3D architecture of S-nZVI by maintaining a high specific surface area and mesoporosity in the liquid environment, providing binding sites for metal adsorption. Consequently, the improved contact with the copper pollutant leads to the efficient adsorption/reduction onto the highly reactive S-nZVI surface. Finally, the ^{57}Fe Mössbauer spectrum measured after Cu^{2+} removal is shown in Figure 2c and reveals clearly that the S-nZVI material contains still ~85% of Fe^0 together with oxidized iron, in the form of γ-Fe_2O_3 (maghemite, δ = 0.31 mm/s, ΔE_Q = 0.00 mm/s, and B_{hf} = 44.2 T), Fe_3O_4 (magnetite, δ = 0.28 mm/s, ΔE_Q = 0.00 mm/s, and B_{hf} = 49.0 T for the tetrahedral sites and δ = 0.66 mm/s, ΔE_Q = 0.00 mm/s, and B_{hf} = 45.2 T for the octahedral sites of Fe_3O_4 crystal structure), and superparamagnetic iron(III) phase (δ = 0.38 mm/s, ΔE_Q = 0.69 mm/s). The detailed analysis of the hyperfine Mössbauer parameters is given in Table S1 of the Supporting Information.

CONCLUSION

This work showed the facile preparation of a novel 3D architecture for nanoscale zero-valent iron particles, assembled for the first time into condensed spherical superstructures. The synthetic key to achieve this type of innovative structural organization is based on the morphologically conserved transformation of the magnetite condensed-clustered spherical precursor, subjected to the solid-state process during the high-temperature reduction. The efficiency of S-nZVI for the water remediation from heavy metal confirmed the excellent trapping proclivity of this material in comparison to all previously tested systems and thus shows a true technological potential in the field of environmental remediation.

In particular, the record efficiency of copper removal is clearly due to the enhanced reduction capacity and sorption capability of the mesoporous 3D superstructure. Also thanks to the simple possibility to scale up the solid-state thermal synthesis, we believe that such 3D S-nZVI superstructures will exhibit similar record efficiencies in reduction/sorption-based remediation technologies of other highly toxic metals (e.g., Cr^{6+}, U^{6+}, Pb^{2+}).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242.

N_2 adsorption/desorption isotherms, SEM and TEM images of S-nZVI dispersed in hexane, size distribution plot of S-nZVI from DLS measurement, TEM images of S-nZVI after being dispersed in EtOH, TEM images of S-nZVI after being left for 20 min in distilled water, TEM images of S-nZVI after reaction with $CuSO_4$ in water (90 min) with generation of S-nZVI/Cu, pore size distribution derived from desorption isotherm by BJH method, hysteresis loops for S-nZVI as prepared and after reaction with copper salt, removal plot of Cu^{2+} ions from aqueous solution using different amounts of S-nZVI, STEM-HAADF and elemental mapping images of S-nZVI/Cu, parameters of the hysteresis loops, values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from the ^{57}Fe Mössbauer spectra, and a list of removal capacities of various materials used for the Cu removal. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: giorgio.zoppellaro@upol.cz (G. Zoppellaro).
*E-mail: radek.zboril@upol.cz (R. Zbořil).

Author Contributions

P. Slovák and O. Malina contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the support from the Technology Agency of the Czech Republic "Competence Centres" (project TE01020218), the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305), and the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155). This work was further supported by internal grants from Palacky University (Projects Nos. IGA_PrF_2016_021 and IGA_PrF_2016_010). The authors thank Jana Stráská, Petr Novák, and Michal Křížek (all from the Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc) for assistance on SEM/TEM, Mössbauer and BET measurements.

■ REFERENCES

(1) Wang, C. B.; Zhang, W. X. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2154−2156.
(2) Marsalek, B.; Jancula, D.; Marsalkova, E.; Mashlan, M.; Safarova, K.; Tucek, J.; Zboril, R. Multimodal Action and Selective Toxicity of Zero-valent Iron Nanoparticles against Cyanobacteria. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2316−2323.
(3) Shu, H.-Y.; Chang, M.-C.; Chen, C.-C.; Chen, P.-E. Using Resin Supported Nano Zero-Valent Iron Particles for Decoloration of Acid Blue 113 Azo Dye Solution. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184*, 499−505.
(4) Fan, J.; Guo, Y.; Wang, J.; Fan, M. Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zero-valent Iron Particles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 904−910.
(5) Zboril, R.; Andrle, M.; Oplustil, F.; Machala, L.; Tucek, J.; Filip, J.; Marusak, Z.; Sharma, V. K. Treatment of Chemical Warfare Agents by Zero-Valent Iron Nanoparticles and Ferrate(VI)/(III) Composite. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211*−*212*, 126−130.
(6) Mosaferi, M.; Nemati, S.; Khataee, A.; Nasseri, S.; Hashemi, A. Removal of Arsenic (III,V) from Aqueous Solution by Nanoscale Zero-Valent Iron Stabilized with Starch and Carboxymethyl Cellulose. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **2014**, *12*, 74.
(7) Li, X.-Q.; Zhang, W.-X. Sequestration of Metal Cations with Zero-valent Iron Nanoparticles-A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6939−6946.
(8) Gil-Díaz, M.; Ortiz, L. T.; Costa, G.; Alonso, J.; Rodríguez-Membibre, M. L.; Sánchez-Fortún, S.; Pérez-Sanz, a.; Martín, M.; Lobo, M. C. Immobilization and Leaching of Pb and Zn in an Acidic Soil Treated with Zero-valent Iron Nanoparticles (nZVI): Physicochemical and Toxicological Analysis of Leachates. *Water, Air, Soil Pollut.* **2014**, *225*, 1990.
(9) Datta, K. K. R.; Petala, E.; Datta, K. J.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Bartak, P.; Otyepka, M.; Zoppellaro, G.; Zboril, R. NZVI Modified Magnetic Filter Paper with High Redox and Catalytic Activities for Advanced Water Treatment Technologies. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15673−15676.
(10) Ling, L.; Zhang, W. Enrichment and Encapsulation of Uranium with Iron Nanoparticle. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2788−2791.
(11) Rivero-Huguet, M.; Marshall, W. D. Reduction of Hexavalent Chromium Mediated by Micro- and Nano-Sized Mixed Metallic Particles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 1081−1087.
(12) Dalla Vecchia, E.; Luna, M.; Sethi, R. Transport in Porous Media of Highly Concentrated Iron Micro- and Nanoparticles in the Presence of Xanthan Gum. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 8942−8947.
(13) Petala, E.; Dimos, K.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Tucek, J.; Zbořil, R.; Karakassides, M. A. Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Mesoporous Silica: Characterization and Reactivity for Cr(VI) Removal from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 295−306.
(14) Krajangpan, S.; Kalita, H.; Chisholm, B. J.; Bezbaruah, A. N. Iron Nanoparticles Coated with Amphiphilic Polysiloxane Graft Copolymers: Dispersibility and Contaminant Treatability. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 10130−10136.
(15) Gu, C.; Jia, H.; Li, H.; Teppen, B. J.; Boyd, S. A. Synthesis of Highly Reactive Subnano-Sized Zero-Valent Iron Using Smectite Clay Templates. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 4258−4263.
(16) Liu, M.; Wang, Y.; Chen, L.; Zhang, Y.; Lin, Z. $Mg(OH)_2$ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7961−7969.
(17) Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Sarathy, V.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Pecher, K.; Wang, C.; Linehan, J. C.; Matson, W.; Penn, R. L.; et al. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1221−1230.
(18) Crane, R. A.; Scott, T. B. Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211*−*212*, 112−125.
(19) Jamei, M. R.; Khosravi, M. R.; Anvaripour, B. A Novel Ultrasound Assisted Method in Synthesis of NZVI Particles. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 226−233.
(20) Siskova, K.; Tucek, J.; Machala, L.; Otyepkova, E.; Filip, J.; Safarova, K.; Pechousek, J.; Zboril, R. Air-Stable nZVI Formation Mediated by Glutamic Acid: Solid-State Storable Material Exhibiting 2D Chain Morphology and High Reactivity in Aqueous Environment. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 805.
(21) Cheng, W.; Tang, K.; Qi, Y.; Sheng, J.; Liu, Z. One-Step Synthesis of Superparamagnetic Monodisperse Porous Fe_3O_4 Hollow and Core-Shell Spheres. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1799−1805.
(22) Nogués, J.; Schuller, I. K. Exchange Bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *192*, 203−232.
(23) Şengil, İ. A.; Özacar, M.; Türkmenler, H. Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Biosorption onto Valonia Tannin Resin. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1046−1052.
(24) Deng, S.; Bai, R.; Chen, J. P. Aminated Polyacrylonitrile Fibers for Lead and Copper Removal. *Langmuir* **2003**, *19*, 5058−5064.
(25) Chakravarty, S.; Pimple, S.; Chaturvedi, H. T.; Singh, S.; Gupta, K. K. Removal of Copper from Aqueous Solution Using Newspaper Pulp as an Adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *159*, 396−403.
(26) Mejias Carpio, I. E.; Machado-Santelli, G.; Kazumi Sakata, S.; Ferreira Filho, S. S.; Rodrigues, D. F. Copper Removal Using a Heavy-Metal Resistant Microbial Consortium in a Fixed-Bed Reactor. *Water Res.* **2014**, *62*, 156−166.
(27) Li, W.; Gao, S.; Wu, L.; Qiu, S.; Guo, Y.; Geng, X.; Chen, M.; Liao, S.; Zhu, C.; Gong, Y.; et al. High-Density Three-Dimension Graphene Macroscopic Objects for High-Capacity Removal of Heavy Metal Ions. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2125.
(28) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717−2730.

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

Manuscript

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

INCREASED REACTIVITY OF OXIDE-PASSIVATED NZVI THROUGH ACTIVATION PROCESS: EXPLANATION OF REACTION MECHANISM AND FIELD-SCALE DEMONSTRATION

Petr SLOVÁK[a], Jana SOUKUPOVÁ[a], Petr LACINA[b], Josef KAŠLÍK[a], Petr NOVÁK[a], Steffen BLEYL[c], Jan FILIP[a], Radek ZBOŘIL[a,*]

a - Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

b – GEOtest, a.s., Smahova 1244/112, 627 00 Brno, Czech Republic

c – Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Department of Environmental Engineering, Permoser Str. 15, D-04318 Leipzig,Germany

** Corresponding author at: Palacky University in Olomouc, Regional Center for Advanced Materials and Technologies, Slechtitelu 11, 783 71 Olomouc, Czech Republic.Tel.: +420 585634947; fax: +420 58 563 4958; e-mail: zboril@prfnw.upol.cz.*

Abstract

Suppressed reactivity of air-stable surface-passivated nanoscale zero-valent iron (nZVI) particles represents one of key factors limiting their usage in remediation of polluted sites. Therefore a short-term activation process of nZVI particles, stabilized with ca 4 nm thin iron oxide shell, was investigated. Highly concentrated suspension (20 wt.%) of air-stable nZVI particles was prepared by homogenization of the nanoparticles in water and it was stored under either 23°C or 6°C. Morphological changes (TEM), surface area (BET), and phase transformations (XRD, Mössbauer spectroscopy) were monitored after 8, 24 and 48 hours and evaluated as ability to remove Cu^{2+}. After 48 hours of activation no changes concerning phase composition were detected but partial degradation of the protective shell was observed. Six times higher removal of Cu^{2+} was achieved with this way activated nZVI particles (stored under 23°C for 48 hours) than with freshly homogenized suspension of nZVI particles. Then practical aspect of such "activation" process was addressed in a laboratory experiment of chlorinated ethenes removal. The laboratory results were confirmed by pilot-scale site remediation of contaminated industrial locality in the Czech Republic.

Keywords:

Nanoscale zero-valent iron, Activation, Heavy metals, Chlorinated ethenes, Pilot-scale remediation

1. Introduction

Nanoscale zero-valent iron particles (nZVI) represent environmentally benign, versatile, and therefore widely used material for remediation of polluted sites. The preparation and reactivity of nZVI has been already addressed in numerous studies[1-10], which proved strong reduction potential and multifunctional removal mechanism (reduction, adsorption, precipitation). Applying nZVI particles in remediation, a wide range of pollutants (such as halogenated organic compounds[1–3], organic dyes[4,5], warfare agents[6], waterborne estrogens[7], heavy metals[8,9], and inorganic salts[10]) were removed from the environment or transformed to harmless degradation products. Furthermore, several review papers recently reported about the up-to-date knowledge on synthesis, modifications and environmental applications of nZVI[11,12] or parameters and operating conditions influencing the removal of contaminant using nZVI particles[13].

Large specific surface area of nZVI particles provide sufficient reactive sites, which cause faster oxidation of nZVI than bulk iron particles[14,15]. In fact, the oxidation of nZVI particles is so fast, that

their surface is spontaneously covered by iron oxide shell immediately after the contact with oxygen (e.g. in the dry air)[16]. Exact structure of this oxide layer, which is usually few nanometers thick[17], is dependent on various parameters, such as particle size, storage conditions or on the synthetic origin of the nZVI particles[18,19]. Once nZVI particles with oxide shell are exposed to water, the disruption of oxide shell by hydration or autoreduction occurs[20] and is followed by the formation of magnetite-rich mixture of oxides accompanied with a decrease in reactivity[21]. Furthermore, the Fe^{3+} species easily hydrolyse, precipitate and transform to several iron oxides and hydroxides (FeO, Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3 and FeOOH)[22] following this mechanism: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3(aq)} \rightarrow$ $\rightarrow Fe(OH)_{3(s)} \rightarrow$ oxides[23]. On the other hand, in anaerobic conditions the reaction of nZVI particles with water was suggested to be a two-step process with a rate limiting reaction step $Fe + H_2O \rightarrow$ HFeOH followed by the second reaction step $HFeOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$ yielding flat layered sheets of $Fe(OH)_2$ extensively overgrowing nZVI particles[24].

As the stabilizing oxide shell, formed on the surface of the nZVI particles, decreases the nZVI reactivity,[25,26] many authors have studied the de-passivation process with interesting results. However, these studies employed entirely either microscale ZVI particles or bulk iron. These passivated ZVI systems could be activated with chemical corrosive agents, such as acetic acid, aluminium sulphate or potassium chloride[27]. The sequestration of Se^{6+} by activated ZVI particles was significantly enhanced by applying the uniform magnetic field[28]. Nevertheless, the de-passivation could be achieved also by inorganic ions. The presence of Mg^{2+} ions promote the formation of the surface complex $>FeOMg^{+}$ which was identified as being critical to protonation of surface sites, reductive dissolution of the passivating Fe(III) oxy/hydroxide shell coating the underlying Fe^0 and enhancement in TCE reduction[29]. Interestingly, also Fe^{2+} ions were detected as responsible for the de-passivation of activated ZVI. Proton releases during adsorption of Fe(II) into iron oxide shell, which was identified as being responsible for promotion of surface dissolution and, concomitantly, enhancement in TCE reduction by activated ZVI[30]. Consequently, broad range of divalent cations was tested as a de-passivation tool of activated Fe^0 resulting into group of non-active cations (Ba^{2+}, Sr^{2+}, and Ca^{2+}) and cations able to promote surface oxide layer dissolution (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} and Pb^{2+})[31].

Although several corrosion studies have been performed and published, they rarely employ nanoscale ZVI (nZVI) particles. So far, there have often been published two possible results of effect of corrosion on the reactivity of nZVI – either a decrease in reactivity[19,21,26,32] or no significant impact on reactivity[33,34]. Recently, a study concerning activation process of passivated nZVI particles with oxide layer by activation in aqueous suspension was published[35]. In this paper, we deeply investigated versatility of this entirely cost-free activation method of nZVI particles stabilized with thin oxide layer (commercially available as NANOFER STAR, supplier NANO IRON, Ltd., Czech Republic). The activation process dramatically changed the characteristics of the protective shell (see chapter 3.1), which caused the increase in reactivity, as was tested against model pollutants - Cu^{2+} and perchloroethylene. Moreover, the influence of the activation process by temperature is described and detailed characterization during the activation process is provided. Finally, a pilot full-scale application of the activated nZVI particles was initiated.

2. Experimental

2.1 Chemicals

Nanoscale zerovalent iron (nZVI) particles stabilized with a thin oxide layer (NANOFER STAR, batch 197) were purchased from NANO IRON, Ltd., Czech Republic as standard air-stable core-shell nZVI particles. Copper(II) sulphate pentahydrate and ammonium (aqueous solution) were purchased from PENTA, other chemicals were purchased from Sigma Aldrich. All of the chemicals were used without any further purification. The distilled water (2 $\mu S \cdot cm^{-1}$) was used in all laboratory experiments (pH = 7.1).

2.2 Activation process

The suspensions were prepared as follows: 5 g of NANOFER STAR was mixed with 20 mL of water in order to obtain 20 wt.% suspension. The samples were denoted as STAR_X_Y respectively. In the sample names, the "X" refers to the time of activation in hours and "Y" means temperature during the activation. The suspensions were homogenized with use of IKA ULTRA-Turrax basic T25. The process of homogenization was divided into three steps: 1 minute of mixing at 11000 rpm, followed by 1 minute without mixing, finished with 1 minute of mixing at 11000 rpm. Then the samples were divided into 2 mL aliquots and sealed in vials prior to use. Storage time was 0 hours (0h) for freshly prepared samples and 8, 24 or 48 hours for activated samples and storage temperature was either 23°C (room temperature, RT) or 6°C (low temperature, LT).

2.3 Characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were recorded on a PANanalytical X'Pert PRO diffractometer in Bragg-Bretano geometry with iron filtered Co Kα radiation (40 kV, 30 mA) equipped with an X'Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam anti scatter slits.

^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded with 512 channels and measured at 100 K employing a MS2006 Mössbauer spectrometer based on virtual instrumentation technique, operating at a constant acceleration mode and equipped with a ^{57}Co(Rh) source. The acquired Mössbauer spectra were processed (i.e., noise filtering and fitting) using the MossWinn software program.

Transmission electron microscopy (TEM) investigations were performed at 80 kV accelerating voltage on FEI TitanG2 60-300 transmission electron microscope equipped with X-FEG electron gun, objective-lens image spherical aberration corrector and chemiSTEM EDS detector. In addition, TEM was performed using JEOL JEM-2010 instrument equipped with a LaB_6 cathode, using accelerating voltage of 160 kV with point-to-point resolution 0.194 nm. A drop of highly diluted sample was dispersed in ethanol and then was placed onto a holey-carbon film supported by copper-mesh TEM grid and dried in vacuum.

2.4 Copper(II) removal

The batch experiments for removal of Cu^{2+} were performed in 150 ml conical flasks at room temperature. Cu^{2+} solutions were deoxygenated by purging with nitrogen for 30 minutes before addition of the samples. Then, the solutions were kept under constant purging with nitrogen during

the experiments. Typically, 400 µL of homogenized sample was added to the 49.6 mL of solution with the Cu^{2+} concentration equal to 88 $mg \cdot L^{-1}$. Subsequently, it was briefly sonificated and immediately transferred onto a shaker. The speed of shaking was 300 rpm. After 15, 30, 60, and 120 minutes, the nZVI particles were magnetically separated and 40 µL aliquots (of nZVI-free solution) were collected and measured by spectrophotometry for determination of Cu^{2+} concentration. All removal experiments were performed in triplicates and the average data are shown.

The spectrophotometric determination of Cu^{2+} was performed though a complexation with cuprizone as was described elsewhere[36] with minor changes in the procedure. Typically, 320 µL of deionized water was mixed with 40 µL of ammonium citrate (c = 0.26 $mol \cdot L^{-1}$), 32 µL of ammonium solution (c = 0.52 $mol \cdot L^{-1}$) and 120 µL of bis(cyclohexanone)oxal dihydrazone (c = 3.6 $mmol \cdot L^{-1}$) in the measurement cell. Subsequently, 40 µL of Cu^{2+} solution with the concentration of Cu^{2+} ranging from 0 to 88 $mg \cdot L^{-1}$ was added and diluted with 448 µL of deionized water. The blank solution was prepared with 40 µL of deionized water instead of 40 µL of Cu^{2+}. After 15 minutes, when the color was completely developed, its absorbance was measured at λ = 605 nm. The concentration of Cu^{2+} was calculated from calibration equation which was obtained from measurements of 10 samples with known Cu^{2+} concentration.

2.5 PCE removal

The batch experiments of PCE removal were performed in clear Boston round glass bottles (250 mL) sealed with Mininert valves. Typically, 125 mL of deionized water was purged with argon for 30 minutes, then approx. 125 mg of non-activated (STAR_0h) or activated material (STAR_48h_RT) was added and bottle was sealed. The solution was briefly put into ultrasonic bath and 100 µL of methanolic PCE solution (final concentration ≈ 50 ppm) was added after the bottles were removed from the bath. The bottles were transferred onto a shaker and agitated with speed 200 rpm. At a certain time, 50 µL of the headspace was withdrawn through the Mininert valve and used for the detection of methane, ethane, ethene, acetylene, and vinyl chloride with GC-MS (Shimadzu QP 5000 equipped with GS-Q PLOT capillary column in the dimension 0.32 x 30 m).

2.6 Real contaminated groundwater treatment and pilot-scale field application

2.6.1 Description of the locality

The anonymous area of industrial factory in the Czech Republic with contaminated groundwater was chosen as a pilot site. The bedrock of the area is composed of low permeable clays and the majority of contamination, represented by chlorinated ethenes (CEs), was situated in the saturated zone of the soil environment. Initial monitoring of this locality revealed one of the hot spots of heavy CEs contamination localized under a former chemical warehouse – area of about 400 m^2. The contamination originated in uncontrolled leakage of perchloroethene, which was used as a degreasing agent in metal production process in past. In approximate center of the contaminated hot spot, one borehole was drilled into the saturated zone of the soil environment (with a depth of approx. 15 m under the surface).

2.6.2 Laboratory treatment of contaminated groundwater by activated nZVI

The laboratory tests with groundwater from target locality were designed as a time batch experiment, where 11 samples, each containing 0.5 L of the contaminated groundwater, were

prepared for application of the nZVI particles. Each bottle was used for the determination of CE concentration after the certain time (11 data-points in total). Another 5 reagent bottles were prepared as blank samples with the similar principle of sampling (5 data-points in total). The activated nZVI particles, pre-prepared in the previous step, in the final concentration of 2g/L in each reagent bottle, were added to the bottled samples containing the tested water. The concentration of 2 g/L of the nZVI particles was chosen on basis of previous studies[3], where the concentration from 2 g/L to 3 g/L was revealed the most suitable one for CE elimination in real conditions. Five bottles prepared as the blank samples were left without the nZVI particles. Then all of the reagent bottles were closed and placed into a rotating shaker with overhead rotation. Rotation speed was set to 4 rpm. During 52 days of the laboratory test, the samples were taken and the concentration of targeted contaminants (perchloroethene – PCE, trichloroethene – TCE, cis-1,2-dichloroethene - DCE, vinylchloride – VC) were determined in accredited laboratory by headspace GC/MS. The pH and Eh values of each sample were measured immediately after the water sampling.

2.6.3 Pilot full-scale application of the activated nZVI particles

Preliminary monitoring of the site started approx. 7 months before the application with sampling frequency approx. every 2 months. The monitoring was focused on measurements of *in-situ* physical-chemical parameters (pH, Eh, dissolved oxygen) and determinations of concentrations of perchloroethene (PCE) and its degradation products: trichloroethene (TCE), cis-1,2-dichloroethene (DCE) and vinylchloride (VC). The site application was performed on July 28, 2015. 5 kg of activated nZVI particles were applied directly into the borehole in approx. center of a contaminated area. Air-stable core-shell nZVI particles NANOFER STAR from NANOIRON company (Czech Republic) were used in a form of freshly prepared concentrated aqueous suspension (20 wt.%). Prior the application, the suspension was kept at RT for approx. 48 hours in order to activate nZVI particles. After the activation process, the aqueous suspension was diluted with tap water to the concentration of about 10 g/L and immediately injected directly into the borehole. After the application, regular monitoring was performed with the sampling frequency of 10 days in average. Physical-chemical parameters were *in-situ* measured using multiparametric probe. CE contamination was determined by water sampling and subsequent analysis of water samples with headspace GC-MS was performed in an accredited laboratory during 48 hours.

3. Results and discussion

3.1 The effect of activation on phase composition and surface morphology of nZVI

The investigation of structural and phase changes of NANOFER STAR (later only STAR) suspended in the weight concentration of 20 wt.% in deionized water was performed by combination of XRD, Mössbauer spectroscopy, and TEM.

In the XRD diffraction patterns, only two phases were identified in all of the samples (freshly homogenized, 8h, 24h and 48h aged at both temperatures). Firstly, zero-valent iron with BCC structure (i.e., α-Fe) and cell parameter 0.2867 nm was identified as a major phase with relative content of 96 wt.% (Fig. 1a, Table 1). Quite narrow diffraction lines of ZVI indicated good crystallinity, which according to Rietveld refinement resulted in crystallite size equal to 50 nm. Secondly, cubic spinel structure of magnetite/maghemite was identified in the diffraction pattern. Although isostructural character of both phases resulted in very similar character of diffraction pattern with diffraction lines very close to each other, the cell parameter value provided important clue for distinguishing these two phases. Iron containing phases with slightly lower value of cell parameter than typically reported for magnetite (i.e., 0.8396 nm)[37] are known as nonstoichiometric magnetites[38]. The value calculated for our spinel structure was 0.8385 nm, indicating a slight non-stoichiometry in magnetite. The small amount (4 wt.%) of magnetite phase could suggest that iron oxide shell was formed on nZVI cores, although the crystallite size was 25 nm. In comparison with a typical oxide layer thickness, which is about 3 – 5 nm and which is under the limit of detection/identification by XRD, the identified phase was assigned to separate particles which remained in the material as a result of incomplete reduction of precursor during the synthesis of NANOFER STAR.

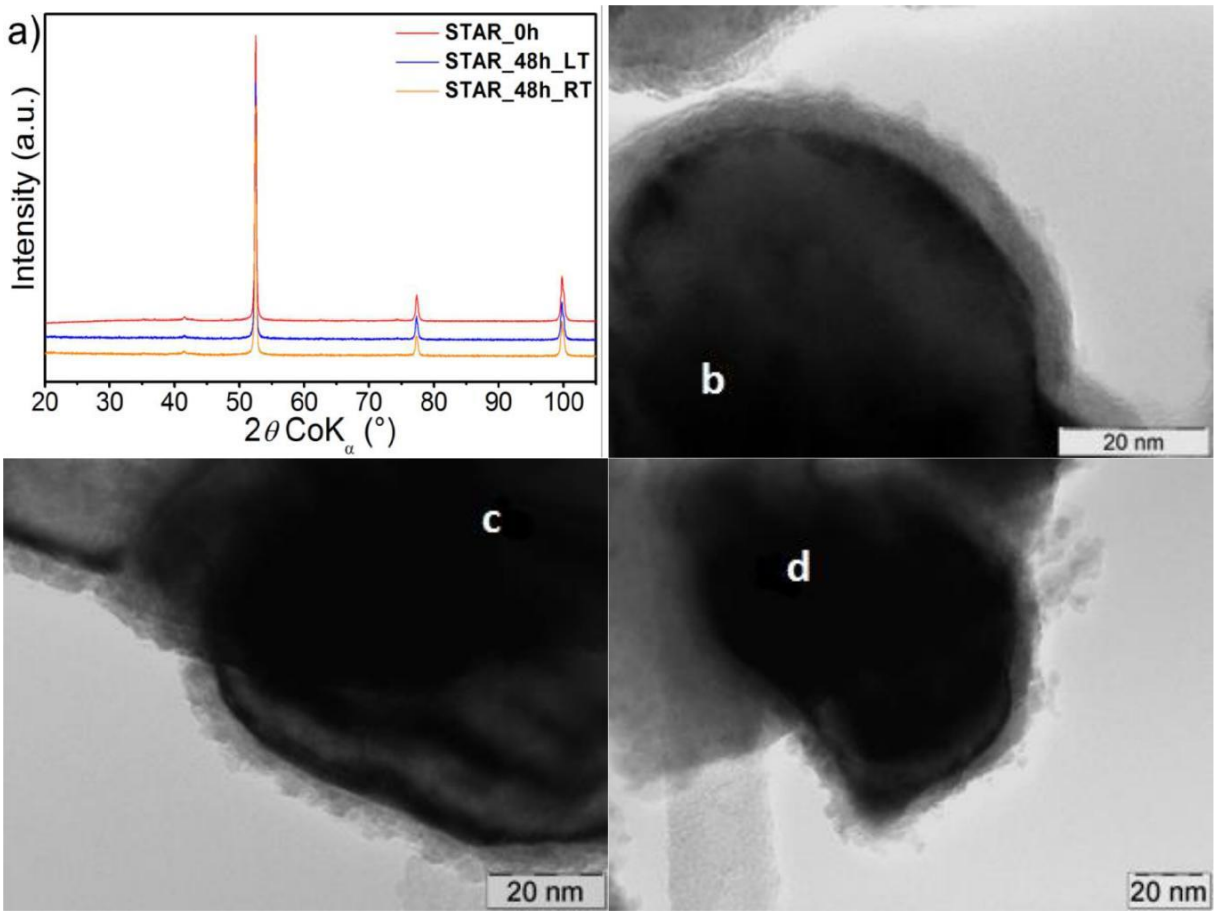


Figure 1: X-ray diffraction patterns of STAR activated in aqueous suspension (a), followed by images from TEM showing details of the shell of STAR_0h (b), STAR_48h_RT (c), STAR_48h_LT (d)

Table 1: Phases identified in the diffraction patterns and their structural characteristics (same phase composition was identified in all of measured samples).

Phase	Phase content (wt. %)	MCL* (nm)	Cell parameter (nm)
α-Fe	96	50	0.2867
Fe_3O_4	4	25	0.8385

* MCL – mean X-ray coherence length

Low temperature Mössbauer spectroscopy was employed in order to investigate iron-containing phases in the samples as well. Liquid nitrogen temperature was selected in order to quench any chemical reaction in the aqueous suspension during measurement. In Mössbauer spectra of all studied samples, only one clearly detectable component was observed (see supporting information, Fig. S1 and Table S1). All Mössbauer spectra provided dominant sextet assigned to α-Fe (Fe^0).

Most importantly, the above mentioned results prove that there are not measurable differences between bulk structural properties of activated and freshly homogenized STAR. Thus, there is no nZVI oxidation during the activation process. On the other hand, the transmission electron microscopy revealed very important changes in morphology of the oxide shell. Fig. 1b represents TEM image of freshly homogenized nZVI particles in aqueous suspension (STAR_0h) where Fe^0 core was protected by a compact, approx. 4 nm thick shell. During the activation process at RT, the shell is

partially decomposed and the reactive core becomes more accessible (Fig. 1c). However, the activation process is strongly temperature dependent. The decomposition of the shell is significantly postponed when the storage temperature is decreased to 6°C (Fig. 1d).

To conclude this part, the activation of nZVI particles STAR in highly concentrated suspension does not change the phase composition (or the changes are under limit of detection of XRD or Mössbauer spectroscopy). However, the surface layer of activated STAR is partially decomposed, which could provide better access of contaminants to the reactive core. Such material reveals more active sites for the reduction of pollutants.

3.2 The effect of activation on reactivity of nZVI

Freshly prepared and activated nZVI particles were used for the removal of two model pollutants from the aqueous solution. Copper was chosen as a heavy metal contaminant and perchloroethylene as highly chlorinated ethene. Subsequently, one sample of a contaminated groundwater from real source was treated with activated nZVI particles.

The effectiveness of Cu^{2+} removal from aqueous solution with the STAR suspensions activated at RT is summarized in Fig. 2a. Only 15% of the Cu^{2+} was removed after 120 minutes with freshly homogenized nZVI particles (STAR_0h). However, a significant increase in the removal efficiency was recorded already after 8 hours of activation. Using STAR_8h_RT, 60 % of the Cu^{2+} was removed within 120 minutes from the system. The reactivity of the STAR_24h_RT was just slightly higher than reactivity of STAR_8h_RT. However, further significant increase, i.e. removal of 97 % of the Cu^{2+}, was achieved with STAR_48h_RT already within 15 minutes of the reaction.

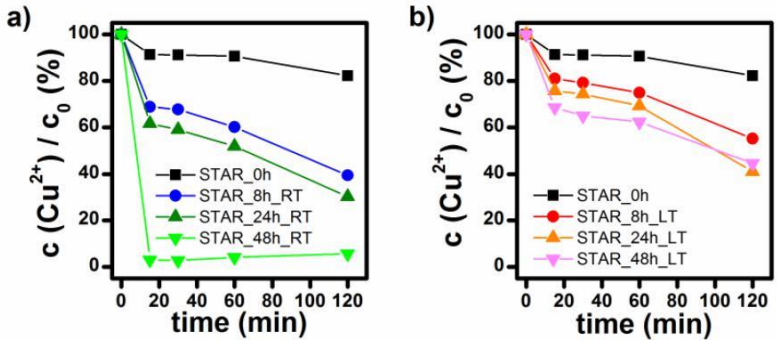


Figure 2: Cu^{2+} removal by freshly prepared nZVI particles STAR compared to STAR activated at RT (a) or LT (b).

The reactivity of the STAR activated at 6°C is shown in Fig. 2b (STAR_0h values were the same as in Fig. 2a). The activation of STAR at LT also increases the removal efficiency of Cu^{2+} ions, but in much lower scale than the activation at RT. The material with the longest activation time at LT (STAR_48h_LT) provided similar results as the material with the shortest activation time at RT (STAR_8h_RT). Thus, only RT activation was used in the following experiments.

Subsequently, laboratory experiments evaluating the impact of activation process of STAR on perchloroethylene (PCE) degradation were performed. The removal of PCE by activated (STAR_48h_RT) and non-activated (STAR_0h) in anaerobic conditions was tested. The results unambiguously proved the effectivity of activation process. The effectivity of PCE removal was

evaluated as detection of C2 hydrocarbons arising from total reduction of PCE[39]. During the first 18 days, the activated nZVI (STAR_48h_RT) completely reduced 41.5 % of PCE (Fig. 3a) to harmless C2 hydrocarbons with the majority of ethane (23.5 %; Fig. 3b). On the other hand, the nZVI particles without activation (STAR_0h) were able to reduce only 11.4 % of PCE, producing ethene as a major degradation product (8.2 %), in comparable 19 days (Fig. 3c). Since ethane can be in this reaction system produced only by hydrogenation of ethene[39], the activated nZVI particles provide more hydrogen, which is in accordance to its higher reactivity.

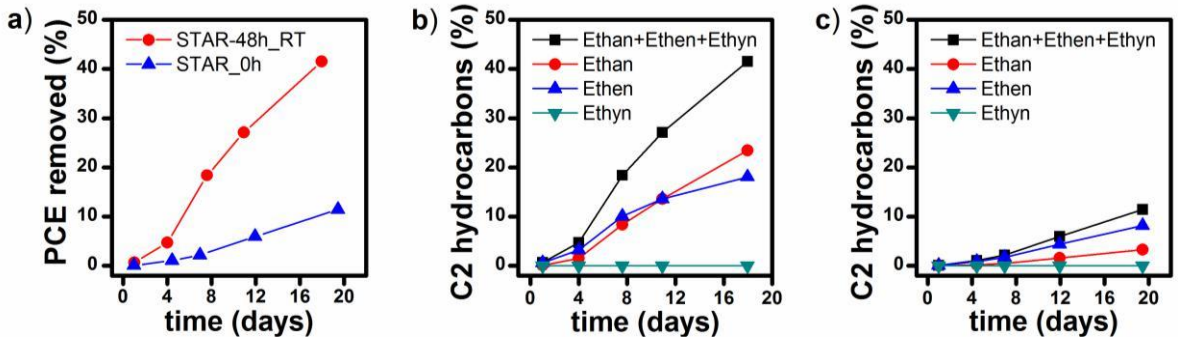


Figure 3: PCE removal using the activated (STAR_48h_RT) and the non-activated nZVI (STAR_0h) in anaerobic conditions (a). The evolution of C2 hydrocarbons produced by complete reduction of PCE using STAR_48h_RT (b) and STAR_0h (c).

The activation process of the STAR nZVI particles strongly increased its performance in the process of reduction of PCE in a model system. Thus, the activated nZVI particles were further tested on real contaminated groundwater. The real samples were collected from anonymous locality in the Czech Republic and were contaminated with chlorinated ethenes (CEs), with majority of dichloroethylene (DCE) and PCE. The laboratory results with contaminated groundwater from real sources were treated with the activated STAR and the results are summarized in Fig. 4.

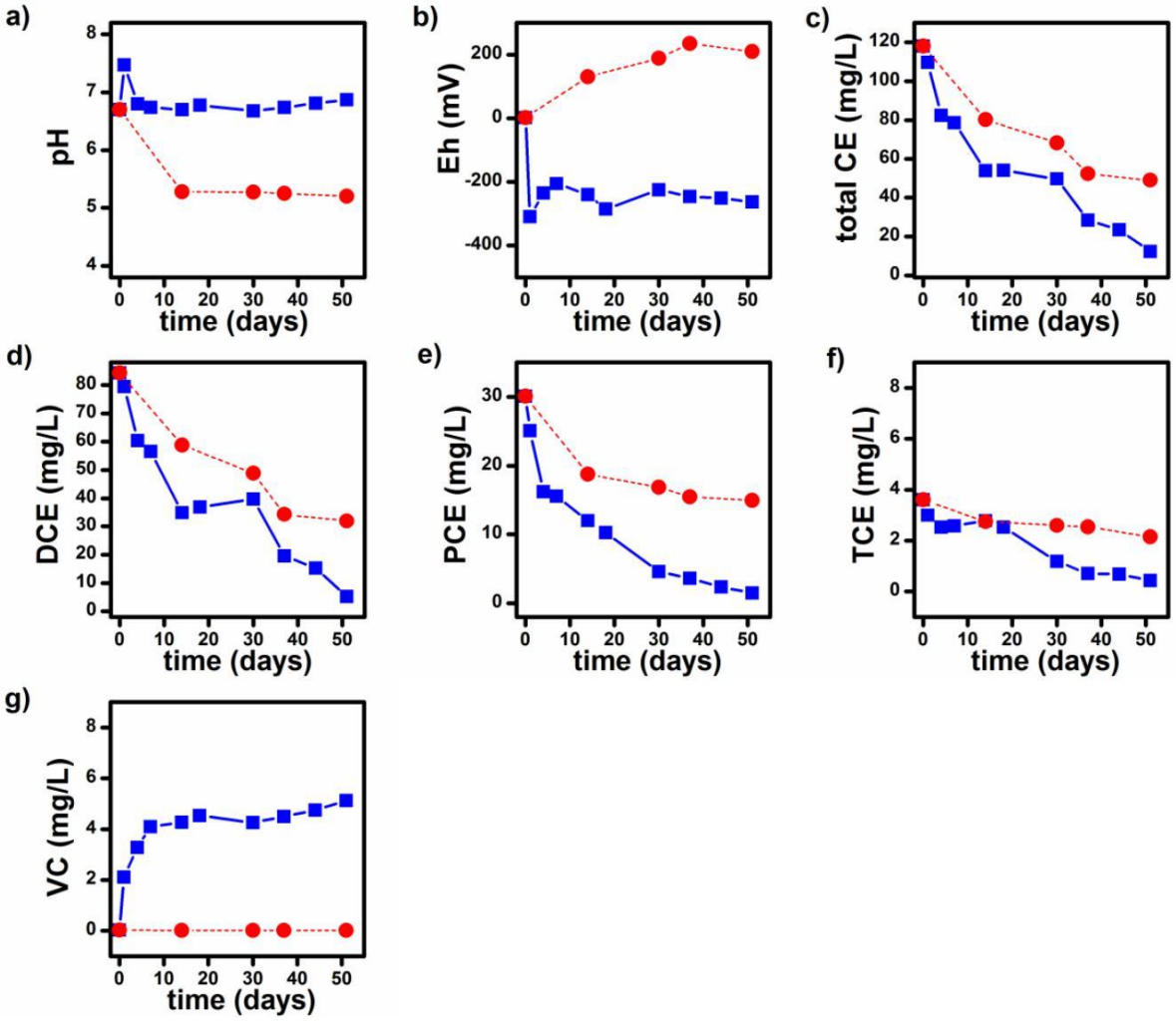


Figure 4: Development of pH (a) and Eh (b), followed by total CE (c), DCE (d), PCE (e), TCE (f), and VC (g) contamination during laboratory testing of real groundwater treated with activated nZVI particles (full blue line squares) and not treated samples (dash red line circles).

The activated nZVI particles (STAR_48h_RT) were efficient also in case of CE elimination from contaminated industrial water. The preservation of pH of the system (Fig. 4a) and immediate rapid drop of Eh values compared to the non-treated system (Fig. 4b) gave the evidence of rapid start of the reductive reactions in the system. The activated nZVI caused gradual degradation of higher-chlorinated ethenes (Fig. 4d-f) accompanied with minor production of low-chlorinated VC (Fig. 4g), which was not detected in untreated system. Over 50 % of total CE contamination was removed within 14 days after the application of the activated nZVI particles and almost 90 % of the contamination was removed after 52 days (Fig. 4c). All higher-chlorinated ethenes and DCE were significantly reduced at the end of monitoring time, with the remaining concentration 5 mg/L of DCE and VC.

3.3 Full-scale verification of enhancement of the activated nZVI degradation efficiency

Following the evaluation of the performed laboratory tests employing the activated nZVI particles STAR with samples of contaminated water from the industrial site, the pilot-full scale field application in area of industrial factory was arranged. The purpose of the pilot field application was to verify the

practical aspect of the activation process and to evaluate the efficiency and behavior of the activated nZVI particles in the conditions of the site. The main goal was to verify the results obtained from laboratory tests and to apply them on site with contaminated groundwater by chlorinated hydrocarbons.

During this test, the aqueous suspension of activated nZVI particles STAR was applied directly into a saturated zone of the soil environment highly contaminated with chlorinated ethenes. The development of all studied parameters during the monitoring time (244 days) is summarized in Figure S2, which shows the development of pH, Eh, and dissolved oxygen (DO) values in borehole over the monitored period of time. The CE concentrations dropped after the application of the activated nZVI particles (Fig. 5) but in a slightly different way than in laboratory tests. Higher chlorinated ethenes, such as PCE, TCE, were degraded immediately and were not present in the borehole after the application of activated nZVI. It resulted in a major decrease in the total CE concentration (from 43 to 23 mg/L). The main (and only) contaminant after the application of activated STAR was DCE, which did not respond to the reducing environment as its concentration remained nearly unchanged. This is not in accordance with the fact, that the reduction rate of DCE is much faster than reduction of PCE to TCE or TCE to DCE, so DCE should not accumulate in the system[39]. This phenomenon can be attributed to insufficient amount of the applied nZVI particles or to a specific composition of the pollutants, where DCE is a major contaminant (in old plumes, DCE can originate from anaerobic microbial degradation of TCE)[40]. VC, which concentration slightly increased in the laboratory experiments, was not detected in the borehole.

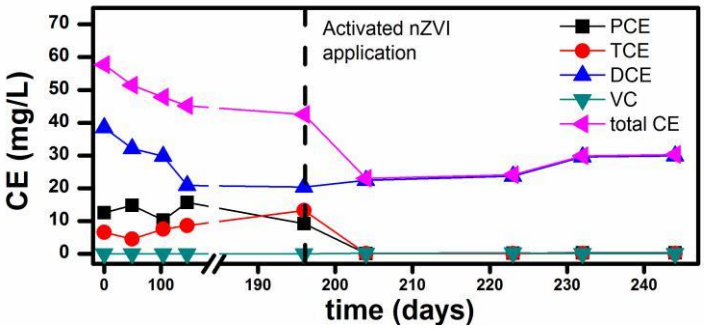


Figure 5: Development of CE contamination before and after the application of the activated nZVI particles (perchloroethylene – PCE, trichloroethylene – TCE, cis-1,2-dichloroethylene – DCE, vinylchloride – VC).

4. Conclusion

The activation of surface passivated nZVI particles with a thin oxide layer (i.e. air-stable, non-pyrophoric material) using a short-term aging in a highly concentrated aqueous suspension revealed crucial changes in the compactness of the surface protective shell. The activation enhanced reactivity of the STAR nZVI particles in water as demonstrated on removal of several contaminants (Cu^{2+}, PCE) from aqueous systems. Six times higher removal efficiency of Cu^{2+} was achieved with 48 hours-activated STAR at 23°C than with the freshly homogenized nZVI suspension. Similar enhancement was also observed in the degradation of PCE from aqueous solution, where the activated STAR totally degraded almost 4 times more PCE into harmless C2 hydrocarbons than non-activated nZVI. The process of activation can be driven by temperature – the activation process is less efficient when the temperature decreased from 23°C to 6°C.

Subsequently, the activated nZVI particles were also successfully tested in real conditions during a pilot remediation of a former industrial site contaminated with chlorinated ethenes. Rapid onset of the reducing conditions was observed along with complete elimination of higher-chlorinated ethenes (PCE and TCE) in the borehole after the application of activated STAR. The activation of air-stable nZVI particles prior their application into contaminated water represents unique and easily applicable procedural step in order to increase the effectivity of the remediation process.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge Dr. Katrin Mackenzie and Mr. Ivo Medrik for valuable comments and advice and Ms. Jana Straska for the TEM images. This research was supported by the Technology Agency of the Czech Republic (project "Competence Centres", No. TE01020218), the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (project No. LO1305), the EU-project NANOREM (Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment, NMP.2012.1.2-1 FP7 - Grant Agreement Nr. 309517) and the Internal Student Grant IGA of Palacký University in Olomouc, Czech Republic (Project No. IGA_PrF_2017_007).

References

[1] C.B. Wang, W.X. Zhang, Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 2154–2156.

[2] S. Waclawek, J. Nosek, L. Cadrova, V. Antos, M. Cernik, Use of various zero valent irons for degradation of chlorinated ethenes and ethanes, Ecol. Chem. Eng. S. 22 (2015) 577–587.

[3] P. Lacina, V. Dvorak, E. Vodickova, P. Barson, J. Kalivoda, S. Goold, The application of nano-sized zero-valent iron for in situ remediation of chlorinated ethylenes in groundwater: A field case study, Water Environ. Res. 87 (2015) 326–333.

[4] H.Y. Shu, M.C. Chang, C.C. Chen, P.E. Chen, Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution, J. Hazard. Mater. 184 (2010) 499–505.

[5] J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 904–910.

[6] R. Zboril, M. Andrle, F. Oplustil, L. Machala, J. Tucek, J. Filip, Z. Marusak, V.K. Sharma, Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite, J. Hazard. Mater. 211–212 (2012) 126–130.

[7] B. Jarošová, J. Filip, K. Hilscherová, J. Tuček, Z. Šimek, J.P. Giesy, R. Zbořil, L. Bláha, Can zero-valent iron nanoparticles remove waterborne estrogens?, J. Environ. Manage. 150 (2015) 387–392.

[8] X. Li, W. Zhang, Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticless-A Study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS), J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 6939–6946.

[9] M. Gil-Diaz, L.T. Ortiz, G. Costa, J. Alonso, M.L. Rodriguez-Membibre, S. Sanchez-Fortun, A. Perez-Sanz, M. Martin, M.C. Lobo, Immobilization and leaching of Pb and Zn in an acidic soil treated with zerovalent iron nanoparticles (nZVI): Physicochemical and toxicological analysis of leachates, Water. Air. Soil Pollut. 225 (2014) 1–13.

[10] M. Mosaferi, S. Nemati, A. Khataee, S. Nasseri, A.A. Hashemi, Removal of Arsenic (III, V) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron stabilized with starch and carboxymethyl cellulose., J. Environ. Heal. Sci. Eng. 12 (2014) 74.

[11] X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, B. Han, T. Qian, D. Zhao, An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation, Water Res. 100 (2016) 245–266.

[12] M. Stefaniuk, P. Oleszczuk, Y.S. Ok, Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, Chem. Eng. J. 287 (2016) 618–632.

[13] Y. Sun, J. Li, T. Huang, X. Guan, The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review, Water Res. 100 (2016) 277–295.

[14] C. Macé, S. Desrocher, F. Gheorghiu, A. Kane, M. Pupeza, M. Cernik, P. Kvapil, R. Venkatakrishnan, W. Zhang, Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding, Remediat. J. 16 (2006) 23–33.

[15] J. Ma, D. He, R.N. Collins, C. He, T.D. Waite, The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants, Water Res. 105 (2016) 331–340.

[16] M. Dickinson, T.B. Scott, R.A. Crane, O. Riba, R.J. Barnes, G.M. Hughes, The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron:nickel alloy nanoparticles, J. Nanoparticle Res. 12 (2010) 2081–2092.

[17] C.M. Wang, D.R. Baer, L.E. Thomas, J.E. Amonette, J. Antony, Y. Qiang, G. Duscher, Void formation during early stages of passivation: Initial oxidation of iron nanoparticles at room temperature, J. Appl. Phys. 98 (2005).

[18] C. Wang, D.R. Baer, J.E. Amonette, M.H. Engelhard, J. Antony, Y. Qiang, Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 8824–8832.

[19] Q. Wang, S. Lee, H. Choi, Aging study on the structure of Fe0-nanoparticles: Stabilization, characterization, and reactivity, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 2027–2033.

[20] L.F. Greenlee, J.D. Torrey, R.L. Amaro, J.M. Shaw, Kinetics of zero valent iron nanoparticle oxidation in oxygenated water, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 12913–12920.

[21] V. Sarathy, P.G. Tratnyek, J.T. Nurmi, D.R. Baer, J.E. Amonette, C.L. Chun, R.L. Penn, E.J. Reardon, Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: Effects on structure and reactivity, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 2286–2293.

[22] C. Noubactep, Process of contaminant removal in "Fe^0–H_2O" systems revisited: The importance of co-precipitation, Open Environ. Sci. 1 (2007) 9–13.

[23] C. Noubactep, A critical review on the process of contaminant removal in Fe^0–H_2O systems, Environ. Technol. 29 (2008) 909–920.

[24] J. Filip, F. Karlicky, Z. Marusak, P. Lazar, M. Cernik, M. Otyepka, R. Zboril, Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 13817–13825.

[25] K. Sohn, S.W. Kang, S. Ahn, M. Woo, S. Yang, Fe(0) Nanoparticles for Nitrate Reduction : Stability, Reactivity, and Transformation, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 5514–5519.

[26] H.S. Kim, J.Y. Ahn, K.Y. Hwang, I.L.K. Kim, H. Inseong, Atmospherically stable nanoscale zero-valent iron particles formed under controlled air contact: Characteristics and reactivity, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1760–1766.

[27] K.V.K. Ansaf, S. Ambika, I.M. Nambi, Performance enhancement of zero valent iron based systems using depassivators: Optimization and kinetic mechanisms, Water Res. 102 (2016) 436–444.

[28] H. Xu, Y. Sun, J. Li, F. Li, X. Guan, Aging of zerovalent iron in synthetic groundwater: X-ray photoelectron spectroscopy depth profiling characterization and depassivation with uniform magnetic field, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 8214–8222.

[29] T. Liu, X. Li, T.D. Waite, Depassivation of aged Fe0 by inorganic salts: Implications to contaminant degradation in seawater, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 7350–7356.

[30] T. Liu, X. Li, T.D. Waite, Depassivation of aged Fe^0 by ferrous ions: Implications to contaminant degradation, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 13712–13720.

[31] T. Liu, X. Li, T.D. Waite, Depassivation of aged Fe^0 by divalent cations: Correlation between contaminant degradation and surface complexation constants, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14564–14571.

[32] H. Pullin, R. Springell, S. Parry, T. Scott, The effect of aqueous corrosion on the structure and reactivity of zero-valent iron nanoparticles, Chem. Eng. J. 308 (2017) 568–577.

[33] Y. Liu, G. V Lowry, Effect of particle aging (Fe^0 content) and pH on the H_2 evolution and TCE dechlorination by NZVI, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 6085–6090.

[34] Y. Liu, H. Choi, D. Dionysiou, G. V. Lowry, Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron, Chem. Mater. 17 (2005) 5315–5322.

[35] J.A. Benito, J. Filip, V. Marti, D. Ribas, Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles, Chem. Eng. J. 320 (2017) 290–299.

[36] M. Jozic, T. Peer, H. Malissa, Rapid test methods for the field screening of heavy metals in soil samples, Water Air Soil Pollut. 199 (2009) 291–300.

[37] H.T. Hai, H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa, Facile synthesis of Fe3O4 nanoparticles by reduction phase transformation from γ-Fe_2O_3 nanoparticles in organic solvent, J. Colloid Interface Sci. 341 (2010) 194–199.

[38] J. Kaslik, J. Filip, V. Sedenkova, J. Tucek, J. Cuda, R. Zboril, Thermally induced solid-state route toward magnetite nanoparticles with controlled stoichiometry, Mossbauer Spectrosc. Mater. Sci. - 2012. (2012) 75–87.

[39] W.A. Arnold, A.L. Roberts, Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 1794–1805.

[40] D. Schafer, R. Kober, A. Dahmke, Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron—experimental results and numerical simulation, J. Contam. Hydrol. 65 (2003) 183–202.

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 844

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B22F 9/06	(2006.01)
B09C 1/08	(2006.01)
B09C 1/00	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)
B82B 1/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)
A62D 3/37	(2007.01)
E02D 31/00	(2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-986**
(22) Přihlášeno: **09.12.2013**
(40) Zveřejněno: **17.06.2015**
(Věstník č. 24/2015)
(47) Uděleno: **28.06.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.08.2017**
(Věstník č. 32/2017)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 2007-255; US 20070256985; WO 2007115189; WO 03101541; CZ 2013-821.

(73) Majitel patentu:
Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ

(72) Původce:
Mgr. Petr Slovák, Staré Město, CZ
Mgr. Zdenka Marková, Martinice, CZ
Mgr. Jan Filip, Ph.D., Olomouc, CZ
Ing. Jan Slunský, Brno, CZ
Mgr. Jana Soukupová, Ph.D., Olomouc, CZ
prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D., Olomouc, CZ

(74) Zástupce:
Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název vynálezu:
Nanočástice železa s povrchovou úpravou, způsob jejich přípravy a jejich použití

(57) Anotace:
Nanočástice kovového železa o velikosti v rozmezí 5 až 500 nm, opatřené na povrchu primární vrstvou oxidů železa o tloušťce v rozmezí 1 až 20 nm, a dále opatřené na primární vrstvě oxidů železa druhou vrstvou, jíž je organická slupka tvořená alespoň jednou ve vodě rozpustnou, monomerní či polymerní, organickou látkou, obsahující alespoň jednu funkční skupinu vybranou z $-COOH$, $-COO^-$, $-NH-$, $-HSO_3$ a $-SO_3^-$. Způsob přípravy těchto nanočástic a jejich použití pro reduktivní čištění kontaminovaných vod.

CZ 306844 B6

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:
29 862
(13) Druh dokumentu: **U1**
(51) Int. Cl.:

B82B 1/00	(2006.01)
B82B 3/00	(2006.01)
B82Y 30/00	(2011.01)
A62D 3/37	(2007.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-28893**
(22) Přihlášeno: **09.12.2013**
(47) Zapsáno: **11.10.2016**

(73) Majitel:
Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ

(72) Původce:
Mgr. Petr Slovák, Staré Město, CZ
Mgr. Zdenka Marková, Martinice, CZ
Mgr. Jan Filip, Ph.D., Olomouc, CZ
Ing. Jan Slunský, Brno, CZ
Mgr. Jana Soukupová, Ph.D., Olomouc, CZ
prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D., Olomouc, CZ

(74) Zástupce:
Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název užitného vzoru:
Nanočástice železa s povrchovou úpravou

CZ 29862 U1

Úřad průmyslového vlastnictví v zápisném řízení nezjišťuje, zda předmět užitného vzoru splňuje podmínky způsobilosti k ochraně podle § 1 zák. č. 478/1992 Sb.

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE

Univerzita Palackého
v Olomouci

Příprava hybridních materiálů na bázi železa a/nebo uhlíku pro environmentální aplikace

Preparation of iron and/or carbon based hybrid materials for environmental applications

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Mgr. Petr Slovák

Konzultant: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Školitel: prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.

Olomouc 2018

Disertační práce byla vypracována v rámci doktorského studia fyzikální chemie na Katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

Ph.D. student: **Mgr. Petr Slovák**

Katedra fyzikální chemie, PřF, UPOL

Vedoucí práce: **prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D.**

Katedra fyzikální chemie, PřF, UPOL

Oponenti:

Místo a termín obhajoby:

Místo, kde se bude možné s disertační prací a posudky alespoň 14 dní před vykonáním obhajoby seznámit:

Obsah

1. Úvod 4
2. Teoretická část 5
2.1 Nanočástice nulamocného železa (nZVI) – vlastnosti a reaktivita 5
3. Řešené problémy 9
3.1 Aktivace nZVI částic stabilizovaných oxidickou slupkou (NANOFER STAR) 9
3.2 Příprava, charakterizace a využití 3D-nZVI superstruktur 15
3.3 Příprava, charakterizace a využití nZVI-C kompozitu 22
3.4 nZVI částice modifikované vysokomolekulárními látkami 28
3.5 Aplikace modifikovaných nZVI částic na reálné lokalitě 36
4. Závěr 42
5. Publikace a příspěvky na konferencích a seminářích 46
6. Použitá literatura 48

1. Úvod

Železo patří mezi nejrozšířenější prvky na zemi (4. místo) a jeho existence je lidstvu známa již od pravěku. Využívat jeho vlastností začalo lidstvo již v době železné, která začala zhruba 1200 let př. n.l. Od té doby muselo uběhnout přes 3000 let, než se začaly používat i nanočástice nulamocného železa (zkráceně nZVI, z anglického názvu nanoscale zero-valent iron particles). nZVI částice se začaly hojně využívat zhruba před dvaceti lety[1], kdy technologické možnosti dovolily jejich přípravu a skladování. nZVI jsou totiž pyroforické - při kontaktu s kyslíkem (např. ze vzduchu) nastává jejich velmi rychlá oxidace - shoří. Proč bychom tedy chtěli využívat nZVI namísto železa? Jejich rozměry v řádu nanometrů výrazně navýšily jejich specifickou plochu povrchu - a protože na povrchu probíhá většina chemických reakcí, nZVI jsou mnohem reaktivnější než klasické železo.

Zájem o nZVI za posledních 10 let výrazně narostl - zatímco v roce 2006 byla na téma nZVI vydáno pouze 5 článků, v roce 2016 počet článků narostl na 266, spolu s 14 přehledovými články. A právě nZVI částice se staly ústředním tématem této práce. Cílem pak bylo především eliminovat negativní vlastnosti nZVI částic, které snižují jejich aplikační potenciál. Přístupy, jak dosáhnout požadovaných výsledků, zahrnovaly stabilizaci a modifikaci nZVI částic anebo aktivaci již komerčně dostupných nZVI částic – veškerý výzkum byl navíc prováděn se záměrem vylepšit aplikační potenciál nZVI částic, resp. přenést dosažené výsledky do praxe.

Kapitola řešené problémy je rozdělena do několika samostatných podkapitol, z nichž každá tvoří ucelenou část. Jako první je uvedena aktivace nZVI částic stabilizovaných tenkou oxidickou slupkou. Důvod tohoto výzkumu je jednoduchý - stabilizované nZVI částice jsou stálé na vzduchu a nepodléhají korozi při kontaktu se vzdušným kyslíkem, jejich reaktivita je ale kvůli přítomnosti stabilizující slupky potlačena. Následuje podkapitola s cílem připravit, charakterizovat a popsat reaktivitu nové struktury nZVI částic. Kvůli vysoké tendenci nZVI částic k agregaci existuje pouze pár popsaných struktur a připravit doposud nepopsanou strukturu, to byla výzva. Další studie se zabývá přípravou a využitím kompozitního materiálu na bázi nZVI částic a uhlíku. Zatímco nZVI částice budou reprezentovat reaktivní složku, uhlík může mít funkci stabilizátoru, a zároveň zajišťovat dostatek aktivních míst pro reakci polutantů s nZVI díky jeho vysoké specifické ploše povrchu. A protože syntéza nZVI-C kompozitu bude probíhat v pevné fázi za zvýšené teploty, je důležité porozumět procesu tvorby uhlíku na železo-obsahujícím prekurzoru. Čtvrtá podkapitola je věnována modifikaci nZVI částic pomocí vysokomolekulárních látek, které by měly jednak potlačit agregaci nZVI částic, jednak mít pozitivní dopad na jejich stabilitu. A protože veškerý výzkum byl prováděn s jednoznačným cílem využít dosažené výsledky v environmentálních aplikacích, poslední podkapitola popisuje aplikaci vybraného materiálu v pilotním měřítku na reálné lokalitě.

2. Teoretická část

2.1 Nanočástice nulamocného železa (nZVI) – vlastnosti a reaktivita

nZVI částice mají typicky rozměry menší než 100 nm v průměru. Takto malé rozměry jim poskytují vysokou specifickou plochu povrchu, a tedy mnohem více reaktivních míst, což způsobuje rychlejší průběh oxidace ve srovnání s klasickým železem/mikroželezem[2,3]. Ve skutečnosti je koroze nZVI částic tak rychlá, že se na jejich povrchu vytvoří tenká oxidická slupka při kontaktu s kyslíkem (např. vzdušným kyslíkem nebo vodou) téměř okamžitě[4–6]. Struktura této vznikající oxidické vrstvy, která je standardně 3 nm silná[7], je závislá na mnoha parametrech - např. velikosti Fe^0 částic, skladovacích podmínkách nebo způsobu přípravy[8,9]. V principu existují dva mechanismy vzniku této oxidické slupky: (i) oxidace povrchu Fe^0 částic vzdušným kyslíkem, což je častý případ při komerční výrobě nZVI částic anebo k tomu dochází až během jejich skladování[10,11], a (ii) tvorba povrchové slupky při kontaktu Fe^0 částic s vodou anebo vodným roztokem kontaminantu. Důsledek této interakce je, že nZVI částice mají téměř vždy tzv. core-shell strukturu (jádro-obal) [12–14], kdy jádro je stále tvořeno kovovým Fe^0, které je obaleno tenkou vrstvou oxidů železa. Přes tuto vrstvu, která není zcela kompaktní, může docházet k transferu elektronů z kovového jádra několika způsoby: (i) přímo přes defekty (např. jamky, trhliny), (ii) nepřímo přes vodivostní pás slupky nebo přítomných nečistot a (iii) přes adsorbované či strukturní formy Fe^{2+}. Oxidická slupka má ještě jeden nepřímý mechanismus, kterým dochází k odbourávání polutantů – při jejím vzniku může za určitých podmínek docházet k zachycení polutantu přímo do struktury vznikající oxidické slupky[15].

Složení oxidické slupky je často velmi komplikované, nicméně dá se předpokládat, že při její samovolné tvorbě omezeným množstvím kyslíku budou v blízkosti kovového jádra převažovat smíšené oxidy Fe_3O_4 (magnetit), zatímco úplně na povrchu bude vrstva Fe_2O_3 (maghemit, hematit). Část oxidické slupky tvořená Fe_3O_4 může být považována za polovodič typu N s velikostí zakázaného pásu 0,11 eV[16], díky čemuž zůstává zachována redukční kapacita nZVI částic i přes její přítomnost[17]. Naproti tomu vrstva Fe_2O_3 způsobuje pasivaci povrchu ZVI/nZVI částic, což vede kvůli potlačení transferu elektronů ke snížení jejich reaktivity v počátečních fázích reakce, kdy je redukční potenciál nejprve využit k eliminaci této pasivační slupky[16,18]. Jakmile jsou totiž nZVI částice v kontaktu s vodou, dochází k hydrataci či autoredukci oxidické slupky, čímž dojde k jejímu narušení a zároveň se zvýší zastoupení magnetitu[19].

Vznikající slupka na povrchu samotných Fe^0 částic při jejich kontaktu s vodou je závislá také na tom, jestli ve vodě je přítomen kyslík (aerobní podmínky) anebo byla voda předem odkysličena (anaerobní podmínky). Přítomné Fe^{3+} ionty navíc snadno podléhají hydrolýze, dojde k jejich vysrážení a tvorbě různých oxidů/hydroxidů železa podle následujícího mechanismu (rovnice 1)[20]:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3\,(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3\,(s)} \rightarrow oxidy \quad (1)$$

V anaerobních podmínkách reagují nZVI částice s oxidickou slupkou ve vodě jiným dvoustupňovým mechanismem. První, a zároveň rychlost určující reakční krok, je reakce železa s vodou za vzniku HFeOH (rovnice 2). Následná reakce s vodou poskytuje vícevrstvé listy $Fe(OH)_2$ překrývající původní nZVI částice (rovnice 3) [21]:

$$Fe + H_2O \rightarrow HFeOH \quad (2)$$

$$HFeOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \quad (3)$$

Abychom byli schopni naplno využít potenciál ZVI a nZVI částic, je třeba otestovat vlivy nejrůznějších podmínek na jejich vlastnosti. Mezi hlavní faktory, které můžou ovlivňovat chování Fe^0 částic patří samotné Fe^0 částice (např. specifická plocha povrchu, množství nečistot nebo přítomnost oxidické slupky), dále pak reakční podmínky (např. pH, přítomnost rozpuštěného kyslíku, koncentrace železa, aktivace železných částic před jejich použitím, koncentrace polutantu a teplota) a přítomnost látek či jejich iontů v roztoku (např. aniontů, kationtů či přírodních organických látek). Všechny uvedené faktory mohou velmi výrazně ovlivňovat schopnost ZVI a nZVI odbourávat polutanty, a to jak pozitivně, tak negativně. Navíc může nastat i situace, kdy jeden faktor může v závislosti na mechanismu odbourávání daného kontaminantu a dalších experimentálních podmínkách vykazovat opačné efekty. Při pochopení přesných rolí a mechanismů jednotlivých faktorů pak může být navržena optimální strategie s cílem minimalizování negativních efektů při zachování/zesílení efektů vykazujících pozitivní vliv na ZVI nebo nZVI částice[22].

Mezi faktory vykazující opačné efekty na účinnost odbourávání polutantů pomocí nulamocného železa patří například rozpuštěný kyslík (anglicky dissolved oxygen, zkráceně DO). Některé vědecké studie popisují v přítomnosti rozpuštěného kyslíku snížení schopnosti nulamocného železa odbourat například bromičnany[23], bromoctovou kyselinu[24] anebo 1,1,1-trichlorpropanon[25]. Na druhou stranu, další vědecké publikace popisují, že přítomnost rozpuštěného kyslíku podpořila odbourání chromanů[26], dusičnanů[27], organických barviv[28] anebo mono- a dichloroctové kyseliny[29] pomocí nulamocného železa. Dalším podobným příkladem může být přítomnost běžně se v přírodě vyskytujících síranových aniontů, které podpořily reaktivitu ZVI vůči 4-chloronitrobenzenu[30], naopak při redukci trichlorethylenu jejich přítomnost snižovala reaktivitu nZVI částic[31].

Protože nelze jednoduše odhadnout anebo interpretovat, jaký efekt bude mít daný faktor na reaktivitu ZVI nebo nZVI částic, je nesmírně důležité tyto faktory nejen identifikovat, ale také je důkladně prozkoumat a hlavně jim porozumět.

2.1.1 Využití v environmentálních aplikacích

Předchůdcem nZVI částic v environmentálních aplikacích je samotné železo (např. ve formě mikrogranulí), které se začalo používat již počátkem 80. let dvacátého století. V první studii, která se zaměřila na odbourání polutantu pomocí železa, byla popsána kinetika redukce šestimocného chromu pomocí drátu z kovového železa[32]. Na přelomu 80. a 90. let bylo popsáno efektivní odbourávání chlorovaných organických sloučenin v odpadních vodách pomocí práškového železa[33,34]. První použití železa v pilotním měřítku bylo v roce 1991 v Kanadě, kdy se granulovaná forma železa použila jako náplň do propustné reaktivní bariéry (PRB) pro *in-situ* remediaci podzemní vody kontaminované TCE a PCE[18,35]. Tato úspěšná pilotní aplikace odstartovala masové používání železa jako náplně do PRB a v roce 2003 bylo PRB s náplní z granulovaného železa používaných k odbourávání chlorovaných uhlovodíků již kolem 70[36].

Počátkem 90. let vznikly další studie, které systematicky mapovaly použití kovového železa k odbourávání chlorovaných uhlovodíků. Byly popsány reakční mechanismy odbourávání chlorovaných uhlovodíků, s tím související koroze železných částic, ale především byl prokázán vliv dostupné specifické plochy povrchu železa na rychlost odbourání tetrachlormethanu[37]. Následovala studie o redukci aromatických nitrosloučenin pomocí práškového železa[38]. V roce 1996 byl publikován detailní rozbor kinetiky odbourání chlorovaných uhlovodíků kovovým železem získaným z celkem 18 zdrojů. Opět se prokázalo, že rychlost dehalogenace je závislá na specifické ploše povrchu železa[39].

Myšlenka využití nZVI částic jako materiálu pro *in-situ* dehalogenaci v podzemních vodách byla poprvé popsána v roce 1997[40], kdy bylo navrženo, že nZVI částice mohou být injektovány přímo do kontaminovaného podloží a zprostředkovat tak *in-situ* odbourání kontaminované půdy a podzemní vody[41]. Dále bylo zjištěno, že přidáním malého množství katalyzátoru (Pd) dochází k navýšení povrchově-normalizované rychlostní konstanty dehalogenace až o 2 řády[42]. Následovala celá řada studií, které popisovaly možné aplikace nZVI částic, a to např. v těchto oblastech: odbourávání těžkých kovů[43–45], dusičnanů[46–50], odstranění antibiotik tetracyklinu[51] nebo metronidazolu[52,53], dekolorizace organických barviv[54–56] anebo odstranění zamoření nukleárním odpadem[57], chemickými bojovými látkami[58], atrazinem[59] či herbicidy[60].

Speciální kategorii tvoří využití nZVI částic připravených s využitím "green" syntézy. Potvrdilo se jejich využití jako Fentonova katalyzátoru při odbourávání monochlorbenzenu[61] a dají se využít také k reduktivní degradaci barviv, jako jsou bromthymolová modř nebo malachitová zeleň[62,63]. "Green" nZVI částice jsou schopny degradovat léčiva (např. ibuprofen)[64], redukovat Cr^{6+} ionty[65,66] anebo dusičnany[67] ve vodném prostředí. Přestože jsou výhody green syntézy oproti standardním postupům zřejmé, stále se nejedná o zcela akceptovanou technologii.

Důvodů je několik, především se jedná o nedostatečnou znalost reaktivity, fyzikálně-chemických vlastností a tendence aglomerovat u takto připravovaných nZVI částic[64]. Z údajů dostupných v literatuře totiž můžeme zjistit, že v závislosti na použitém rostlinném extraktu získáme nZVI částice s různou velikostí a různou specifickou plochou povrchu[68]. V některých případech nemusí dojít ke kompletní redukci prekurzoru pomocí rostlinných extraktů, takže se v produktu mohou vyskytovat další formy železa, jako např. oxidy či hydroxidy železa[63,65].

2.1.1.1 Odbourávání Cu^{2+} iontů

Těžké kovy se řadí mezi polutanty, které se nejčastěji ve formě rozpustných solí vyskytují v podzemních vodách starých průmyslových areálů (i v České republice), v důlních oblastech atd. ZVZ/nZVI částice jsou často testovány na odbourávání těžkých kovů, jako jsou Cu^{2+}, Cr^{6+}, U^{6+} a další, proto byla i v této práci zaměřena pozornost na odbourání modelového polutantu ze skupiny d-prvků, a to mědi ve formě Cu^{2+} iontů ve vodném roztoku. Měď je známý kontaminant podzemních vod a půd ze skupiny těžkých kovů a v této práci byl zvolen jako jeden z hlavních testovaných polutantů. Odpadní měď ve formě iontů je produkována po celém světě řadou průmyslových odvětví, jako například galvanické pokovování, výroba hnojiv anebo těžba. Bezpečné množství mědi v pitné vodě je stanoveno na 1,3 mg/L podle US Agentury na ochranu životního prostředí, respektive 2 mg/L dle světové zdravotnické organizace. Důležitým parametrem při odbourávacích technologiích je množství polutantu odstranitelné pomocí definovaného množství vstupního materiálu (nejčastěji jednotka mg polutantu na gram materiálu, ve většině případů srovnatelné s adsorpční kapacitou materiálu). Byla studována široká škála materiálů, od přírodních, přes funkční materiály, až k průmyslovým odpadům a karbonizovaným látkám. Většina dosažených hodnot se pohybuje v rozmezí jednotek až nízkých stovek mg Cu^{2+} iontů na gram materiálu, což jsou hodnoty, kterých lze dosáhnout i překonat pomocí nZVI částic a jejich kompozitů (více v kapitolách 3.1 až 3.3).

3. Řešené problémy

V následující kapitole jsou shrnuty výsledky, které byly nějakou formou publikovány během doktorského studia autora. Řešené problémy jsou rozděleny do pěti logických celků, kdy jsou postupně popsána tato témata: (i) Aktivace stabilizovaných nZVI částic, (ii) Příprava a charakterizace nové morfologie nZVI, (iii) Příprava a charakterizace nZVI-C kompozitu, (iv) Modifikace nZVI částic a (v) Aplikace na lokalitě.

3.1 Aktivace nZVI částic stabilizovaných oxidickou slupkou (NANOFER STAR)

NANOFER STAR tvoří jeden z hlavních materiálů využívaných v této práci. Jeho bezpečnost, snadná aplikovatelnost a dostupnost ve velkém množství (jedná se o komerčně dostupný materiál firmy NANO IRON s.r.o.) z něj dělají optimálního kandidáta pro výzkum různých typů modifikací či úprav, které nějakým způsobem vylepší jeho parametry. Proto je v následující kapitole popsán způsob aktivace NANOFER STARu.

3.1.1 Cíle

nZVI částice představují vysoce nestabilní (pyroforický) materiál, se kterým se nejen obtížně pracuje, ale například manipulace a převoz z laboratoře na lokalitu musí zajišťovat specializovaná firma, což bývá nákladné. Proto byly vyvinuty stabilizační techniky, mezi kterými vyniká svou jednoduchostí a účinností tvorba tenké oxidické slupky na povrchu nZVI částic. To ale může vést ke snížení požadované reaktivity. A proto byl jedním z cílů této práce výzkum aktivace nZVI částic stabilizovaných oxidickou slupkou (NANOFER STAR) pomocí stárnutí v suspenzi. Následným cílem pak bude navržení optimálního postupu aktivace (doba, teplota suspenze) spolu s porovnáním reaktivity aktivovaného a neaktivovaného materiálu.

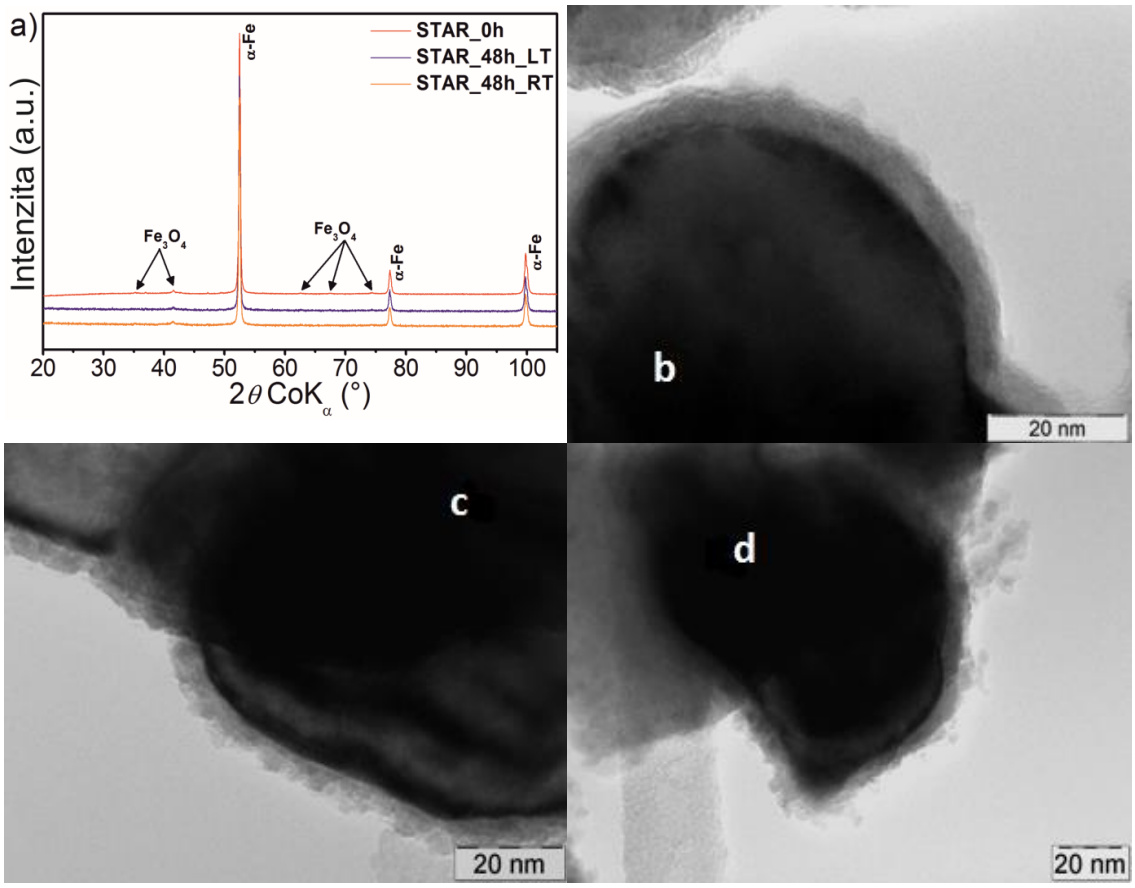
3.1.2 Výsledky a diskuse

3.1.2.1 Vliv aktivace na fázové složení a povrchovou morfologii nZVI částic

Výzkum strukturních a fázových změn 20 % suspenze NANOFER STARu v deionizované vodě byl prováděn pomocí XRD, Mössbauerovy spektroskopie a TEM. Ve všech testovaných vzorcích (doba 0 až 48 hod, za LT i RT) byly na naměřených XRD záznamech detekovány vždy pouze 2 látky. První z nich bylo nulamocné železo v BCC uspořádání (α-Fe) s mřížkovým parametrem 0,2867 nm, které tvořilo majoritní fázi s relativním zastoupením 96 % (Obrázek 3.1.1a, Tabulka 3.1.1). Poměrně úzká difrakční linie naznačuje dobrou krystalinitu α-Fe fáze, s velikostí jednotlivých částic podle Rietveldovy analýzy 50 nm. Druhá detekovaná fáze v difrakčních záznamech byla krychlová spinelová struktura patřící magnetitu/maghemitu s relativním zastoupením 4 %. Velmi malé množství magnetitu/maghemitu ve vzorcích (4 hm. %) naznačuje, že tato fáze vznikla oxidací povrchu nZVI částic. V takovém případě by ale

nemohla být velikost koherentních domén kolem 25 nm, jak bylo zjištěno Rietveldovou analýzou, protože velikost takovéto slupky vzniklé oxidací se pohybuje mezi 3 - 5 nm. Přítomná slupka o této velikosti je navíc pod limitem detekce/identifikace samotné XRD techniky, proto je přítomnost magnetitu/maghemitu pravděpodobně způsobena nedoredukovaným prekurzorem při syntéze NANOFER STARu.

Nízkoteplotní Mössbauerova spektroskopie byla použita ke zkoumání železo obsahujících fází vyskytujících se ve vzorcích. Jako hluboce mrazící medium byl zvolen kapalný dusík. Takto zamrazené vzorky již nevykazovaly žádné chemické reakce ani fázové přeměny během jejich skladování, transportu ani měření. Všechny studované vzorky vykazovaly pouze jednu jednoznačně detekovatelnou komponentu v Mössbauerových spektrech - magneticky rozštěpený sextet (Obrázek 3.1.2). Vzhledem k hyperjemným parametrům (Tabulka 3.1.2) odpovídá přítomný sextet nulamocnému železu α-Fe (Fe^0).



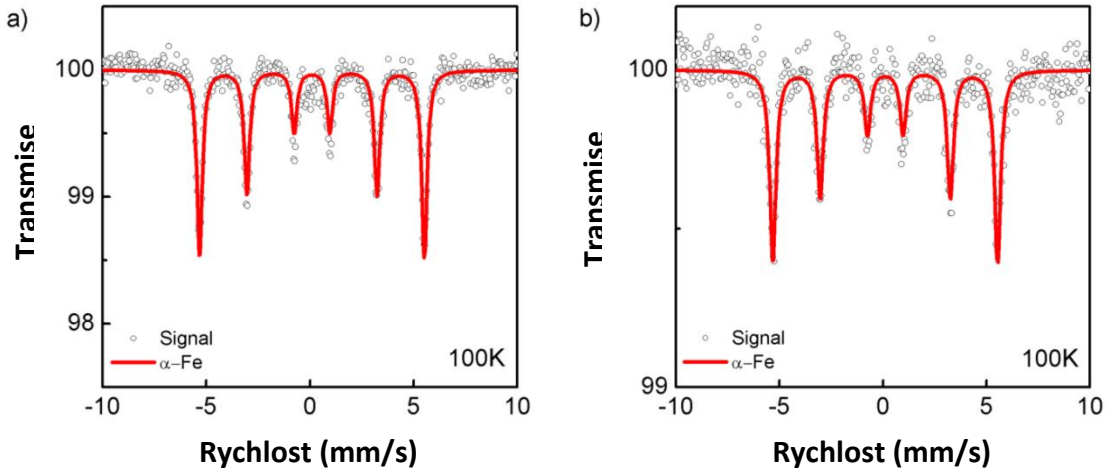
Obrázek 3.1.1: XRD záznamy nZVI částic během aktivace ve vodě (a), doplněny souvisejícími snímky z TEM ukazující detaily slupky vzorků STAR_0h (b), STAR_48h_RT (c) a STAR_48h_LT (d).

Tabulka 3.1.1: Přehled fází identifikovaných v difrakčních záznamech a jejich strukturní charakteristiky (ve všech studovaných vzorcích bylo detekováno stejné fázové zastoupení).

Fáze	Fázové zastoupení (hm. %)	MCL* (nm)	Mřížkový parametr (nm)
α-Fe	96	50	0,2867
Fe_3O_4	4	25	0,8385

*MCL - z anglického "mean coherent domain" neboli velikost střední koherentní domény

Výše uvedené výsledky potvrzují, že mezi aktivovanými a čerstvě dispergovanými nZVI částicemi NANOFER STAR nejsou žádné detekovatelné rozdíly z pohledu jejich fázového složení. Jinými slovy, během aktivace nedochází k oxidaci nZVI částic a tedy by nemělo dojít ani ke ztrátě reaktivity. Původní myšlenku, že mezi neaktivovaným a aktivovaným materiálem musí být nějaký rozdíl, potvrdily až snímky z transmisního elektronového mikroskopu (Obrázek 3.1.1 b-d). Velmi významné změny byly pozorovány v ochranné slupce na povrchu nZVI částic. Zatímco čerstvě dispergovaný NANOFER STAR má souvislou, neporušenou slupku (Obrázek 3.1.1b), po 48 hodinové aktivaci za pokojové teploty došlo k jejímu částečnému rozpadu (Obrázek 3.1.1c). Tato dekompozice slupky během aktivace ve vodném prostředí je teplotně závislý jev, protože při aktivaci za snížené teploty byl rozpad slupky značně potlačen (Obrázek 3.1.1d). Protože narušení ochranné slupky vede k lepší dostupnosti reaktivního Fe^0 jádra, aktivované částice by měly mít zvýšenou reaktivitu v porovnání s neaktivovanými částicemi, což bylo také potvrzeno v následujících experimentech.



Obrázek 3.1.2: Mössbauerova spektra nZVI vzorků měřených při 100 K pro STAR_0h (a) a STAR_48h_RT (b).

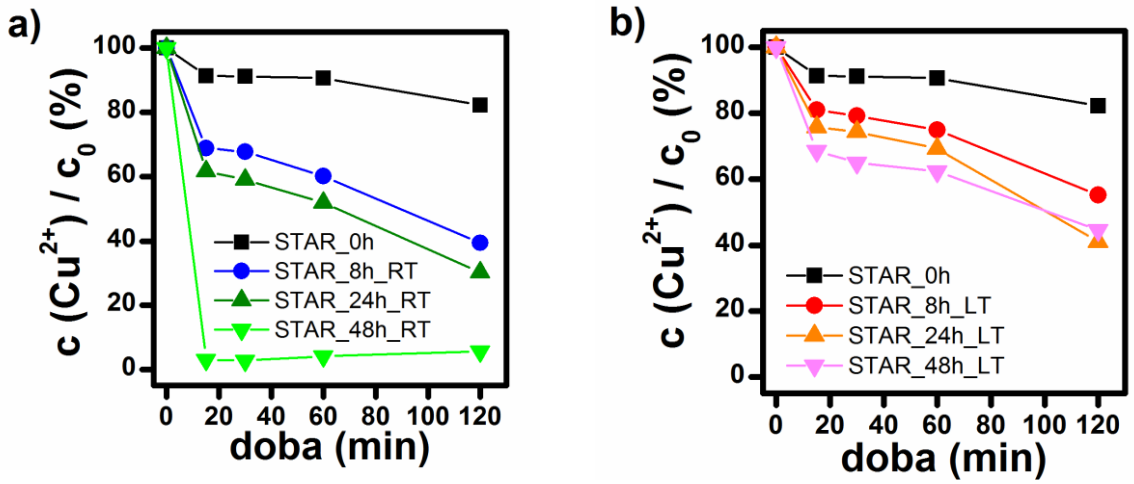
Tabulka 3.1.2: Mössbauerovy hyperjemné parametry vztažené k α-Fe folii odvozené po fitování spektra pomocí metody nejmenších čtverců, kde δ označuje isomerní posun, ΔE_Q kvadrupolové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole, Γ spektrální šířku čar (odvozené z šířky píku při poloviční maximu), RA relativní plocha subspektra vyjadřující atomová % Fe.

Vzorek	Složka	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0.3$ (T)	$\Gamma \pm 0.01$ (mm/s)	RA ± 1 (%)	Vyhodnocení
STAR_0h	Sextet	0,11	0,00	33,7	0,38	100	α-Fe
STAR_48h_RT	Sextet	0,10	0,00	33,6	0,40	100	α-Fe

3.1.2.2 Vliv aktivace na reaktivitu nZVI částic

Čerstvě dispergované a aktivované nZVI částice byly použity k odbourání dvou modelových polutantů z vodného prostředí. Jako zástupce těžkých kovů byla zvolena měď. Následně byly aktivované nZVI částice aplikovány také na kontaminovaný vzorek z reálné lokality.

Efektivita odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí NANOFER STARu dispergovaného ve vodném prostředí za pokojové teploty je shrnuta na obr. 3.1.3a. Čerstvě dispergované částice (STAR_0h) byly schopny během 120 minut odstranit pouze 15 % Cu^{2+} iontů. K výraznému zlepšení ovšem došlo již po 8 hodinách aktivace, kdy bylo odstraněno za stejnou dobu 60 % polutantu. Prodloužení aktivace na 24 hodin vedlo ke zhruba 10 % zvýšení efektivity vůči 8 hodinové aktivaci, kdy STAR_24h_RT odboural za 120 minut 70 % Cu^{2+} iontů. Další významné vylepšení nastalo po 48 hodinách aktivace, kdy STAR_48h_RT odstranil 97 % Cu^{2+} iontů již během 15 minut.



Obrázek 3.1.3: Odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí čerstvě dispergovaných nZVI částic STAR v porovnání s aktivovanými částicemi STAR za pokojové (a) nebo snížené (b) teploty.

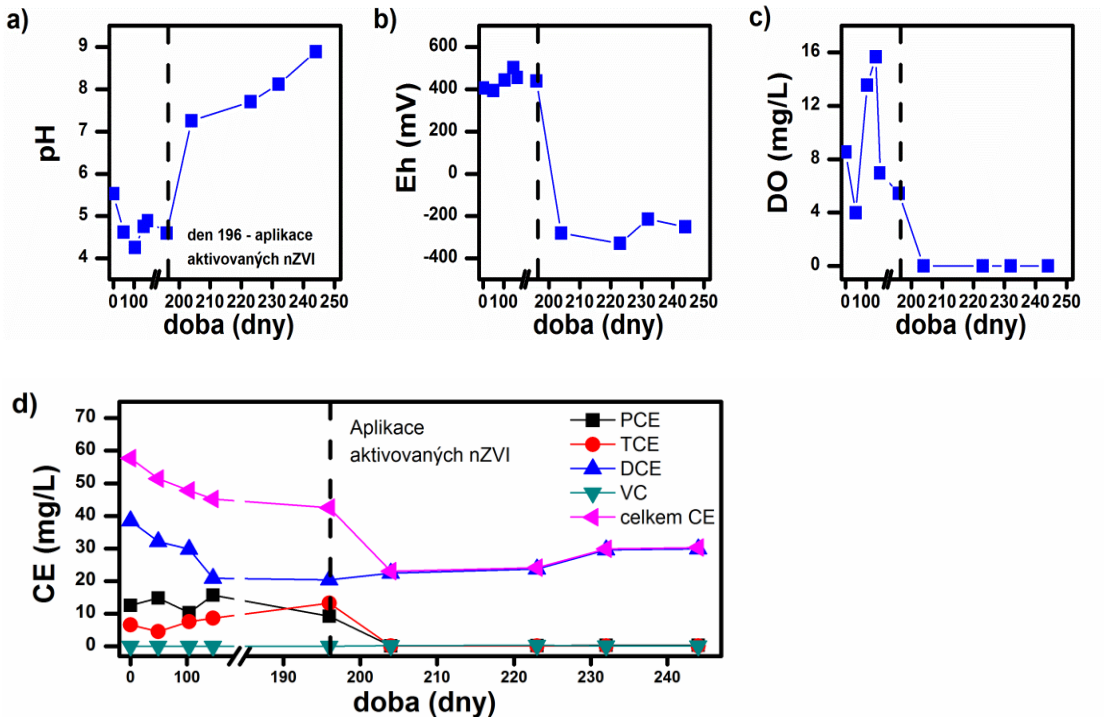
Efektivita odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí NANOFER STARu dispergovaného ve vodném prostředí za snížené teploty je shrnuta na obr. 3.1.3b (výchozí hodnoty STAR_0h jsou stejné jako na obrázku 3.1.3a). Aktivace STARu za snížené teploty také vede ke zvýšení

reaktivity, všem v mnohem menším měřítku než v případě aktivace za pokojové teploty. Aktivovaný materiál po nejdelší testovanou dobu 48 h za snížené teploty (STAR_48h_LT) vykazoval podobné výsledky odbourání Cu^{2+} iontů jako materiál aktivovaný za pokojové teploty po nejkratší dobu 8 h (STAR_8h_RT). Proto byly v následujících experimentech používány pouze nZVI částice STAR aktivované při pokojové teplotě po dobu 48 hodin (STAR_48h_RT).

3.1.2.3 Ověření aktivovaných nZVI částic na reálné lokalitě

Na základě laboratorních výsledků získaných při remediaci kontaminované vody z lokality byl aktivovaný materiál, který byl připraven dle postupu pro STAR_48h_RT, aplikován také v pilotním měřítku za účelem dekontaminace starého průmyslového areálu zamořeného vyššími chlorovanými etheny. Cílem této aplikace bylo ověřit výsledky dosažené v laboratorním měřítku a vyhodnotit chování aktivovaného materiálu v reálných podmínkách na dané lokalitě.

Suspenze aktivovaných nZVI částic byla zasáknuta přímo do centra kontaminované saturované zóny. Po zásaku byl monitorován vývoj kontaminace jednotlivých polutantů, ale také změny ve fyzikálně-chemických parametrech podzemní vody, jako jsou pH, Eh anebo rozpuštěný kyslík. Ihned po aplikaci byly pozorovány značné změny ve fyzikálně-chemických parametrech (Obrázek 3.1.4a-c): (i) pH vzrostlo z kyselých hodnot 4-5 až do mírně zásadité oblasti 7-9, (ii) Eh klesl z hodnot kolem +400 mV až na -300 mV (vůči standardní vodíkové elektrodě) a (iii) úplně byl odstraněn rozpuštěný kyslík, a to po celou dobu monitoringu. Obzvláště body (ii) a (iii) jednoznačně potvrzují navození silně redukčních podmínek v aplikačním vrtu po zásaku aktivovaných nZVI částic.



Obrázek 3.1.4: Vývoj pH (a), Eh (b) a rozpuštěného kyslíku (c), následovaný koncentrací jednotlivých CE včetně jejich celkové koncentrace (d).

Vývoj kontaminace v aplikačním vrtu po zásaku aktivovaných nZVI částic byl v souladu s vývojem fyzikálně-chemických parametrů, ovšem s mírně odlišným průběhem oproti laboratorním experimentům (Obrázek 3.1.4d). Okamžitě došlo k poklesu celkové kontaminace CE téměř na polovinu (z 43 mg/L na 23 mg/L). Hlavní a jediný kontaminant byl po zásaku DCE, který již nepodléhal další redukci, přestože ve vrtu byly redukční podmínky zachovány. To je v rozporu s faktem, že rychlost redukce DCE je vyšší než např. redukce PCE na TCE anebo TCE na DCE, takže DCE by se v systému nemělo hromadit[69]. Tento jev byl pravděpodobně způsoben nedostatečným množstvím nZVI částic anebo specifickým složením kontaminace, kde DCE tvoří hlavní kontaminant (např. ve dlouhodobě kontaminovaných oblastech, kde DCE může vznikat anaerobní mikrobiální degradací)[70]. VC, který byl přítomen jako produkt v laboratorních experimentech, nebyl ve vrtu vůbec detekován.

3.1.3 Závěr

Aktivace povrchově stabilizovaných nZVI částic tenkou oxidickou slupkou (NANOFER STAR) pomocí krátkodobého stárnutí v koncentrované suspenzi odhalila významné změny v morfologii ochranné oxidické slupky. Důsledkem aktivace došlo k nárůstu reaktivity NANOFER STARu, jak bylo prokázáno na odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku. V případě odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku bylo po 48 hodinové aktivaci při 23 °C dosaženo šestinásobného nárůstu odbouraného množství. Samotný proces aktivace je ovlivňován také

teplotou – při snížení teploty během aktivace z 23 °C na 6 °C dojde ke snížení efektivity procesu aktivace.

Aktivované částice NANOFER STARu byly úspěšně testovány i v reálných podmínkách při jejich aplikaci ve starém průmyslovém areálu kontaminovaném vyššími chlorovanými uhlovodíky. Byl pozorován rychlý nástup redukčních podmínek v aplikačním vrtu ihned po aplikaci aktivovaných nanočástic. Aktivace stabilizovaných nZVI částic přímo před jejich aplikací představuje unikátní a lehce aplikovatelný postup, který vede k jednoznačnému zvýšení efektivity odbourávání přítomných polutantů.

3.2 Příprava, charakterizace a využití 3D-nZVI superstruktur

V článcích zabývajících se nZVI částicemi se velice zřídka lze setkat s důkladným popisem morfologie. Protože se nZVI běžnými metodami dá připravit pouze ve tvaru kulové částice, většinou se uvádí pouze velikost částic, případně ještě informace o stabilizující oxidické slupce. A právě nedostatek dalších dostupných morfologií stál za zrodem myšlenky připravit zcela unikátní a novou morfologii, která bude mít rozměry v řádu nanometrů a bude tvořena pouze Fe^0.

3.2.1 Cíle

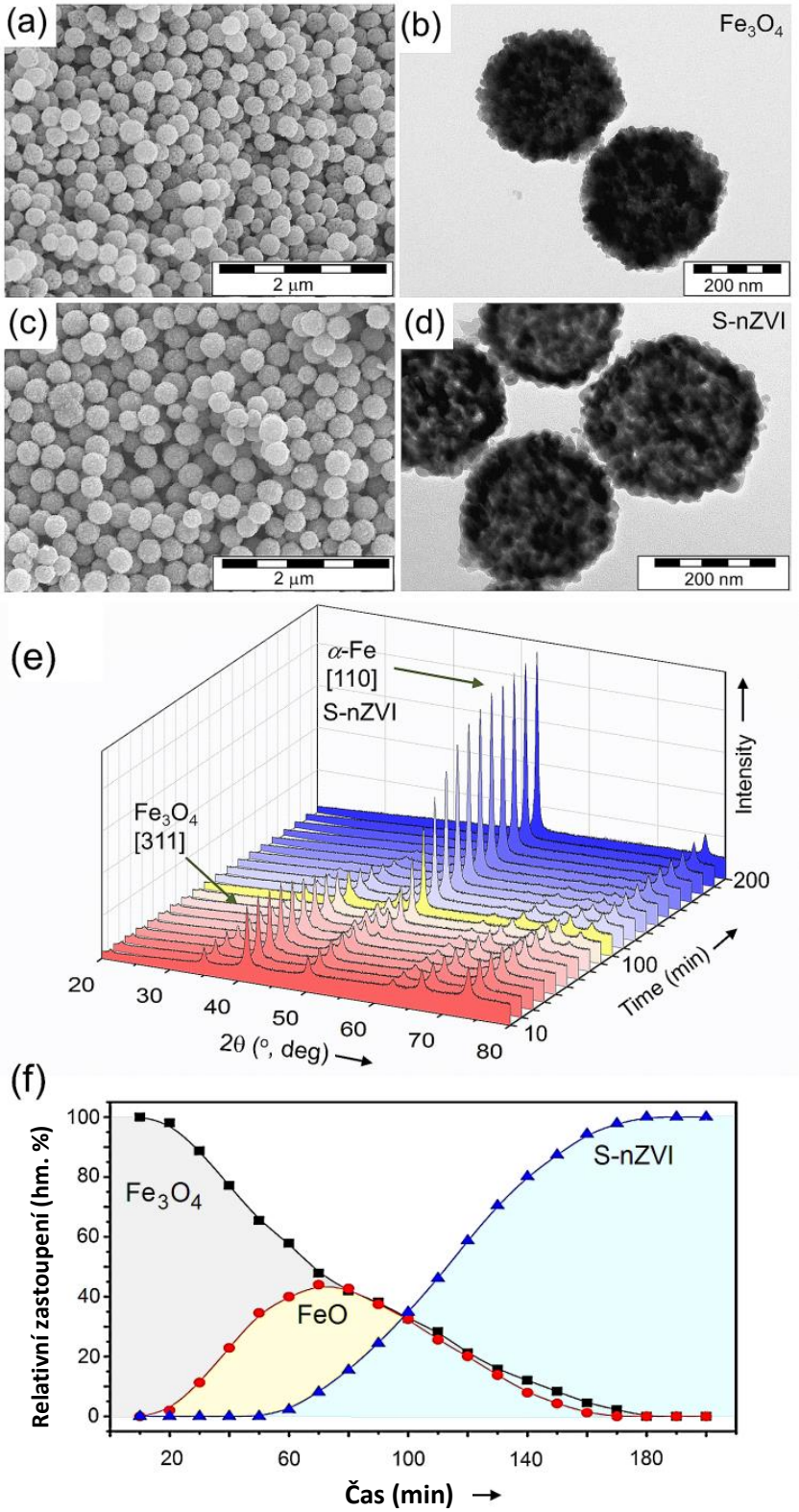
nZVI částice se v dnešní době vyskytují pouze v několika morfologiích, protože mají vysokou náchylnost k agregaci, která velice snižuje redukční schopnosti nZVI částic a při které zanikají původní morfologie. Přesto již byly publikovány postupy na přípravu talířovitých, tyčovitých a řetězovitých nZVI struktur, a to za použití ultrazvuku během borohydridové redukce železnatých solí[71]. Cílem této podkapitoly bylo připravit novou morfologii nZVI částic, která bude mít potlačenou agregaci a díky tomu bude mít potenciál stát se výrazně účinnější než běžné nZVI částice.

3.2.2 Výsledky a diskuse

3.2.2.1 Syntéza, morfologie a vlastnosti nové S-nZVI architektury

Uspořádání superstruktury S-nZVI je dosaženo pomocí dvoustupňové syntézy. V prvním kroku se hydrotermálním zpracováním chloridu železitého ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)[72] v prostředí citrátu sodného, močoviny a polyakrylamidu vytvoří magnetitové (Fe_3O_4) sférické kondenzované klastry. Tento magnetitový prekurzor byl charakterizován pomocí XRD, SEM a TEM. Na obrázcích 3.2.1a a 3.2.1b jsou zobrazeny snímky těchto nanomagnetitových koulí z elektronových mikroskopů. Malé sférické objekty (základní stavební jednotky) jsou tvořeny čistým Fe_3O_4 a podle Rietveldovy analýzy mají velikost středních koherentních domén 18 ± 3 nm. Tyto nanočástice jsou uspořádány do větších 3D architektur (superklastrů), které mají průměrnou velikost 280 ± 32 nm. Specifická plocha povrchu těchto 3D magnetitových koulí je 32 m^2/g. V druhém kroku

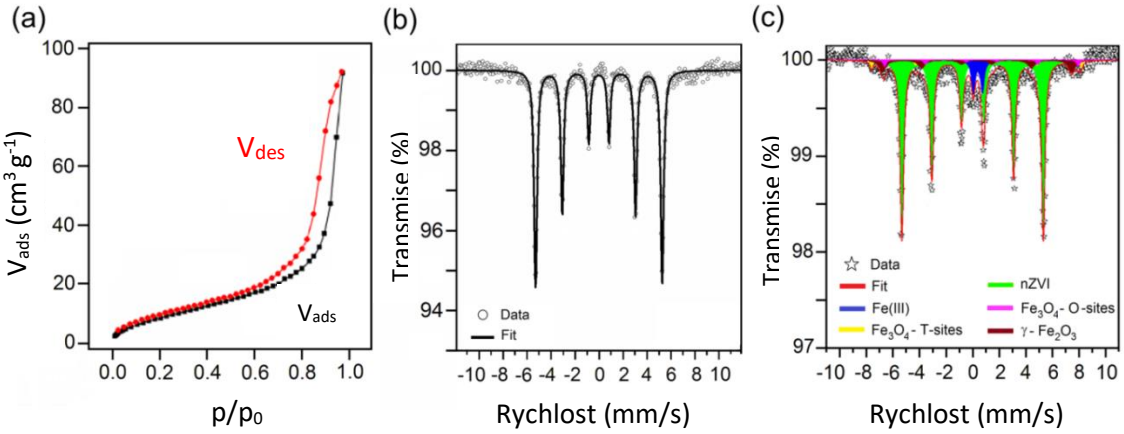
syntézy jsou tyto 3D magnetitové koule redukovány v proudu vodíku při 300 °C a kvantitativně jsou převedeny na finální produkt tvořený nulamocným železem, S-nZVI. Snímky z elektronových mikroskopů SEM a TEM jsou vidět na obr. 3.2.1c a 3.2.1d. Redukce magnetitu na S-nZVI byla dvoustupňový proces, jak bylo dokázáno pomocí vysokoteplotní in-situ XRD spektroskopie. Na obrázku 3.2.1e je vidět vývoj XRD záznamů v čase během isotermálního žíhání v prostředí vodíku při 300 °C, obrázek 3.2.1f popisuje relativní zastoupení detekovaných fází během tohoto redukčního procesu. Na počátku existuje pouze čistý magnetit Fe_3O_4, který je pomalu transformován na meziprodukt wüstit FeO. Teprve po 50 minutách redukčního procesu se začínají objevovat a postupně narůstat difrakční čáry při 52° a 78°, které dokazují přítomnost nulamocného železa Fe^0 v BCC uspořádání krystalové mřížky (α-Fe). Dohromady a v téměř stejném množství se všechny tři krystalické fáze nachází po 100 minutách reakce (žlutě zvýrazněný XRD záznam na obrázku 3.2.1e). Proces redukce je kompletní po 180 minutách, ale díky přítomnosti detekovatelných zbytků FeO byl reakční čas prodloužen o dalších 20 minut na celkem 200 minut, kde už je vzorek tvořen 100% Fe^0. Tento vzorek označujeme jako S-nZVI.



Obr. 3.2.1: (a) SEM a (b) TEM snímky magnetitového prekurzoru uspořádaného do sférických kondenzovaných klastrů. (c) SEM a (d) TEM snímky S-nZVI superstruktur. (e) XRD záznamy popisující v 10-minutových intervalech produkci S-nZVI z magnetitového prekurzoru během procesu transformace v pevné fázi při 300 °C. (f) Fázové složení během isotermální redukce magnetitu na S-nZVI odvozeno z in-situ XRD záznamů.

S-nZVI se stejně jako jeho magnetitový prekurzor vyznačuje poměrně úzkou distribucí velikosti kondenzovaných částic 285 ± 45 nm, což bylo naměřeno pomocí DLS analýzy v EtOH. Důležitější je ale fakt, že si S-nZVI dokázalo zachovat stejnou morfologii jako prekurzor, která u čistých Fe^0 nanočástic ještě nebyla pozorována. Fázové složení S-nZVI bylo detekováno také pomocí ^{57}Fe Mössbauerovy spektroskopie měřené za pokojové teploty (Obr. 3.2.2b), která potvrdila výsledky XRD spektroskopie - jedná se o čisté α-Fe nanočástice. Naměřené spektrum obsahovalo čistý sextet s parametry typickými pro α-Fe: isomerní posun δ 0,00 mm/s, kvadrupolové štěpení ΔE_Q 0,00 mm/s a hyperjemné magnetické pole B_{hf} 33,0 T. Měření a manipulace s S-nZVI probíhala pod inertní N_2 atmosférou, aby se předešlo samovolné oxidaci S-nZVI vzdušným kyslíkem. Tak bylo zajištěno, že příprava a charakterizace čistého S-nZVI je validní.

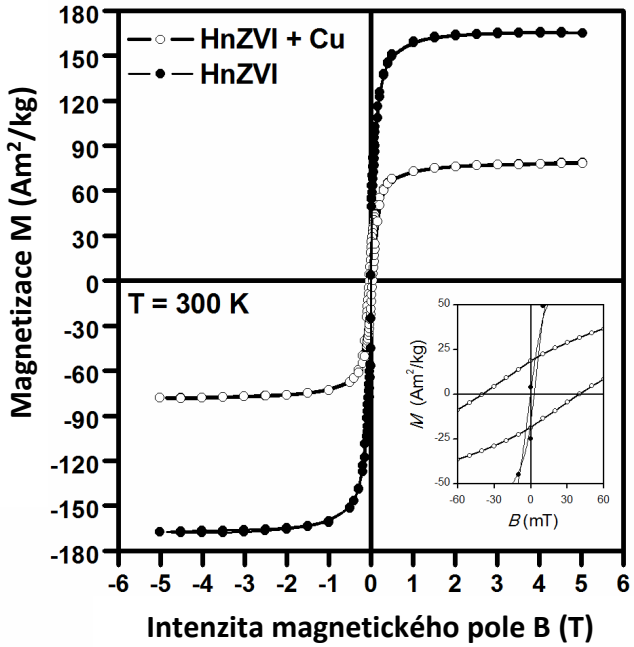
Specifická plocha povrchu S-nZVI je 36,5 m^2/g (Obrázek 3.2.2a), což je hodnota přesahující komerčně dostupné nZVI částice Nanofer 25P ($20-25$ m^2/g). Distribuce velikostí pórů odvozena z desorpční isotermy pomocí BJH metody je typická pro mesoporézní materiály. Na základě výsledků z XRD je podle Rietveldovy analýzy velikost koherentních domén jednotlivých nZVI částic 25 ± 4 nm. Tato hodnota je mírně vyšší oproti magnetitovému prekurzoru a je pravděpodobně způsobena lehkým srůstem nanočástic během redukčního procesu, který probíhal za vysoké teploty.



Obrázek 3.2.2: N_2 adsorpční/desorpční izoterma S-nZVI částic (a), následovaná ^{57}Fe Mössbauerovým spektrem S-nZVI částic měřeném při pokojové teplotě (b) a ^{57}Fe Mössbauerovým spektrem S-nZVI částic po odbourání Cu^{2+} iontů (S-nZVI/Cu) měřeném při pokojové teplotě (c).

Magnetické vlastnosti byly analyzovány proměřením hysterezní smyčky při 300 K (Obrázek 3.2.3). Silná magnetická odezva, která se saturační magnetizací 165 Am^2/kg byla dosažena již při relativně nízkých hodnotách magnetického pole (od 1,5 T), odpovídá přítomnosti nZVI částic ve feromagnetickém stavu. Detail hysterezní smyčky kolem nulových hodnot magnetického pole odhalil asymetrické chování, kdy je celá hysterezní smyčka lehce posunuta do kladných hodnot magnetického pole. Tento posun bývá často přisuzován výměnné interakci

tzv. „Exchange bias“, která vzniká při kontaktu dvou magneticky uspořádaných systémů[73]. Právě silné feromagnetické interakce mezi stavebními jednotkami jsou pravděpodobně důvodem zachování 3D struktury prekurzoru Fe_3O_4 i během jejich redukce za zvýšené teploty za vzniku S-nZVI.



Obrázek 3.2.3: Hysterezní smyčka při 300 K měřená v externím magnetickém poli pro S-nZVI materiál před aplikací a po odbourání Cu^{2+} iontů (S-nZVI/Cu).

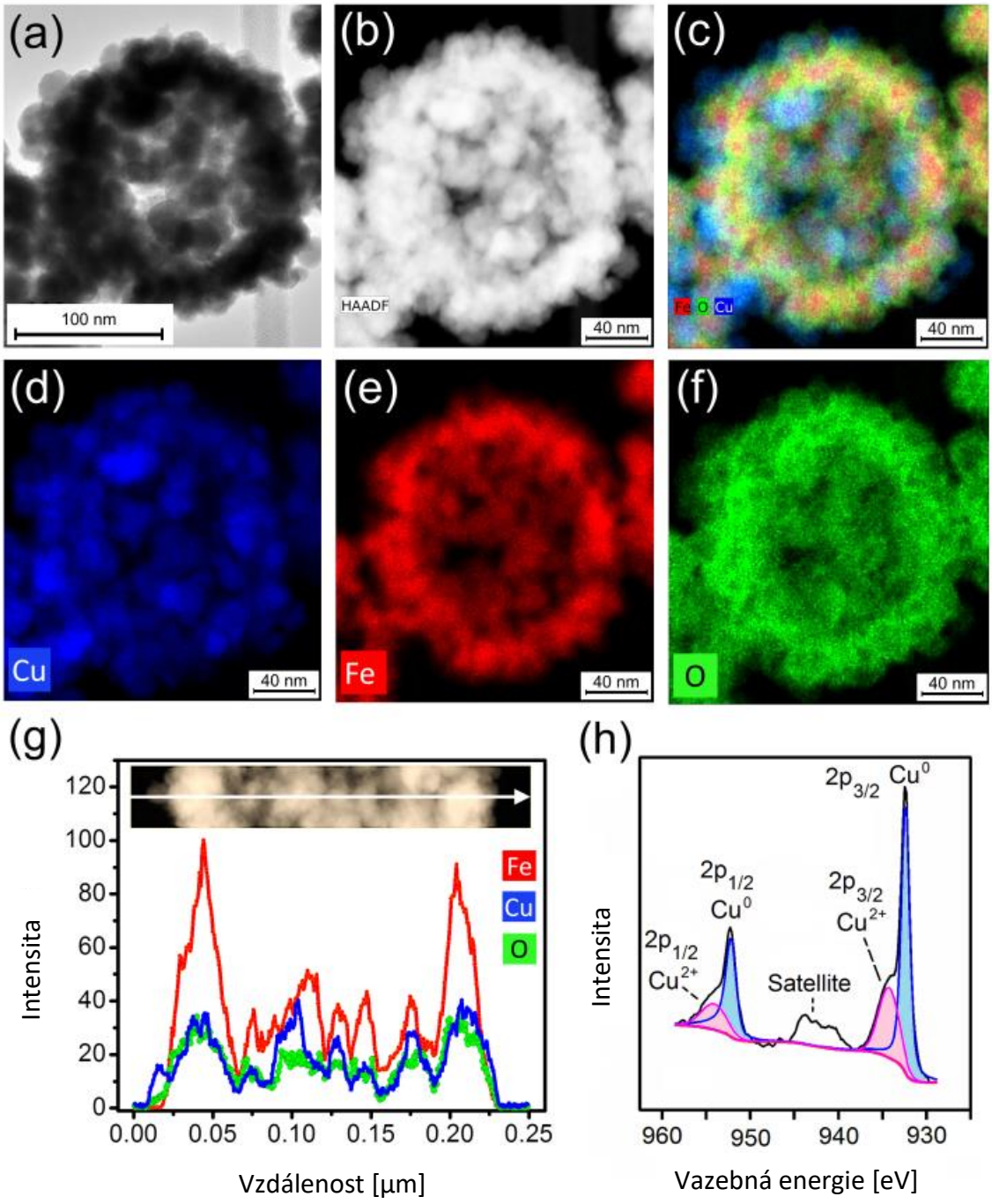
Tabulka 3.2.1: Parametry hystereních smyček vzorků SnZVI and SnZVI/Cu, kde M_{max+} (5 T) maximum magnetizace při 5 T, M_{max-} (– 5 T) maximum magnetizace při – 5 T, H_{C+} je velikost pozitivní koercitivní síly, H_{C-} je velikost negativní koercitivní síly, M_{R+} pozitivní remanentní magnetizace a M_{R-} je negativní remanentní magnetizace.

Vzorek	T (K)	M_{max+} (5 T) (Am^2/kg)	M_{max-} (– 5 T) (Am^2/kg)	H_{C+} (mT)	H_{C-} (mT)	M_{R+} (Am^2/kg)	M_{R-} (Am^2/kg)
SnZVI	300	165,42	-165,28	3,14	-0,66	3,76	-25,04
SnZVI/Cu	300	78,89	-78,23	39,77	-39,32	18,66	-18,78

3.2.2.2 Čištění kontaminovaných vod pomocí S-nZVI

Efektivita 3D architektury S-nZVI částic byla proměřena na příkladu odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku v anaerobních podmínkách. Byla dosažena velmi vysoká kapacita 623 mg Cu^{2+} iontů na gram S-nZVI částic, a to již po 90 minutách od začátku experimentu. Tato hodnota je druhá nejvyšší publikovaná hodnota pro odbourání Cu^{2+} iontů, s 3-D grafenem na vedoucí pozici[74]. V případě S-nZVI částic je takto vysoká hodnota dosažena díky kombinaci adsorpce a redukce Cu^{2+} iontů s následnou separací S-nZVI z roztoku pomocí externího magnetického pole, což je podstatná výhoda oproti materiálům, které je třeba mechanicky odfiltrovat. Potvrzení reakčního mechanismu bylo provedeno pomocí HRTEM/STEM-HAADF

chemického mapování a XPS analýzy materiálu získaném po odbourání Cu^{2+} iontů (označen jako S-nZVI/Cu, obrázek 3.2.4).



Obrázek 3.2.4: HR-TEM S-nZVI částic po reakci s Cu^{2+} ionty (S-nZVI/Cu; a), následovaný snímkem z STEM-HAADF (b). Chemické STEM-XEDS mapování s překryvem prvků (c), kde železo má červenou barvu, měď modrou a kyslík zelenou. (d) až (f) ukazují chemické mapování pro jednotlivé prvky. Panel (g) vyobrazuje STEM-XEDS čárový profil jednotlivých prvků na řezu snímku S-nZVI/Cu vzorku a nakonec XPS spektrum S-nZVI/Cu (h).

Na obrázcích 3.2.4a-f je jednoznačně vidět zachování 3D struktury i po reakci s Cu^{2+} ionty, spolu s rovnoměrným rozdělením polutantu po celém povrchu S-nZVI materiálu. Podrobnější

informace o oxidačním stavu mědi na povrchu S-nZVI byly získány XPS analýzou. Přítomnost dvou dubletů v oblasti Cu 2p (obrázek 3.2.4h) indikuje existenci jak redukované formy Cu, tak adsorbované formy Cu^{2+} ukotvené na povrchu S-nZVI. Signály odpovídají přítomnosti redukované formy Cu/Cu^{1+} s vazebnými energiemi 932,39 a 952,19 eV a dále adsorbovaným Cu^{2+} s vazebnými energiemi 934,26 a 954,06 eV. Přestože nelze jednoznačně rozlišit mezi formami Cu a Cu^{1+} kvůli vysokému překryvu jejich signálů, jejich přítomnost potvrzuje redukovaný stav po interakci s S-nZVI částicemi. Dle dostupných informací by přítomnost nZVI v systému s Cu^{2+} ionty měla vznikat redukovaná forma Cu[13]. Přítomnost „satelitu" detekovaného při vazebné energii kolem 943 eV je běžný úkaz v přítomnosti Cu^{2+} iontů[75].

Odbourávání Cu^{2+} iontů pomocí S-nZVI částic je tedy řízeno oběma procesy, jak adsorpcí, tak redukcí. Tyto výsledky potvrzují důležitost sférické 3D architektury S-nZVI, která zajišťuje vysokou specifickou plochu povrchu i mesoporézní strukturu ve vodném prostředí, a která je zachována i po interakci s polutantem. Zachování morfologie pak vede k dobré dostupnosti aktivních míst, a tedy k efektivnějšímu procesu odbourání polutantu oběma reakčními mechanismy. Vyhodnocení Mössbauerova spektra vzorku S-nZVI/Cu (Obrázek 3.2.2c) jednoznačně potvrdilo, že i po reakci si materiál zachovává asi 85 % Fe^0 společně s oxidovanými formami železa ve formě γ-Fe_2O_3, parametry jednotlivých detekovaných fází jsou shrnuty v tabulce 3.2.2.

Tabulka 3.2.2: Mössbauerovy hyperjemné parametry, odvozené z ^{57}Fe Mössbauerova spektra SnZVI a SnZVI/Cu systémů, kde T je teplota měření, δ označuje isomerní posun, ΔE_Q kvadrupolové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole, Γ spektrální šířku čar (odvozené z šířky píku při polovičním maximu), RA relativní plocha subspektra vyjadřující atomová % Fe. SP – superparamagnetická frakce, T-místa – tetraedrická vazebná místa ve spinelové kubické krystalové struktuře Fe_3O_4 osazena Fe^{3+} kationty, O-místa – oktaedrická vazebná místa ve spinelové kubické krystalové struktuře Fe_3O_4 osazená Fe^{2+} a Fe^{3+} kationty.

Vzorek	***T*** **(K)**	**Složka**	***δ*** **± 0.01 (mm/s)**	**ΔE_Q ± 0.01 (mm/s)**	**B_{hf} ± 0.3 (T)**	**RA ± 1 (%)**	**Vyhodnocení**
SnZVI	300	Sextet	0,00	0,00	33,0	100	α-Fe
SnZVI/Cu	300	Sextet	0,00	0,00	33,0	78	α-Fe
		Sextet	0,31	0,00	44,2	10	γ-Fe_2O_3
		Sextet	0,28	0,00	49,0	2	Fe_3O_4 – T-místa
		Sextet	0,66	0,00	45,2	3	Fe_3O_4 – O-místa
		Dublet	0,38	0,69	------	7	SP Fe(III)

3.2.3 Závěr

Byla připravená nová 3D architektura nZVI částic, která byla poprvé uspořádána do sférických superstruktur. Dosáhnout této inovativní struktury se podařilo díky zachování morfologie magnetitového prekurzoru (kde příprava takovýchto architektur je známá) během vysokoteplotní redukce v pevné fázi. Dopad nově připravené morfologie S-nZVI na efektivitu odbourávání polutantů byl popsán na příkladu odstraňování Cu^{2+} iontů (modelového polutantu)

z vodného prostředí, kdy S-nZVI částice prokázaly výborné adsorpční i redukční vlastnosti s velmi vysokou kapacitou 623 mg/g. Takto vysoká kapacita byla dosažena díky zachování 3D architektury během odbourávání, což umožňuje efektivnější využití kombinace mechanismů adsorpce a redukce Cu^{2+} iontů na povrchu S-nZVI superstruktur.

3.3 Příprava, charakterizace a využití nZVI-C kompozitu

Metody stabilizace vysoce reaktivních nZVI částic patří k perspektivním odvětvím, které mají potenciál k výraznému navýšení počtu technologií využívajících právě nZVI. Velice slibná se jeví kombinace nZVI částic s uhlíkovou matricí, kdy dochází ke sloučení adsorpčních vlastností uhlíku s redukčními schopnostmi nZVI částic.

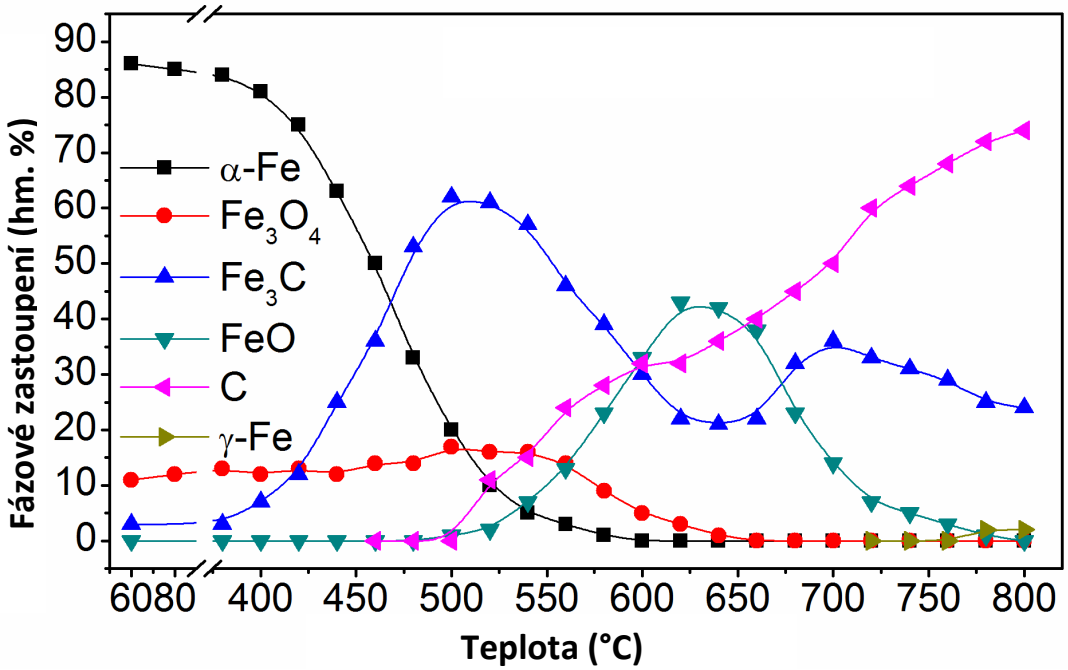
3.3.1 Cíle

Připravit kompozitní nZVI-C materiál reakcí vhodného prekurzoru obsahujícího železo s uhlíkonosným plynem za zvýšené teploty je relativně jednoduchá věc. Mnohem důležitější je komplexně porozumět procesu přípravy nZVI-C kompozitu a optimalizovat jej. Hlavním cílem následující podkapitoly tedy bylo prozkoumat a popsat interakci nZVI částic, resp. NANOFER STARu s oxidem uhelnatým za zvýšené teploty. Výsledný nZVI-C kompozit připravený za optimálních podmínek pak bude plně charakterizován a otestován pro využití v environmentálních aplikacích.

3.3.2 Výsledky a diskuse

Příprava nZVI-C kompozitů může vycházet jednak ze samotných nZVI částic, jednak ze stabilizovaných částic NANOFER STAR. Pro studium mechanismu tvorby jednotlivých fází nZVI-C kompozitů během žíhání byl kvůli snazší manipulaci na vzduchu zvolen NANOFER STAR. Naproti tomu, při následující výrobě kompozitů byly kvůli zamýšlenému studiu reaktivity zvoleny pyroforické nZVI částice.

Interakce mezi NANOFER STARem a CO během žíhání byla monitorována pomocí in-situ XRD spektroskopie. Postupně bylo v tomto experimentu detekováno šest různých fází (α-Fe, Fe_3O_4, Fe_3C, FeO, grafit a γ-Fe) a závislost fázového složení na teplotě je ukázána na Obrázku 3.3.1. Na základě výsledků z in-situ XRD bylo navrženo celkem 7 reakčních kroků monitorujících průběh žíhání NANOFER STARu (Tabulka 3.3.1).



Obrázek 3.3.1: Změny ve fázovém složení NANOFER STARu během žíhání v CO atmosféře.

Tabulka 3.3.1: Přehled reakčních kroků během žíhání NANOFER STARu v CO atmosféře.

Teplota	Rovnice popisující reakci	Číslo rovnice
360 °C	$6\,\alpha Fe + 2\,CO \rightarrow 2\,Fe_3C + CO_2$	(4)
	$3\,\alpha Fe + 4\,CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4\,CO$	(5)
500 °C	$2\,CO \rightarrow C + CO_2$	(6)
	$Fe_3C + 4\,CO_2 \rightarrow 3\,FeO + 5\,CO$	(7)
550 °C	$Fe_3O_4 + C \rightarrow 3\,FeO + CO$	(8)
625 °C	$3FeO + CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$	(9)
760 °C	$Fe_3C \rightarrow 3\,\gamma Fe + C$	(10)

Až do 360 °C se fázové složení systému téměř nemění. Nad touto teplotou se začíná objevovat převážně Fe_3C (rovnice 4) s minoritním zastoupením Fe_3O_4, které vzniklo díky vývoji CO_2 v blízkosti α-Fe a následné oxidaci (rovnice 5). Při překročení hranice 500 °C dochází k disproporcionaci CO na C a CO_2 (Boudouardova reakce, rovnice 6) a k transformaci Fe_3C na FeO (rovnice 7). Protože Fe_3C slouží jako katalyzátor pro růst uhlíkových nanovláken při teplotách pod 600 °C[76], Boudouardova reakce probíhala na povrchu Fe_3C a vyvíjený CO_2 oxidoval přítomný Fe_3C na FeO. Nad 550 °C je FeO tvořen také redukcí Fe_3O_4 (rovnice 8). Nad 625 °C dochází ke kontinuální produkci C a jeho navyšování ve fázovém zastoupení vznikajícího kompozitu. Nedochází ale k rovnoměrnému pokrytí povrchu a stabilizaci

zbývajícího FeO (vznikají např. nanotrubičky), a proto postupně dochází k redukci veškerého přítomného FeO pomocí CO na Fe_3C (až do 800 °C, rovnice 9). Od 750 °C se Fe_3C stává nestabilní a pomalu se rozkládá na Fe a C - za takto vysoké teploty už ale nevzniká α-Fe, ale γ-Fe (rovnice 10). Zdánlivý úbytek množství železo obsahujících fází byl způsoben nárůstem celkové hmoty kompozitu o uhlík.

Na základě výše uvedených výsledků byly navrženy čtyři isotermické experimenty s čistým nZVI jako prekurzorem. Cílem bylo vytvořit na vzduchu stabilní materiál s co nejvyšším obsahem reaktivních nanočástic Fe^0. Protože je nZVI reaktivnější než NANOFER STAR, byly testované teploty isotermického žíhání poníženy. Experimenty byly prováděny při 300, 450, 550 a 560 °C a výsledky fázového složení jsou shrnuty v Tabulce 3.3.2.

Tabulka 3.3.2: Fázové zastoupení nZVI-C kompozitů žíhaných v CO při různých teplotách.

Označení	Fázové zastoupení [hm. %]					
	α-Fe	Fe_3C	FeO	Fe_3O_4	C	γ-Fe
nZVI-C_300	3	20	15	33	29	---
nZVI-C_450	5	37	5	---	53	---
nZVI-C_550	6	30	26	---	38	---
nZVI-C_560	12	11	19	---	58	---
nZVI-C	37	13	0	---	46	4

Se zvyšující se teplotou isotermického žíhání došlo k nárůstu obsahu α-Fe, což bylo zcela v protikladu k výsledkům z in-situ měření. Vysvětlení bylo v metodě chlazení - po isotermickém žíhání byla totiž CO atmosféra nahrazena inertní N_2 atmosférou a chlazení probíhalo již pod N_2. Při absenci CO za zvýšené teploty dochází ke karbotermální redukci oxidů železa za vzniku α-Fe. Tento jev byl žádoucí, a proto byl navržen finální experiment, kdy po isotermickém žíhání při 560 °C v CO atmosféře byl přidán krok isotermického žíhání při 650 °C v N_2 atmosféře a následné samovolné ochlazení. Výsledkem byl kompozitní materiál s označením nZVI-C obsahující 41 % Fe^0 (37 % α-Fe a 4 % γ-Fe).

Isotermické experimenty odpovídaly průběhu žíhání NANOFER STARu v CO, jak dokazuje množství Fe_3C v jednotlivých kompozitech. Fázové zastoupení Fe_3C během dynamického ohřevu NANOFER STARu lze popsat konkávním průběhem s počátkem při cca 400 °C, maximem při 500 °C a lokálním minimem kolem 650 °C. Stejný trend lze pozorovat i v případě isotermních experimentů při teplotách o 50 - 100 °C nižších. Na začátku je 20 % Fe_3C v kompozitu nZVI-C_300, které dosáhne maxima v kompozitu nZVI-C_450 (37 %) a následně klesá na 30 % u nZVI-C_550 a 11 % u nZVI-C_560.

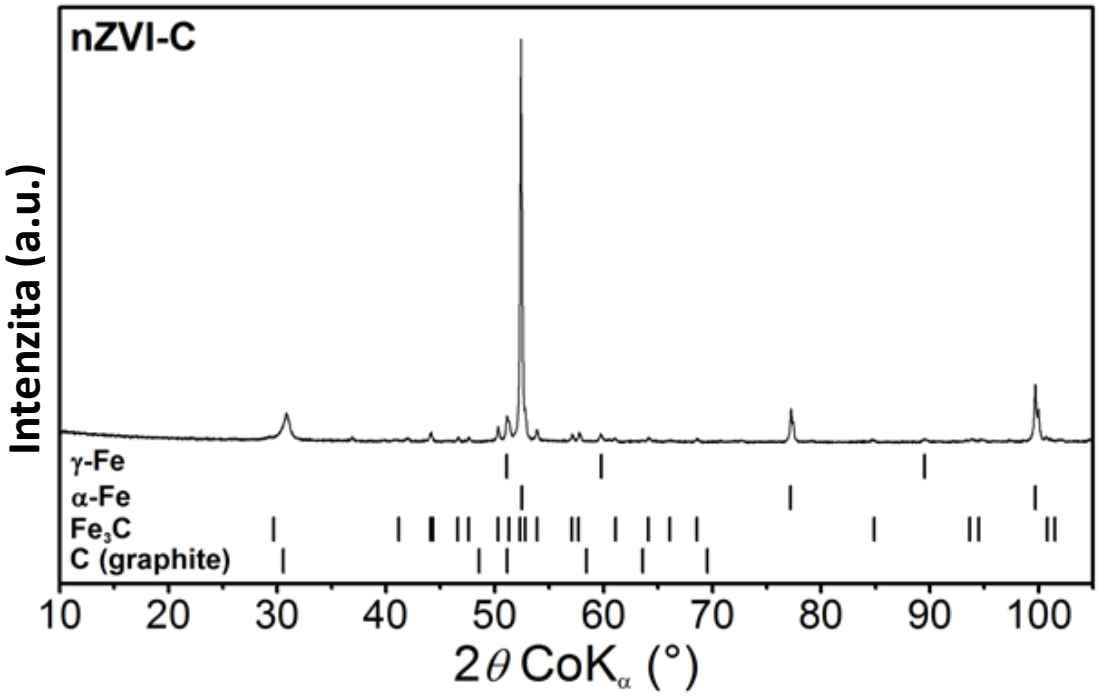
nZVI-C kompozit, připravený dodatečným žíháním v atmosféře dusíku, byl na vzduchu stabilní a měl výrazně vyšší obsah Fe^0 než ostatní kompozity. Kompozit byl důkladně charakterizován a otestován k odbourání Cu^{2+} iontů.

3.3.2.1 Charakterizace nZVI-C kompozitu z pohledu fázového složení

V difrakčním záznamu nZVI-C měřeného za pokojové teploty byly identifikovány 4 krystalické fáze - α-Fe, γ-Fe, Fe_3C a grafit (Obrázek 3.3.2). Kvantitativní zastoupení jednotlivých fází spolu s velikostí středních koherentních domén byly odvozeny podle Rietveldovy analýzy (Tabulka 3.3.3). Kovové železo bylo přítomno ve dvou formách: majoritní α-Fe (37 %) krystalující v kubické struktuře s mřížkovým parametrem a = 0,2867 nm a minoritní γ-Fe (4 %, také známo jako austenit). Austenit je v podstatě kovové železo obsahující malé množství uhlíku, které krystalizuje v kubické struktuře s mřížkovým parametrem a = 0,3594 nm. Zbývající látky měly zastoupení 13 % (Fe_3C), resp. 46 % (C).

Tabulka 3.3.3: Parametry odvozené z difrakčního záznamu nZVI-C pomocí Rietveldovy analýzy.

Krystalická fáze	Fázové zastoupení (hm. %)	Velikost koherentních domén (nm)
α-Fe	37	128
γ-Fe	4	49
Fe_3C	13	94
C (grafit)	46	15

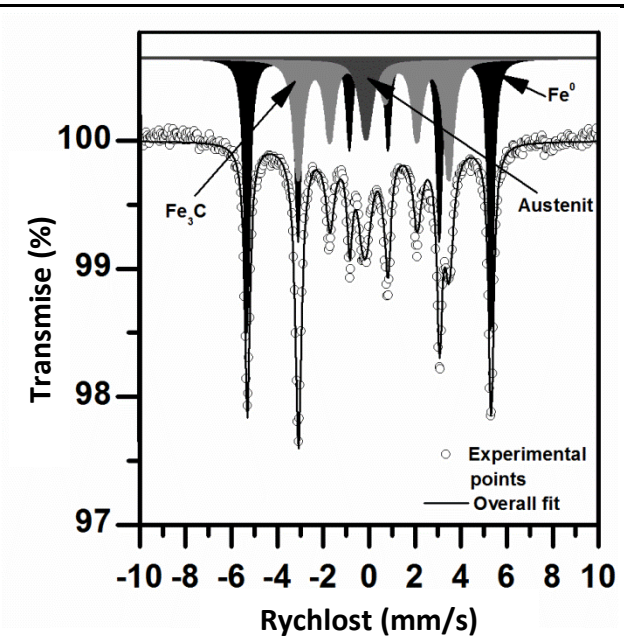


Obrázek 3.3.2: Difrakční záznam nZVI-C měřený za pokojové teploty s interpretací difrakčních čar.

^{57}Fe Mössbauerovo spektrum kompozitu nZVI-C (Obrázek 3.3.3) měřené za pokojové teploty ukázalo dva magneticky rozštěpené sextety korespondující s dobře krystalickými fázemi a jeden paramagnetický komponent. Hyperjemné parametry získané po vyhodnocení spektra (založeného na metodě nejmenších čtverců) jsou shrnuty v tabulce 3.3.4.

Tabulka 3.3.4: Mössbauerovy hyperjemné parametry kde δ označuje isomerní posun, ΔE_Q kvadrupolové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole, Γ spektrální šířku čar (odvozené z šířky píku při polovičním maximu), RA relativní plocha subspektra vyjadřující atomová % Fe a w_i relativní hmotnostní zastoupení.

Vzorek	T(K)		δ ± 0,02(mm/s)	ΔE_Q ± 0,02(mm/s)	B_{hf} ± 0,3(T)	Γ ± 0,02(mm/s)	RA ± 2%	w_i (hm. %)
nZVI-	300	bcc-	0,00	0,01	33,03	0,28	53,7	52,3
		Fe_3C	0,20	0,01	20,40	0,45	38,0	39,6
		fcc-Fe	-0,12	---	---	0,58	8,3	8,1



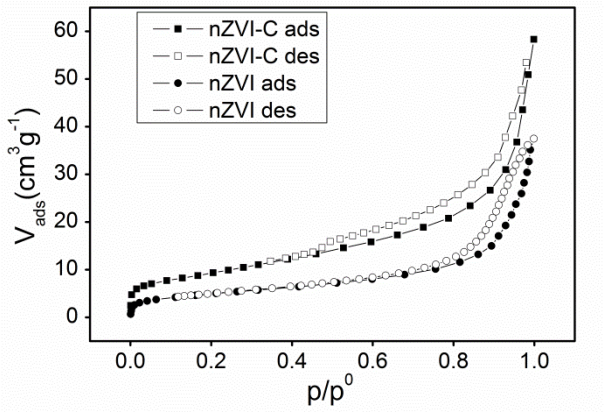
Obrázek 3.3.3: Mössbauerovo spektrum nZVI-C kompozitu při pokojové teplotě v nulovém magnetickém poli.

Sextet s nejvyšším hyperjemným magnetickým polem 33 T odpovídá α-Fe a druhý sextet s hyperjemným magnetickým polem koresponduje s Fe_3C[77,78]. Druhý sextet by teoreticky mohl patřit také termodynamicky méně stabilním karbidům jako např. Fe_5C_2 a Fe_7C_3 s hodnotami hyperjemného magnetického pole mezi 11 a 23 T[78–80]. To by se ovšem projevilo rozšířením spektrálních čar díky překryvu signálů jednotlivých karbidů[81]. V případě nZVI-C Mössbauerovo spektrum ale ukázalo úzké píky odpovídající dobře krystalickému, téměř stechiometrickému Fe_3C.

Kromě sextetů byl ve střední části spektra přítomen jeden singlet s izomerním posunem -0,12 mm/s, který odpovídá austenitu[77]. Výsledky z Mössbauerovy spektroskopie se shodují s výsledky z XRD.

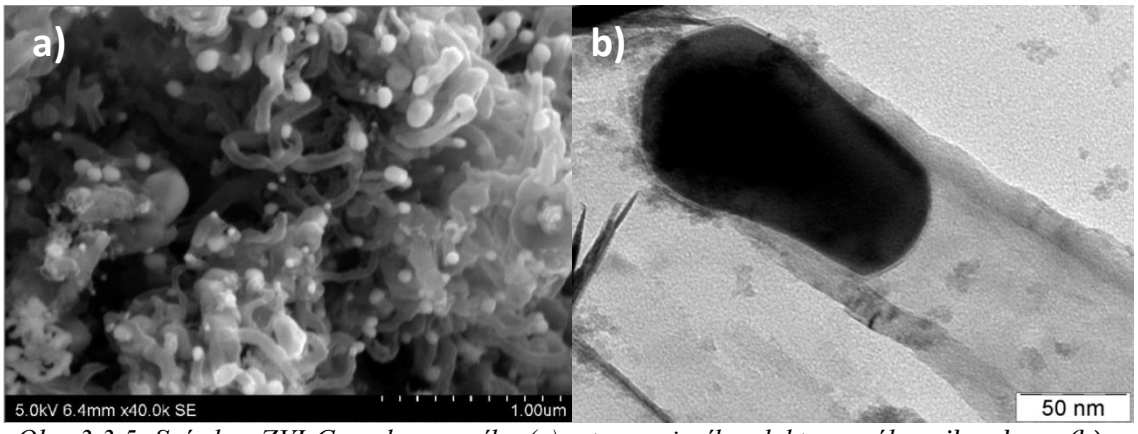
3.3.2.2 Charakterizace nZVI-C kompozitu z pohledu morfologie

Specifická plocha povrchu (33 m^2/g) a objem pórů (0,059 cm^3/g) nZVI-C kompozitu byly odvozeny z N_2 adsorpční-desorpční isotermy (Obrázek 3.3.4). Tyto hodnoty jsou téměř dvojnásobné oproti nestabilizovaným nZVI částicím (18 m^2/g a 0,035 cm^3/g).



Obr. 3.3.4: N_2 adsorpční-desorpční isoterma nZVI a nZVI-C kompozitu.

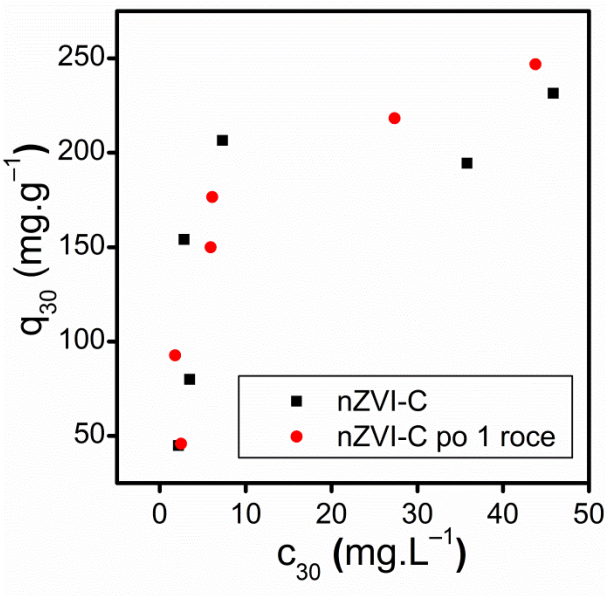
Snímky ze skenovacího (Obr. 3.3.5a) a transmisního elektronového mikroskopu (Obr. 3.2.5b) odhalily přítomnost uhlíkových nanovláken (carbon nanofibers; CNF) v kompozitním materiálu nZVI-C. Hrot nanovlánka je tvořen železem, případně Fe_3C, což ukazuje na "tip-growth" mechanismus tvorby těchto nanostruktur[76].



Obr. 3.3.5: Snímky nZVI-C ze skenovacího (a) a transmisního elektronového mikroskopu (b).

3.3.2.3 Reaktivita nZVI-C kompozitu

Degradační schopnosti kompozitu nZVI-C byly otestovány pomocí vsádkových experimentů na Cu^{2+} iontech. Při jejich odbourávání byla dosažena odbourávací kapacita 250 mg Cu^{2+} iontů na gram materiálu (Obrázek 3.3.6 - černé čtverce). Stejné výsledky byly dosaženy po jednom roce skladování v uzavřené nádobě (Obr. 3.3.6 - červené kruhy). Zachování vysoké reaktivity bylo způsobeno dokonalou stabilizací nZVI částic v uhlíkové matrici a je velmi důležitým faktorem podporující budoucí použitelnost tohoto kompozitu. Dosažené výsledky jsou srovnatelné s použitím nestabilizovaných nZVI částic[82].



Obrázek 3.3.6: Závislost odbouraného množství Cu^{2+} pomocí nZVI-C na zbytkové koncentraci polutantu po 30 minutovém experimentu.

3.3.3 Závěr

Byla popsána interakce stabilizovaných i nestabilizovaných nZVI částic s CO atmosférou za zvýšené teploty, která vede k tvorbě nZVI-C kompozitů. Jejich finální složení lze ovlivňovat teplotou žíhání (kde probíhá převážně tvorba Fe_3C spolu s oxidy železa), ale také změnou atmosféry. Při nahrazení CO za inertní N_2 atmosféru za zvýšené teploty dojde k posunu rovnováhy ve prospěch karbotermální redukce a uvolňování oxidu uhelnatého, což v důsledku zvyšuje obsah reaktivního Fe^0 v kompozitu. Po optimalizaci procesu byl připraven finální kompozit s označením nZVI-C, který byl otestován na odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku. Maximální kapacita nZVI-C vzhledem k odbourání Cu^{2+} byla 250 mg/g, což je hodnota srovnatelná se samotným pyroforickým železem. Stejné účinnosti odbourání Cu^{2+} iontů bylo dosaženo také po roce skladování nZVI-C kompozitu.

3.4nZVI částice modifikované vysokomolekulárními látkami

Využití nZVI částic bez další modifikace nebo předúpravy před jejich aplikací je v dnešní době v podstatě již historie. Velmi studovaným odvětvím se proto logicky stává studium modifikace nZVI různými, často organickými látkami, které mají za cíl eliminovat nevýhody samotných nZVI částic, kam patří především jejich vysoká tendence k agregaci, což v důsledku nejen snižuje jejich reaktivitu, ale také zhoršuje jejich migrační vlastnosti. Tomuto tématu proto byla věnována značná pozornost.

3.4.1 Cíle

V této části práce se bude diskutovat o vlivu různých organických a polymerních látek na vlastnosti kompozitního materiálu tvořeného nZVI částicemi obalenými kombinovanou anorganicko-organickou slupkou. Cíl přípravy takových kombinovaných materiálů byl jednoduchý – vylepšit, a zároveň nezhoršit vlastnosti vstupujícího nZVI materiálu. Především se jednalo o potlačení agregace nZVI částic během jejich modifikace, snížení rychlosti oxidace modifikovaných částic v roztoku a zachování reaktivity vstupujících nZVI částic.

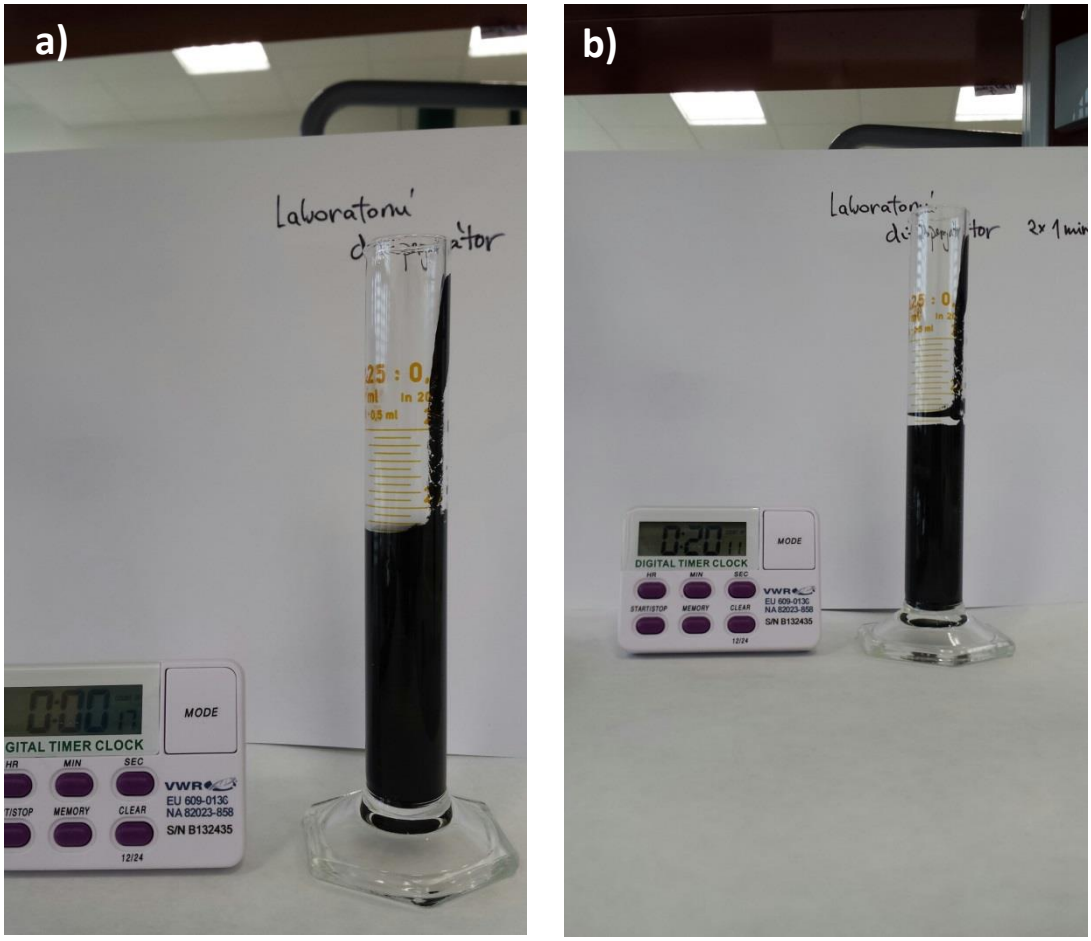
3.4.2 Výsledky a diskuse

3.4.2.1 Stabilita suspenze v závislosti na použitém dispergátoru

Dostupná dispergační zařízení byla otestována na modelovém příkladu, kdy bylo dispergováno 5 g stabilizovaných nZVI částic (Nanofer STAR) v 20 ml 0,1 % roztoku PEI standardním dispergačním programem (1 min dispergace, 1 min pauza, 1 min dispergace). U výsledných suspenzí byla změřena velikost částic metodou dynamického rozptylu světla a výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.4.1. Dalším důležitým údajem je rychlost sedimentace, která byla vizuálně pozorována na poklesu sloupce v odměrném válci (Obrázek 3.4.1a-b).

Tabulka 3.4.1: Přehled zařízení použitých k dispergaci Nanofer STARu spolu s výsledky z modelového příkladu dispergace v 0,1% polyethyleniminu.

Dispergační přístroj	Modifikátor	Velikost nanočástic [nm]
IKA ULTRA-Turrax	0,1% PEI	66,9
Ultrazvuk	0,1% PEI	1208
Poloprovozní dispergátor	0,1% PEI	982
Mixér	0,1% PEI	1122



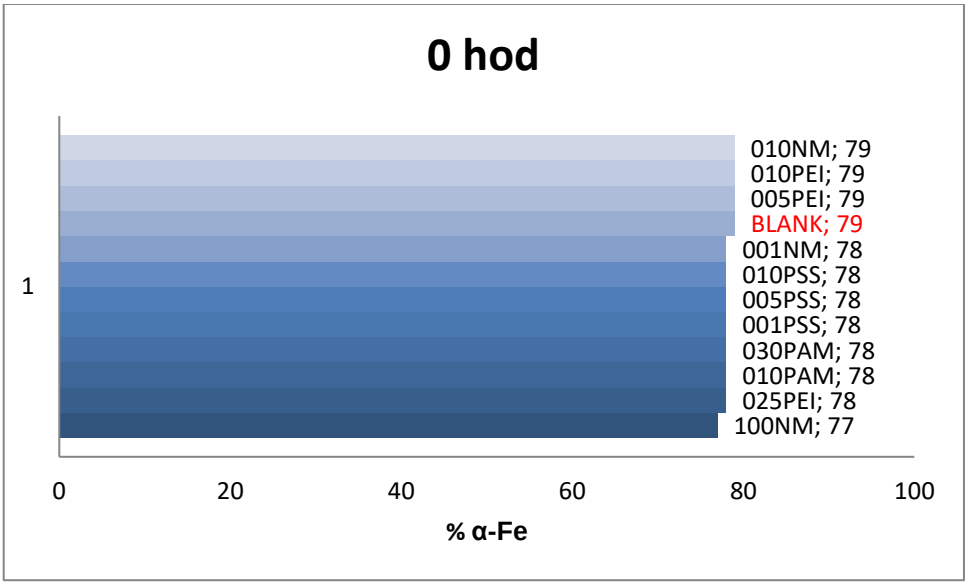
Obrázek 3.4.1: Rychlost sedimentace ve válci po dispergaci homogenizátorem IKA ULTRA-Turrax v čase 0 minut (a) a 20 minut (b). Příklad dobré dispergace.

Na základě výše uvedených výsledků byl jako homogenizátor pro další vzorky vybrán Homogenizátor IKA ULTRA-Turrax basic T25 (s rotorem S25N - /01.684626), pomocí kterého se podařilo vytvořit suspenzi s nejmenšími částicemi (66,9 nm) a zároveň suspenze vykazovala velmi dobrou stabilitu v roztoku i po 20 minutách (viz Obr. 3.4.1b).

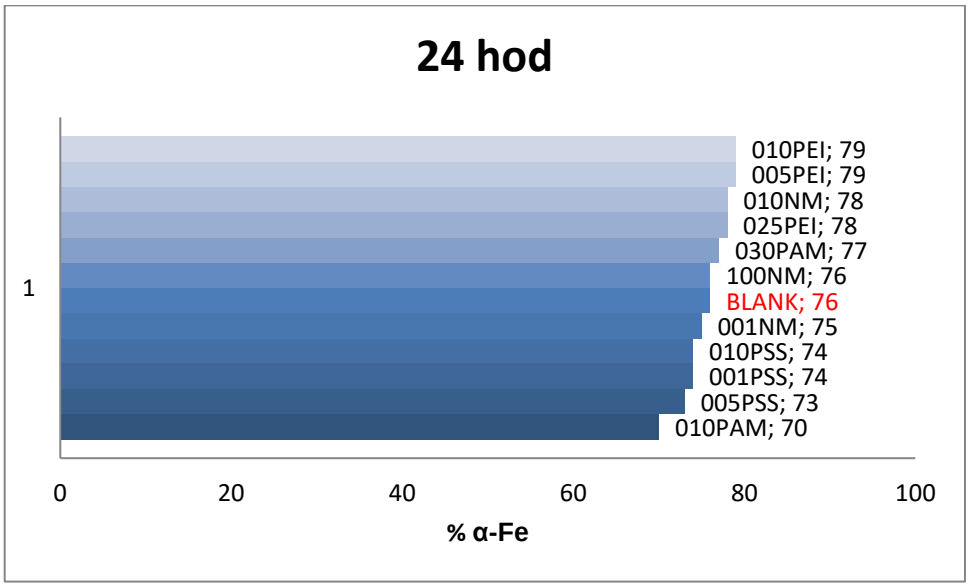
3.4.2.2 Dlouhodobá stabilita

Využití v environmentálních aplikacích bylo hlavním důvodem pro přípravu kompozitních nanomateriálů na bázi nZVI částic obalených organickou či polymerní slupkou. Především se jedná o remediaci zamořených lokalit, převážně pomocí chlorovaných uhlovodíků, které bývají velmi rozlehlé a zamoření může mít i několik zdrojů kontaminace. Důležitým parametrem kompozitního materiálu na vyřešení tohoto zamoření se tedy stává také dlouhodobá stabilita. Je totiž zapotřebí, aby si tento materiál byl schopen zachovat reaktivitu po dobu několika dní, týdnů a někdy i měsíců. Pro testování dlouhodobé stability byly vybrány kompozity NANOFER STARu modifikovaného pomocí NM, PEI, PSS a PAM. U těchto kompozitů byl pomocí Rentgenové práškové difrakce sledován zůstatek Fe^0 (jakožto reaktivní složky) po jejich dispergaci ve vodném prostředí (viz Obrázky 3.4.2a - 3.4.2g). U CMC byla dlouhodobá stabilita předpokládána z důvodu jejího širokého využití právě v environmentálních

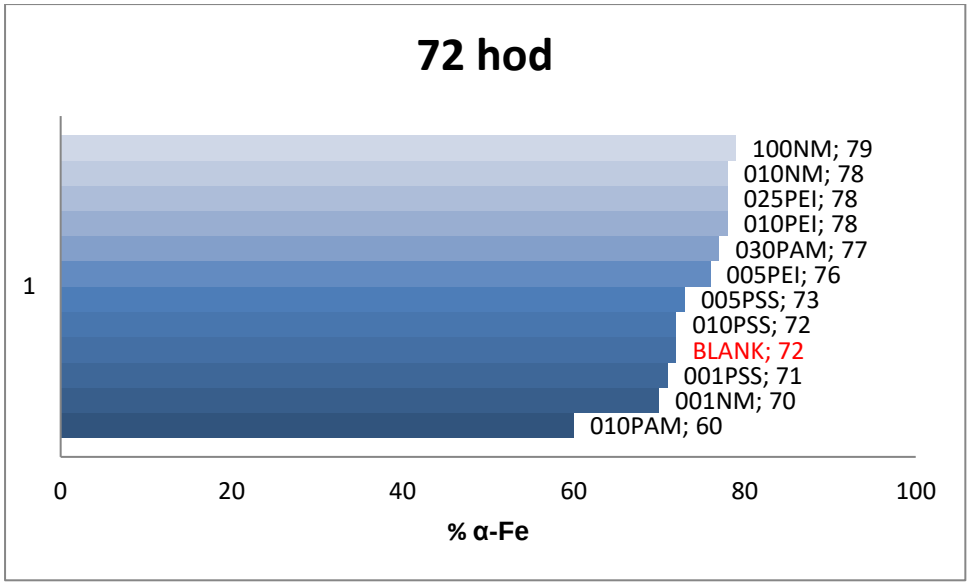
aplikacích[83,84]. Jako srovnávací vzorek sloužil NANOFER STAR dispergovaný v deionizované vodě, v následujících grafech označován jako „BLANK“.



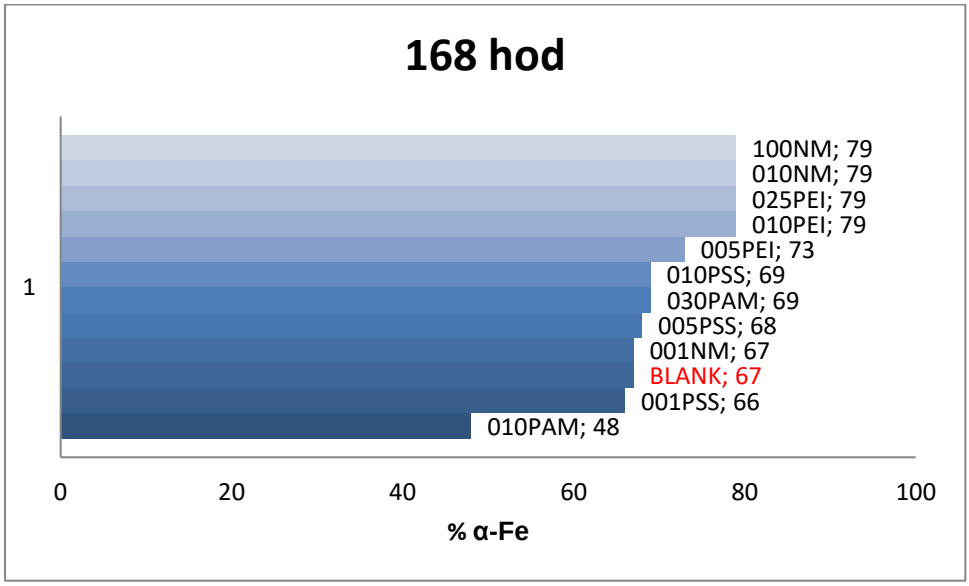
Obr. 3.4.2a: Zastoupení α-Fe v čerstvě dispergovaných vzorcích.



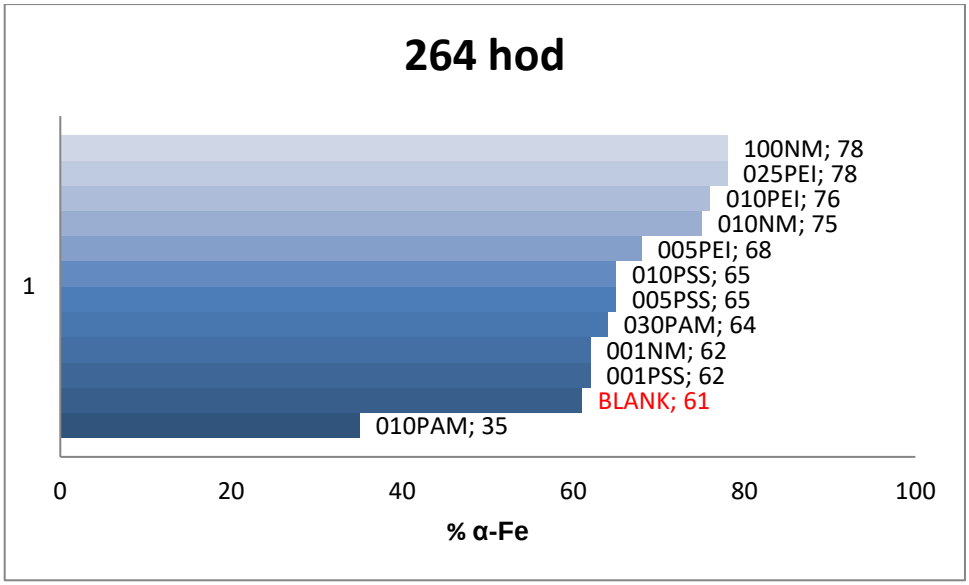
Obr. 3.4.2b: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 24 hodinách třepání.



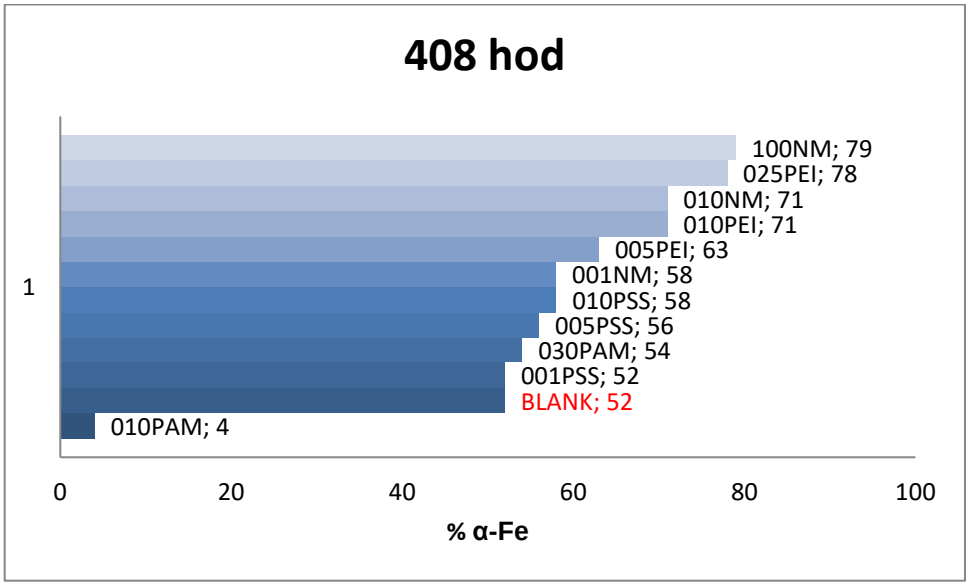
Obr. 3.4.2c: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 72 hodinách třepání.



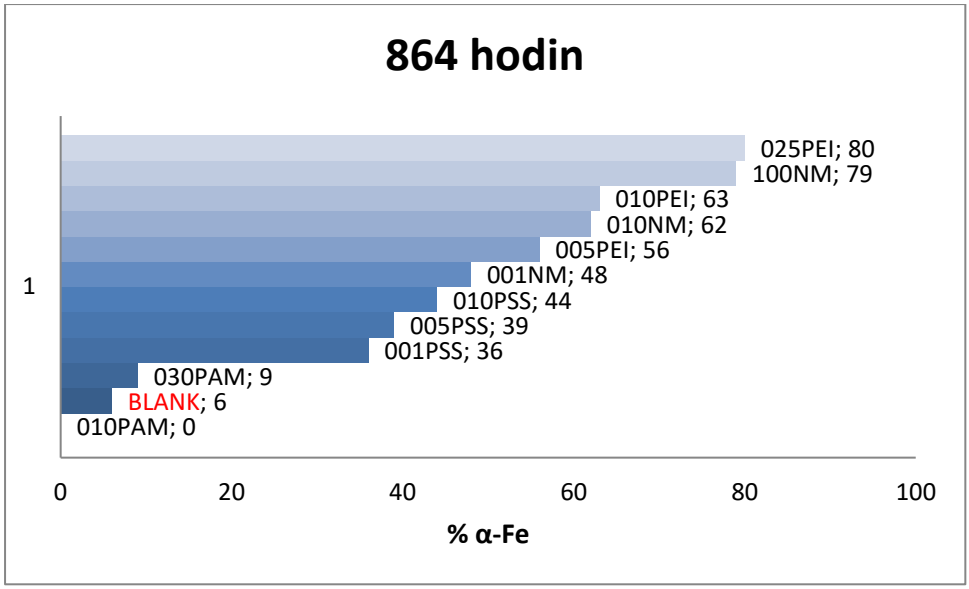
Obr. 3.4.2d: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 168 hodinách třepání.



Obr. 3.4.2e: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 264 hodinách třepání.



Obr. 3.4.2f: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 408 hodinách třepání.



Obr. 3.4.2g: Zastoupení α-Fe v jednotlivých vzorcích po 864 hodinách třepání.

Na Obr. 3.4.2a - 3.4.2g je shrnuta degradace reaktivní části různých modifikovaných materiálů (α-Fe) ve vodném prostředí. Stabilizující účinek vykazovaly všechny modifikátory kromě kyseliny poly(akrylové-ko-maleinové), ve které při koncentraci 0,1 hm. % byly detekovány pouze 4 % α-Fe již po 408 hodinách. Naproti tomu největší stabilizační účinek vykazoval polyethylenimin a soli vyšších mastných kyselin (NM), hlavně v koncentracích 1 % NM a 0,25 % PEI, kdy nedošlo téměř k žádnému poklesu obsahu α-Fe ani po 864 hodinách v roztoku. Významné stabilizační účinky byly také dosaženy i při nižší koncentraci PEI a NM, a to 0,1 %. Průběh degradace v prostředí PSS se ve všech koncentracích velice podobal roztoku s označením „blank“ (čistá voda), avšak po 864 hodinách byl prokázán jeho stabilizační účinek, kdy koncentrace α-Fe byla v roztocích s PSS zhruba na polovině původní koncentrace (cca 40 %), avšak v blanku zbylo pouze 6 % α-Fe.

3.4.2.3 Reaktivita

Byla studována reaktivita u NANOFER STARu modifikovaného 0,1 % roztokem solí vyšších mastných kyselin (010NM), protože tato koncentrace dokázala dobře stabilizovat kovové jádro proti oxidaci a oproti 1,0 % koncentraci nedochází k tak velkému pěnění během dispergace (což by u vyšších množství byl těžko řešitelný problém). Tato koncentrace modifikátoru byla také zvolena jako optimální při experimentech studujících výslednou velikost částic. Pro porovnání byla reaktivita studována i na částicích NANOFER STARu stabilizovaných 0,25 % CMC (025CMC), což je ověřený stabilizátor nZVI částic, u kterého tato koncentrace poskytuje nejpříznivější velikost nZVI částic. Jako modelové polutanty byly zvoleny Cr^{6+} a Cu^{2+} ionty ve vodném roztoku. Šestimocný chrom je vysoce toxický již ve velmi malých koncentracích a výsledky jeho odbourávání jsou shrnuty v tabulce 3.4.2.

Tabulka 3.4.2: Výsledky odstraňování Cr^{6+} a Cu^{2+} iontů z vodného roztoku pomocí modifikovaných a nemodifikovaných nZVI částic STAR.

Popis parametrů	blank	010NM	025CMC
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 0 min (mg/l), pH = 3	6,00	6,00	6,00
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 30 min (mg/l), pH = 3	0,00	0,00	0,00
Účinnost odstranění v čase t = 30 min (%), pH = 3	**100**	**100**	**100**
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 0 min (mg/l), pH = 5	6,00	6,00	6,00
Koncentrace Cr^{6+} v čase t = 300 min (mg/l), pH = 5	0,95	1,19	1,33
Účinnost odstranění v čase t = 300 min (%), pH = 5	**84,2**	**80,2**	**77,8**
Koncentrace Cu^{2+} v čase t = 0 min (mg/l)	82,0	80,8	82,6
Koncentrace Cu^{2+} v čase t = 30 min (mg/l)	1,6	4,4	2,2
Účinnost odstranění v čase t = 30 min (%)	**98,0**	**94,5**	**97,3**

Při pH = 3 dochází jak u nemodifikovaného, tak u modifikovaného NANOFER STARu pomocí karboxymethylcelulózy (0,25 hm. %) anebo solí vyšších mastných kyselin (0,1 hm. %) ke kompletnímu odstranění přítomných Cr^{6+} iontů z roztoku již během 30 minut. Při zvýšení pH na 5 dochází po 300 minutách k odstranění zhruba 80% Cr^{6+} iontů z roztoku jak u modifikovaných vzorků, tak u částic bez modifikace. Téměř 95% či více přítomných Cu^{2+} iontů se podařilo odstranit u všech testovaných vzorků. Nejúčinnější byl samotný NANOFER STAR, kde se účinnost odstranění dostala až k 98%. U 010NM a 025CMC byla efektivita o pár procent nižší, konkrétně 94,5% pro 010NM a 97,3% pro 025CMC. Tyto výsledky ukazují, že po modifikaci nedochází k výraznému snížení reaktivity nZVI částic, což by v důsledku mohlo omezovat jejich použitelnost.

3.4.3 Závěr

Dispergací NANOFER STARu ve vhodné vysokomolekulární organické látce se podařilo připravit nanočástice elementárního železa s kombinovanou anorganicko-organickou slupkou. Tyto nanočástice s kombinovanou slupkou vykazují vylepšenou dlouhodobou stabilitu jádra tvořeného Fe^0, kdy již při použití nízkých koncentrací organické látky (např. 0,1 % neodorizovaného mýdla) se oddálí oxidace o stovky hodin. Zachování reaktivity po modifikaci bylo podloženo experimenty s modelovými polutanty Cr^{6+} a Cu^{2+}. Nanočástice NANOFER STARu modifikované pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin a 0,25% karboxymethylcelulózy vykazovaly stejnou účinnost jako nemodifikovaný NANOFER STAR při odstraňování Cr^{6+} pro pH = 3, a to kompletní odstranění během 30 minut. Při odstraňování

Cu^{2+} iontů z roztoku vykazovaly nanočástice samotného NANOFER STARu 98,0 % odstranění během jedné hodiny. Za stejných podmínek nanočástice NANOFER STARu modifikované pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin vykazovaly 94,5 % odstranění, pomocí 0,25% karboxycelulózy 97,3 % odstranění. Vzhledem k významnému přesahu tohoto výzkumu do aplikační sféry vzniklo ve spolupráci s průmyslovými partnery několik výstupů z kategorie duševního vlastnictví.

3.5 Aplikace modifikovaných nZVI částic na reálné lokalitě

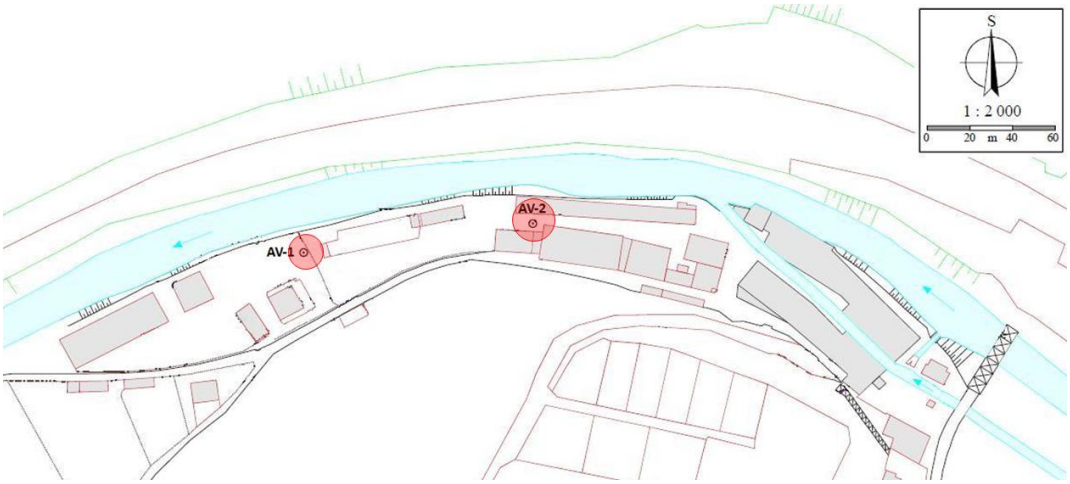
Protože byla technologie přípravy modifikovaných nZVI částic úspěšně převedena z laboratorního do poloprovozního měřítka, byla ve spolupráci se sanační firmou GEOtest, a.s. a výrobní firmou NANO IRON, s.r.o. v rámci projektu NANOREM realizována aplikace nZVI částic a jejich modifikovaného kompozitu (pomocí 0,1 % NM) na zamořeném průmyslovém areálu v České republice

3.5.1 Cíle

Jednoznačným cílem následující podkapitoly bylo aplikovat výsledky získané v „optimálních podmínkách“ laboratoře na reálné zamořené lokalitě a sepsat nově nabyté zkušenosti.

3.5.2 Popis lokality

Ve dvou oblastech průmyslového areálu byla nalezena stará ekologická zátěž v podobě kontaminace horninového prostředí a podzemní vody chlorovanými etheny (CE). Zdroj kontaminace pocházel z minulosti, kdy se v areálu pracovalo s odmašťovadly, což byly přípravky na bázi tetrachlorethenu (neboli perchlorethenu; PCE). Zamořené oblasti areálu byly lokalizovány v částech, kde se původně nacházely sklad s odmašťujícími přípravky a samotná odmašťovna. Pravděpodobně se kontaminanty do půdy dostávaly kvůli neopatrné manipulaci s přípravky. Kromě hlavního kontaminantu PCE byly v zamořených oblastech detekovány také trichlorethen (TCE), dichlorethen (DCE) a vinylchlorid (VC), což jsou látky vznikající jako degradační produkty PCE. Aplikace nZVI proběhla do dvou vrtů situovaných v ohniscích kontaminovaných oblastí, kde byly naměřeny nejvyšší koncentrace PCE: vrt AV-1 (oblast bývalého skladu) a vrt AV-2 (oblast bývalé odmašťovny), viz. obrázek 3.5.1.



Obr. 3.5.1: Orientační mapa průmyslového areálu s přibližně vyznačenými ohnisky kontaminace a s aplikačními vrty AV-1 a AV-2 (zdroj: GEOtest, a.s.).

3.5.3 Průběh sanačních aktivit

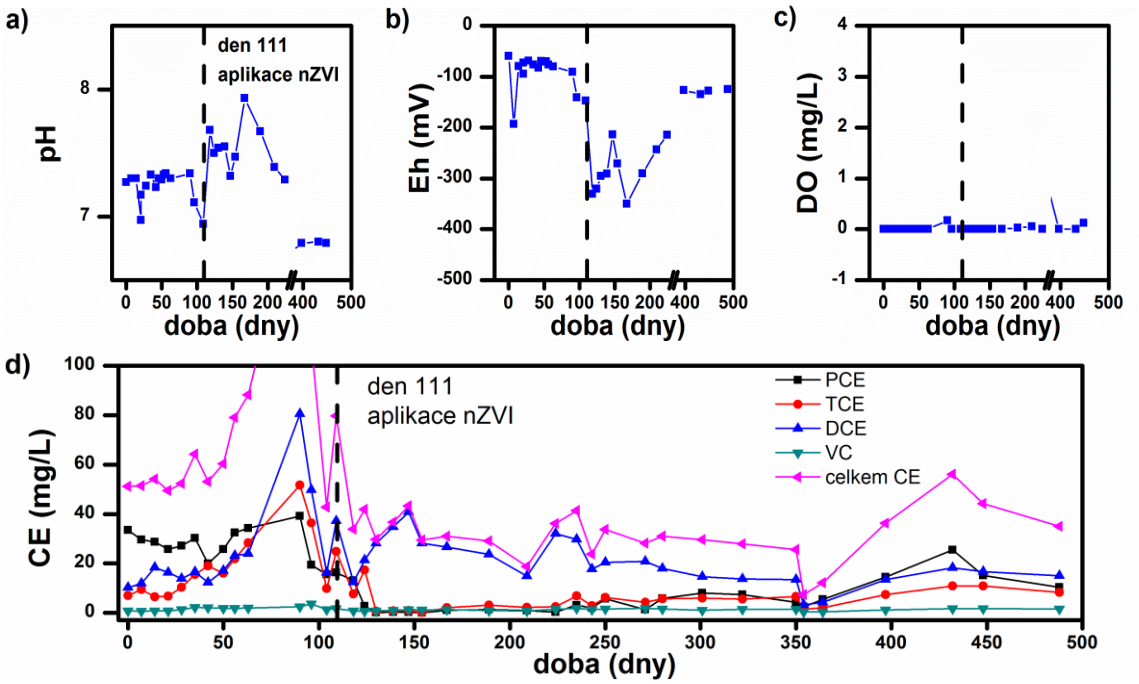
Sanace areálu probíhala ve dvou etapách: 31.07.2013 proběhl zásak 10 kg stabilních nZVI částic (NANOFER STAR) převedených do cca 50 kg vodné suspenze do vrtu AV-1. Suspenzi dodala firma NANOIRON, s.r.o. spolu se speciálním dávkovacím zařízením, které zajišťovalo koncentraci nZVI ve vodné suspenzi aplikované do vrtu 2 g/l. Ředící voda byla přiváděna benzinovým čerpadlem z vrtu mimo kontaminovanou oblast. Kvůli vysokému obsahu rozpuštěného kyslíku byla tato voda ještě přeháněna přes železné piliny, takže koncentrace rozpuštěného kyslíku v přiváděné vodě klesla na cca 0,5 mg/l. Pokud by se množství kyslíku nesnižovalo, nZVI částice by reagovaly již s přiváděnou vodou a část jejich redukčního potenciálu by byla ztracena. Průtok vodné suspenze nZVI byl zvolen maximální, tj. kolem 20 $L \cdot min^{-1}$, takže celý zásak trval kolem 4 hodin. Během zásaku se nevyskytly žádné problémy – hladina vody z čerpaného vrtu klesla pouze o 30 – 40 cm a hladina ve vrtu AV-1 stoupla po zásaku o cca 20 cm.

10.12.2013 pak proběhl zásak 10 kg stabilizovaných nZVI částic (NANOFER STAR) modifikovaných surfaktantem na bázi sodných solí vyšších mastných kyselin a převedených do cca 50 kg vodné suspenze do vrtu AV-2. Suspenzi dodala firma NANO IRON, s.r.o. Naředění suspenze na výslednou koncentraci nZVI kolem 2,5 g/L probíhalo v 1000 L kontejneru, do kterého bylo načerpáno 1000 L vody z řeky (vzdálené asi 15 m) a přidáno 12,5 kg modifikované nZVI suspenze (odpovídající dávce 2,5 kg nZVI). Za stálého míchání pomocí ponorného čerpadla a hadicové smyčky byla zředěná suspenze gravitačně dávkována do vrtu AV-2. Přibližné vsáknutí jedné 1000 L dávky bylo kolem 45 minut, celkem byly vsáknuty 4 dávky. Aplikační vrt bez problémů pojmul všechny čtyři dávky naředěné nZVI suspenze (cca 4000 L), na konci zásaku byl zaznamenán nárůst hladiny o cca 5 cm.

Obr. 3.5.2: Aplikační práce (zdroj GEOtest, a.s.).

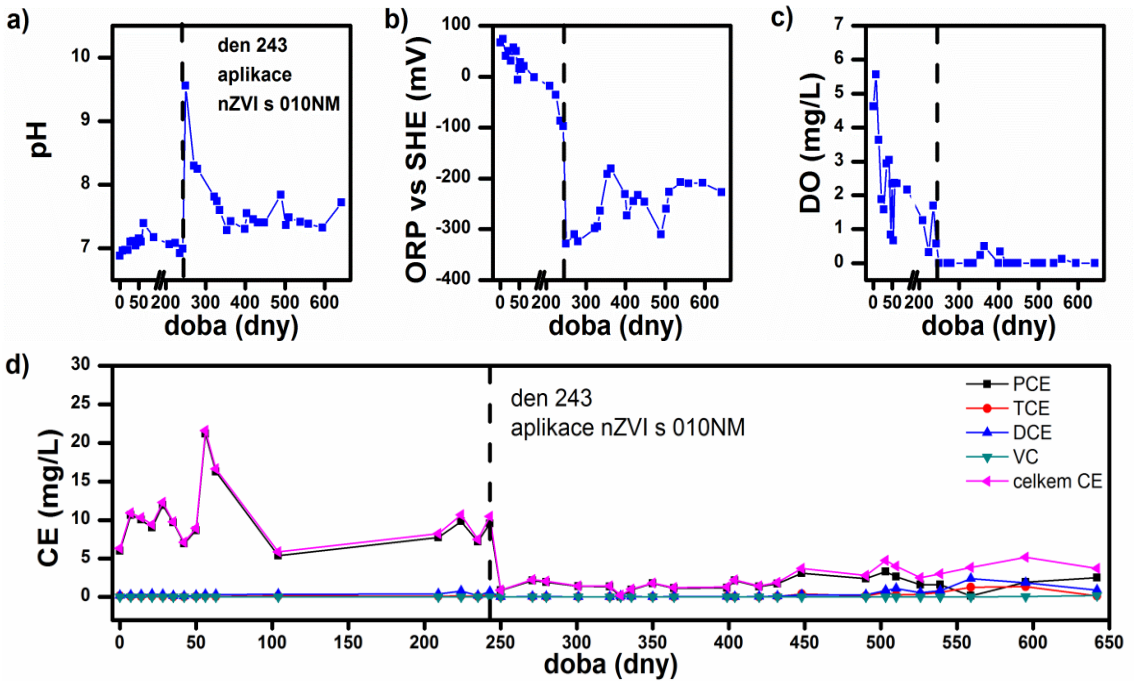
3.5.4 Výsledky a diskuse

V následujících grafech je uveden vývoj kontaminace sledovaných polutantů před a po aplikaci samotných či modifikovaných nZVI částic v obou aplikačních vrtech. Spolu s kontaminanty byly sledovány také další fyzikálně-chemické veličiny: pH, oxidačně-redukční potenciál (ORP), rozpuštěný kyslík, výška hladiny a celkové množství železa. V obou vrtech došlo po aplikaci nZVI částic během několika týdnů k výraznému poklesu koncentrace PCE a TCE (až o dva řády). Zároveň došlo k mírnému nárůstu degradačních produktů reduktivní dechlorinace (DCE a VC). Silně redukční prostředí bylo vytvořeno přídavkem nZVI, který způsobil prudký pokles ORP až na hodnoty kolem -300 mV. Navíc, ORP byl kontrolním parametrem ve studiu zbývající kapacity aplikovaných nZVI částic, protože při jejich vyčerpání dojde k návratu ORP na původní hodnoty.



Obrázek 3.5.3: Vývoj fyzikálně-chemických parametrů (a-c) a kontaminace (d) ve vrtu AV-1 před a po aplikaci nZVI částic.

V případě vrtu AV-1, umístěného v oblasti bývalého skladu odmašťovacích látek, byl pozorován návrat ORP k původním hodnotám po 5 až 7 měsících od aplikace, což svědčí o vyčerpání redukční kapacity nZVI částic ve vrtu. Současně byl pozorován pozvolný nárůst koncentrací PCE a DCE v důsledku dotace těchto kontaminantů z okolního prostředí. Kal odebraný z vrtu po 7 měsících měl rezatou barvu, což svědčí o přítomnosti Fe^{3+} iontů vzniklých oxidací nZVI. Míra kontaminace se rok po aplikaci pohybovala mezi 80 a 90 % původní kontaminace, avšak mírně rostoucí trend pravděpodobně povede v budoucnosti k nárůstu kontaminace na její původní hodnotu. V této fázi by mělo dojít k opětovné aplikaci nZVI částic.



Obrázek 3.5.4: Vývoj fyzikálně-chemických parametrů (a-c) a kontaminace (d) ve vrtu AV-2 před a po aplikaci nZVI částic modifikovaných 0,1 % NM.

Na druhou stranu ve vrtu AV-2, kde byly aplikovány nZVI částice modifikované surfaktantem, bylo i rok po aplikaci pozorováno silné redukční prostředí a míra kontaminace se pohybovala na cca 50 % původních hodnot. Překvapivé ovšem bylo, že analýzou kalu byla zjištěna jen velmi malá koncentrace Fe^0 částic, takže již došlo k vyčerpání redukční kapacity nZVI. Navzdory očekáváním byla ovšem situace ve vrtu AV-2 výrazně odlišná než v případě vrtu AV-1 – dotace kontaminantů z okolního prostředí a opětovný nárůst jejich koncentrace v podzemní vodě se neopakoval. Vysvětlení tohoto průběhu je pravděpodobně založeno na kombinaci dvou jevů. První z nich je založen na přítomnosti surfaktantu, který primárně sloužil k zabránění agregace nZVI částic, ale sekundárně se z něj stal prvotní substrát pro mikroorganismy. Po vyčerpání redukční kapacity nZVI tak došlo k nastartování biodegradace, během níž si mikroorganismy samy udržovaly optimální (redukční) prostředí pro jejich biologickou činnost s využitím částečně zoxidovaného železa. Metodou PCR byla ve vrtu AV-2 detekována přítomnost rodů *dehalococcoides, dehalobacter* a *desulfitobacterium* a to řádově až ve 100x větší míře než v okolních vrtech. Této teorii odpovídá také nárůst koncentrace DCE a VC (degradačních produktů vyšších chlorovaných uhlovodíků) v závěru monitorovací kampaně. Druhým faktorem byla přítomnost poměrně vysoké koncentrace Fe^{2+} iontů v odebraném kalu, které stále vykazují redukční účinky (na rozdíl od Fe^{3+} ve vrtu AV-1). Kombinací mikroorganismů a Fe^{2+} iontů byla vytvořena rovnováha, která vedla k udržení redukčních vlastností tohoto systému zajišťující přirozenou dlouhodobou atenuaci v daném místě, a to bez nutnosti jakéhokoliv dalšího vnějšího zásahu. Díky aplikaci nZVI částic modifikovaných surfaktantem byla snížena míra kontaminace ve vrtu AV-2 až o 50 %.

3.5.5 Závěr

Dosažené výsledky z pilotní aplikace dokazují, že využití samotných anebo modifikovaných nZVI částic velmi efektivně snižuje míru kontaminace způsobenou chlorovanými etheny. Snadná aplikace a samotný průběh reakce bez nutnosti dalších vnějších vlivů navíc zvyšuje konkurenceschopnost této technologie. Vhodně zvolenými aplikačními vrty a případně opakovanými aplikacemi tak lze výrazně snížit, případně eliminovat míru kontaminace podzemních vod a saturované zóny horninového prostředí způsobenou chlorovanými etheny. Modifikace surfaktantem pak může vést k nastartování mikrobiologické aktivity v aplikačním vrtu po vyčerpání redukční kapacity samotného nZVI, což vede k nastartování přirozené atenuace na dané lokalitě bez nutnosti dalších zásahů.

Nespornou výhodou technologie využití nZVI částic či jejich modifikací k odbourávání toxických polutantů je také jejich nezávadnost vůči životnímu prostředí. V environmentálních technologiích je důležité, aby samotná technologie nepřinášela další zátěž pro životní prostředí – což je v případě nZVI částic bezesporu splněno. Jak železo, tak produkty vznikající během jeho reakcí ve vodném prostředí (oxidy a oxohydroxidy železa) jsou látky běžně se v přírodě vyskytující, a proto je tato technologie velmi šetrná k životnímu prostředí.

4. Závěr

Celá tato práce byla tvořena s důrazem na dva klíčové aspekty – nZVI částice a environmentální aplikace. Cílem pak bylo vylepšit vlastnosti nZVI částic, ať už úpravou jejich povrchu, přípravou nové strukturní modifikace anebo tvorbou kompozitního materiálu s uhlíkem. Poté bylo třeba ověřit, zda tyto úpravy/modifikace nemají negativní dopad na reaktivitu a tedy využití v environmentálních aplikacích. Na samotný závěr by následovala aplikace dosažených výsledků na reálné lokalitě. Nyní již lze konstatovat, že se všechny cíle podařilo naplnit a zrealizovaly se dokonce dvě aplikace v pilotním měřítku na zamořených lokalitách.

NANOFER STAR (stabilizované nZVI částice tenkou oxidickou slupkou) se velmi často využívá namísto pyroforických nZVI částic díky jeho stabilitě proti vzdušné oxidaci, a tedy snadné manipulaci a přepravě. To má ovšem za následek mírný pokles reaktivity, který se podařilo eliminovat v podstatě úpravou technologického postupu při samotné aplikaci. Optimální podmínky takzvané aktivace NANOFER STARu byly stanoveny na ponechání NANOFER STARu ve vodné suspenzi (20 hm.%) po dobu 48 hodin při pokojové teplotě. Během aktivačního procesu dojde k narušení ochranné oxidické slupky, čímž dojde k navýšení reaktivity (v případě Cu^{2+} iontů se odbourané množství zvýšilo až 6x). Po úspěšném ověření efektivity aktivovaného NANOFER STARu také na vzorcích vody z kontaminované lokality byla technologie aktivace odzkoušena v pilotním měřítku. V aplikačním vrtu byl pozorován rychlý nástup redukčních podmínek a okamžitý pokles kontaminace téměř na polovinu původní koncentrace ihned po aplikaci aktivovaných nanočástic. Aktivace stabilizovaných nZVI částic přímo před jejich aplikací představuje unikátní a lehce aplikovatelný postup, který vede k jednoznačnému zvýšení efektivity odbourávání přítomných polutantů.

Problém s agregací nZVI částic byl vyřešen přípravou nové sférické superstruktury (S-nZVI), kdy malé cca 25 nm částice vytvářejí duté sférické 3D objekty o velikosti kolem 285 nm. S-nZVI částice byly připraveny redukcí Fe_3O_4 částic o obdobné 3D morfologii vodíkem při 300 °C za zvýšeného tlaku. Zachování 3D struktury prekurzoru Fe_3O_4 i během jejich redukce bylo s vysokou pravděpodobností způsobeno silnými feromagnetickými interakcemi mezi stavebními jednotkami S-nZVI. Stabilní 3D superstruktura S-nZVI byla zachována také po odbourávání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku, což umožnilo maximální využití kombinace odbourávacích mechanismů redukce a adsorpce a z toho plynoucí rekordní kapacitu odstranění 623 mg/g.

Hybridní materiál nZVI-C byl připraven optimalizovaným procesem žíhání nZVI částic v atmosféře CO při 560 °C po dobu 4 hodin. Nejdůležitějším krokem procesu přípravy byla výměna CO atmosféry za inertní N_2 po uplynutí doby reakce, zvýšení teploty na 650 °C a

žíhání 2 hodiny v atmosféře dusíku. Dojde tak ke karbotermální redukci přítomných oxidů železa na Fe^0, čímž se eliminuje nereaktivní složka a navýší složka reaktivní. nZVI-C kompozit, připravený dodatečným žíháním v atmosféře dusíku, byl na vzduchu stabilní a měl výrazně vyšší obsah Fe^0 než ostatní kompozity připravené bez žíhání v dusíku. nZVI-C kompozit byl otestován např. na odbourání Cu^{2+} iontů z vodného roztoku, kde vykazoval kapacitu odstranění blížící se 250 mg/g, což je hodnota srovnatelná s pyroforickými nZVI částicemi.

Úspěšně byly připraveny také nZVI částice s kombinovanou anorganicko-organickou slupkou, které vykazovaly vylepšenou dlouhodobou stabilitu kovového jádra. Již při velmi nízkých koncentracích použité vysokomolekulární organické látky (0,1 % NM) došlo k oddálení oxidace kovového jádra o stovky hodin. Zachování reaktivity po modifikaci bylo podloženo experimenty s modelovými polutanty Cr^{6+} a Cu^{2+}. Nanočástice NANOFER STARu modifikované pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin a 0,25% karboxymethylcelulózy vykazovaly stejnou účinnost jako nemodifikovaný NANOFER STAR při odstraňování Cr^{6+} pro pH = 3, a to kompletní odstranění během 30 minut. Při odstraňování Cu^{2+} iontů z roztoku vykazovaly nanočástice samotného NANOFER STARu 98,0 % odstranění během jedné hodiny. Za stejných podmínek nanočástice NANOFER STARu modifikované pomocí 0,1% solí vyšších mastných kyselin vykazovaly 94,5 % odstranění, pomocí 0,25% karboxymethylcelulózy 97,3 % odstranění.

nZVI částice modifikované 0,1 % NM byly zdárně použity při sanaci reálné lokality zamořené chlorovanými uhlovodíky. Ty dokázaly navodit redukční podmínky ve vrtu po aplikaci po mnohem delší dobu než nemodifikované nZVI částice. To bylo pravděpodobně založeno na kombinaci dvou jevů – přítomnost surfaktantu sloužila primárně k zabránění agregace nZVI částic, ale sekundárně se z něj stal substrát pro mikroorganismy. Po vyčerpání redukční kapacity nZVI tak došlo k nastartování biodegradace, během níž si mikroorganismy samy udržovaly optimální (redukční) prostředí pro jejich biologickou činnost s využitím částečně zoxidovaného železa. Díky aplikaci nZVI částic modifikovaných 0,1 % NM byla snížena míra kontaminace ve vrtu AV-2 až o 50 %.

Ukázalo se, že v problematice nZVI technologií je ještě stále co objevovat a že se jedná o velmi perspektivní téma s přesahem nejen do environmentálních aplikací, ale v konečném důsledku mohou podporovat ochranu životního prostředí na celé naší planetě. Do budoucna by určitě stálo za to se zaměřit na scale-up technologie výroby dutých 3D S-nZVI částic, dále na metody přípravy/dispergace nZVI suspenzí před jejich aplikací, ale především by se nemělo zapomenout na udržení a rozvoj spolupráce s průmyslovými partnery, kteří v tomto odvětví mají klíčovou roli.

Summary

This work was focused on two key aspects – nZVI particles and environmental application. The properties of the nZVI particles were modified by either surface treatment, due to the preparation of innovative 3D morphology or thanks to the generation of a composite material with carbon. The preserved reactivity was evaluated after the performed modification treatment. The optimized materials will be used for the contaminated sites remediation. Based on the above state it can be declared that all of the defined aims of this work were successfully fulfilled.

NANOFER STAR (stabilized nZVI particles with thin iron-oxide layer) is often used instead of pyrophoric nZVI particles for its stability against oxidation by air, therefore it is easy to handle and transport. However, the impact of the performed surface protection resulting in a partial loss of reactivity was necessary to eliminate. The optimization was achieved thanks to the "activation" process of NANOFER STAR, which involves dispersion of the material into a dense suspension (20 wt.%), which is left for 48 hours at room temperature. It has been proved that the temperature and elapsed time are responsible for a disruption of the protective oxide shell. Therefore the activation process leads to an increase in NANOFER STAR reactivity (6 times higher amount of Cu^{2+} ions was removed from aqueous solution by activated NANOFER STAR – note: results achieved in model system). Following the positive results from laboratory results performed with model system, the approved methodology was tested on real samples of contaminated waters. Even for these samples, similar results were obtained. Rapid induction of reduction conditions and immediate decrease in the contaminants concentration were confirmed in the application borehole after the activated particles were injected. The activation of stabilized nZVI particles prior to their application represents a unique and easily applicable procedure, which significantly increases the removal of pollutants.

The problem with aggregation of nZVI particles was solved due to the preparation of a new hollow spherical superstructure (S-nZVI). This structure is composed of 25 nm particles assembled into a hollow spherical 3D objects with average diameter of 285 nm. To achieve this structure a two-step synthesis needed to be followed. In the first step Fe_3O_4 hollow spherical 3D objects were prepared. This matrix was consequently reduced by hydrogen at 300 °C. Thanks to the strong ferromagnetic interactions among building units of S-nZVI, such a unique structure could be preserved even under the conditions required by the reduction process. Interestingly, the 3D architecture of the S-nZVI particles was observed even after the removal of Cu^{2+} ions from the aqueous solution, which enabled amplification of the effectiveness of both adsorption and reduction contributions of the removal mechanisms. Thus, extraordinary removal capacity equal to 623 mg/g was reached.

Hybrid nZVI-C material was prepared via optimized process of annealing of nZVI particles in CO atmosphere for 4 hours at 560 °C. The synthesis involved a critical step when CO atmosphere was needed to be replaced for inert N_2 atmosphere and additional annealing in the inert gas was performed. Replacing the carbon rich atmosphere for inert one, the carbothermal reduction of the iron oxides (produced in the previous step) is commenced. Consequently, more reactive Fe^0 particles are generated and the non-reactive oxides are eliminated. The nZVI-C composite prepared by final annealing in N_2 atmosphere was air stable and had higher Fe^0 abundance than composites produced without N_2 annealing. It was testes for the removal of model pollutants, e.g. Cu^{2+} ions from aqueous solution. The nZVI-C reached the removal capacity up to 250 mg/g, which is comparable to pure nZVI particles.

The preparation of nZVI particles with inorganic-organic shell, which increase the long-term stability of the reactive Fe^0 core, was also successful. Very low concentration of applied organic molecule (e.g. 0.1 % (w/w) of pure soap) protected the core against oxidation for hundreds of hours. The reactivity of nZVI particles with inorganic-organic shell was tested on model pollutants, such as Cr^{6+} and Cu^{2+}. NANOFER STAR modified with 0.1 % (w/w) pure soap or 0.25 % (w/w) carboxymethyl cellulose had similar efficiency (100 %) in removal of Cr^{6+} ions at pH = 3 as non-modified NANOFER STAR. Comparably, NANOFER STAR removed 98 % of Cu^{2+} ions within 30 minutes, while NANOFER STAR modified with 0.1 % (w/w) pure soap removed 94.5 % and with 0.25 % (w/w) CMC removed 97.3 %.

Based on the laboratory results, nZVI particles modified with 0.1 % (w/w) pure soap were applied on the real remediation sites contaminated with chlorinated ethenes. The reduction conditions occurred in the borehole immediately after the application and remained there for much longer period of time than using the non-modified nZVI particles. The most probable reason for the maintenance of the reduction conditions was a combination of two factors: (i) the used surfactant prevented the aggregation of nZVI particles and (ii) it became a substrate for microorganisms. As a conclusion, after the depletion of nZVI reduction potential, biodegradation started and the microorganisms maintained reduction conditions in the borehole (with the use of oxidized iron). The application of the modified nZVI particles with 0.1 % (w/w) pure soap reduced the contamination in the borehole down to 50 % of its initial value.

The nZVI technology represents a very interesting and perspective topic, with a high impact in the environmental applications. The follow up study to this work could involve (i) synthetic scale-up of the 3D S-nZVI superstructures, (ii) focus on the dispersion formation before application of nZVI suspensions, and most importantly (iii) maintenance and development of a cooperation with industrial partners, which provide a key role in the technology transfer from a laboratory to a real site application.

5. Publikace a příspěvky na konferencích a seminářích

Následující seznam shrnuje všechny publikace a výstupy, které byly publikovány na základě výsledků z této práce.

2018

- **Slovák P**, Soukupová J, Lacina P, Kašlík J, Novák P, Bleyl S, Filip J, Zbořil R*: Increased reactivity of oxide-passivated nZVI through activation process: Explanation of reaction mechanism and field-scale demonstration, *Journal of Hazardous Materials*, 2018, Under review (12.4.2018).

2017

- **Slovák P**, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou, způsob jejich přípravy a jejich použití. Česká republika. *Patentový spis CZ 306844. 28.6.2017*

2016

- **Slovák P**‡, Malina O‡, Kašlík J, Tomanec O, Tuček J, Petr M, Filip J, Zoppellaro G*, Zbořil R*: Zero-valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architecture Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, 4, 2748−2753
- **Slovák P**, Marková Z, Filip J, Slunský J, Soukupová J, Zbořil R: Nanočástice železa s povrchovou úpravou. Česká republika. *Užitný vzor CZ 29862 U1. 11.10.2016*

2015

- **Slovák P**, Bleyl S, Novák P, Medřík I, Zbořil R: přednáška s názvem „Dechlorination of perchloroethylene in water using Fe-Fe_3C-C nanocomposites - a comparative study"; *Termoanalytický seminář 2015*
- **Slovák P**, Bleyl S, Novák P, Medřík I, Zbořil R: přednáška s názvem „Dechlorination of perchloroethylene in water using air stable composites containing nanoscale zero-valent iron particles"; *WASOT 2015 – Environmentally friendly technologies for water and soil treatment*
- **Slovák P**, Soukupová J, Kašlík J, Novák P, Medřík I, Filip J, Zbořil R, Černík M: posterové sdělení s názvem „Aktivace pasivovaných nanočástic nulamocného železa: vliv na povrchové vlastnosti, fázové složení a reaktivitu"; *SANAČNÍ TECHNOLOGIE XVIII*
- **Slovák P**‖, Malina O‖, Tuček J, Kašlík J, Zbořil R: přednáška s názvem „Hollow superstructured zero-valent iron nanoparticles – advanced reactive morphology with suppressed aggregation and sedimentation"; *Studentská vědecká soutěž 2015 o cenu děkana* – 3. místo v doktorské sekci

2014

- **Slovák P**, Soukupová J, Kašlík J, Novák P, Filip J, Zbořil R, Černík M: posterové sdělení s názvem „Aging of dense nZVI suspension – impact on surface morphology, phase composition and reactivity"; *NANOCON 2014*

- **Slovák P**, Kašlík J, Čuda J, Otyepková E, Malina O, Křížek M, Filip J, Zbořil R: přednáška s názvem „Carbon modified nanoscale zero-valent iron particles – air stable material for Cu^{2+}, Cr^{6+} and Trichloroethylene removal"; *Studentská vědecká soutěž 2014 o cenu děkana* – 1. místo v doktorské sekci
- Filip J, Kašlík J, Medřík I, **Slovák P**, Zbořil R: Technologie výroby nanočástic elementárního železa (nZVI) v porézní uhlíkové matrici pro reduktivně-sorpční technologie; *Ověřená technologie 2014*

2013

- **Slovák P**, Marková Z, Filip J, Soukupová J, Zbořil R: Technologie výroby nanočástic elementárního železa (nZVI) s kombinovanou anorganicko-organickou slupkou; *Ověřená technologie 2013*
- **Slovák P**, Čuda J, Hradilová Š, Filip J, Šišková KM, Zbořil R: posterové sdělení s názvem „Removal of Dissolved Copper(II) Ions by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Role of Redox Conditions and Environmental Significance"; *15. Österreichische Chemietage 2013*
- **Slovák P**, Čuda J, Hradilová Š, Filip J, Šišková KM, Zbořil R: posterové sdělení s názvem „Vliv redox potenciálu na odstraňování měďnatých iontů pomocí nanočástic kovového železa"; *65. Zjazd chemikov*

6. Použitá literatura

(1) Xie, Y.; Dong, H.; Zeng, G.; Tang, L.; Jiang, Z.; Zhang, C.; Deng, J.; Zhang, L.; Zhang, Y. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: A review. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *321*, 390–407.

(2) Macé, C.; Desrocher, S.; Gheorghiu, F.; Kane, A.; Pupeza, M.; Cernik, M.; Kvapil, P.; Venkatakrishnan, R.; Zhang, W. Nanotechnology and groundwater remediation: A step forward in technology understanding. *Remediat. J.* **2006**, *16* (2), 23–33.

(3) Ma, J.; He, D.; Collins, R. N.; He, C.; Waite, T. D. The tortoise versus the hare - Possible advantages of microparticulate zerovalent iron (mZVI) over nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic degradation of contaminants. *Water Res.* **2016**, *105*, 331–340.

(4) Dickinson, M.; Scott, T. B.; Crane, R. A.; Riba, O.; Barnes, R. J.; Hughes, G. M. The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron:nickel alloy nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2010**, *12* (6), 2081–2092.

(5) Crane, R. A.; Dickinson, M.; Popescu, I. C.; Scott, T. B. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Res.* **2011**, *45* (9), 2931–2942.

(6) Liu, Y.; Lowry, G. V. Effect of particle aging (Fe0 content) and pH on the H2 evolution and TCE dechlorination by NZVI. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 6085–6090.

(7) Wang, C. M.; Baer, D. R.; Thomas, L. E.; Amonette, J. E.; Antony, J.; Qiang, Y.; Duscher, G. Void formation during early stages of passivation: Initial oxidation of iron nanoparticles at room temperature. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (9).

(8) Wang, C.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Engelhard, M. H.; Antony, J.; Qiang, Y. Morphology and electronic structure of the oxide shell on the surface of iron nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8824–8832.

(9) Wang, Q.; Lee, S.; Choi, H. Aging study on the structure of Fe0-nanoparticles: Stabilization, characterization, and reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (5), 2027–2033.

(10) Gheju, M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems. *Water. Air. Soil Pollut.* **2011**, *222* (1–4), 103–148.

(11) Ritter, K.; Odziemkowski, M. S.; Gillham, R. W. An in situ study of the role of surface films on granular iron in the permeable iron wall technology. *J. Contam. Hydrol.* **2002**, *55* (1–2), 87–111.

(12) Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Sarathy, V.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Pecher, K.; Wang, C.; Linehan, J. C.; Matson, D. W.; Penn, R. L.; et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (5), 1221–1230.

(13) Li, X.; Zhang, W. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticless-A Study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (Ii), 6939–6946.

(14) Sun, Y.-P.; Li, X.; Cao, J.; Zhang, W.; Wang, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *120* (1–3), 47–56.

(15) Tuček, J.; Prucek, R.; Kolařík, J.; Zoppellaro, G.; Petr, M.; Filip, J.; Sharma, V. K.; Zbořil, R. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core-Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 3027–3038.

(16) Huang, Y. H.; Zhang, T. C. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe2+. *Water Res.* **2005**, *39* (9), 1751–1760.

(17) Li, X.; Elliott, D. W.; Zhang, W. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *31* (4), 111–122.

(18) Guan, X.; Sun, Y.; Qin, H.; Li, J.; Lo, I. M. C.; He, D.; Dong, H. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). *Water Res.* **2015**, *75*, 224–248.

(19) Sarathy, V.; Tratnyek, P. G.; Nurmi, J. T.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Chun, C. L.; Penn, R. L.; Reardon, E. J. Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: Effects on structure and reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (7), 2286–2293.

(20) Noubactep, C. Process of contaminant removal in "Fe0–H2O" systems revisited: The importance of co-precipitation. *Open Environ. Sci.* **2007**, *1*, 9–13.

(21) Filip, J.; Karlicky, F.; Marusak, Z.; Lazar, P.; Cernik, M.; Otyepka, M.; Zboril, R. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 13817–13825.

(22) Sun, Y.; Li, J.; Huang, T.; Guan, X. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Res.* **2016**, *100*, 277–295.

(23) Xie, L.; Shang, C. The effects of operational parameters and common anions on the reactivity of zero-valent iron in bromate reduction. *Chemosphere* **2007**, *66* (9), 1652–1659.

(24) Zhang, L.; Arnold, W. A.; Hozalski, R. M. Kinetics of haloacetic acid reactions with Fe(0). *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (24), 6881–6889.

(25) Lee, J. Y.; Hozalski, R. M.; Arnold, W. A. Effects of dissolved oxygen and iron aging on the reduction of trichloronitromethane, trichloracetonitrile, and trichloropropanone. *Chemosphere* **2007**, *66* (11), 2127–2135.

(26) Feng, P.; Guan, X.; Sun, Y.; Choi, W.; Qin, H.; Wang, J.; Qiao, J.; Li, L. Weak magnetic field accelerates chromate removal by zero-valent iron. *J. Environ. Sci.* **2015**, *31* (VI), 175–183.

(27) Westerhoff, P.; James, J. Nitrate removal in zero-valent iron packed columns. *Water Res.* **2003**, *37*, 1818–1830.
(28) Wang, K.-S.; Lin, C.-L.; Wei, M.-C.; Liang, H.-H.; Li, H.-C.; Chang, C.-H.; Fang, Y.-T.; Chang, S.-H. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182* (1–3), 886–895.
(29) Tang, S.; Wang, X. mao; Mao, Y. qin; Zhao, Y.; Yang, H. wei; Xie, Y. F. Effect of dissolved oxygen concentration on iron efficiency: Removal of three chloroacetic acids. *Water Res.* **2015**, *73*, 342–352.
(30) Devlin, J. F.; Allin, K. O. Major anion effects on the kinetics and reactivity of granular iron in glass-encased magnet batch reactor experiments. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (6), 1868–1874.
(31) Liu, Y.; Phenrat, T.; Lowry, G. V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H2 evolution. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (22), 7881–7887.
(32) Gould, J. P. The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron. *Water Res.* **1982**, *16* (6), 871–877.
(33) Senzaki, T.; Kumangai, Y. Reductive degradation of chlorinated organic hydrocarbons by iron powder. *Kogyo Yosui* **1988**, *357* (2), 2–7.
(34) Senzaki, T. Removal of chlorinated compounds from wastewater by reduction process: III. Treatment of trichloroethylene with iron powder. *Kogyo Yosui* **1991**, *391*, 29–35.
(35) O'Hannesin, S.; Gillham, R. A permeable reaction wall for in situ degradation of halogenated ogranic compounds. In *The 45t Canadian Geotechnical Society Conference, Toronto, Ontario, Canada*; 1992.
(36) Zhao, X.; Liu, W.; Cai, Z.; Han, B.; Qian, T.; Zhao, D. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Res.* **2016**, *100*, 245–266.
(37) Matheson, L. J.; Tratnyek, P. G. Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (12), 2045–2053.
(38) Agrawal, A.; Tratnyek, P. G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (1), 153–160.
(39) Johnson, T. L.; Scherer, M. M.; Tratnyek, P. G. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (8), 2634–2640.
(40) Wang, C. B.; Zhang, W. X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (7), 2154–2156.
(41) Zhang, W. X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanoparticle Res.* **2003**, *5* (3–4), 323–332.
(42) Zhang, W.; Wang, C.-B.; Lien, H.-L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catal. Today* **1998**, *40* (4), 387–395.
(43) Huang, P.; Ye, Z.; Xie, W.; Chen, Q.; Li, J.; Xu, Z.; Yao, M. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles. *Water Res.* **2013**, *47* (12), 4050–4058.
(44) Yan, W.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Zhang, W. X. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. *J. Contam. Hydrol.* **2010**, *118* (3–4), 96–104.
(45) Boparai, H. K.; Joseph, M.; O'Carroll, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (1), 458–465.
(46) Jiang, Z.; Lv, L.; Zhang, W.; Du, Q.; Pan, B.; Yang, L.; Zhang, Q. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: Role of surface functional groups. *Water Res.* **2011**, *45* (6), 2191–2198.
(47) Zhang, J.; Hao, Z.; Zhang, Z.; Yang, Y.; Xu, X. Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Saf. Environ. Prot.* **2010**, *88* (6), 439–445.
(48) Shin, K. H.; Cha, D. K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* **2008**, *72* (2), 257–262.
(49) Ryu, A.; Jeong, S. W.; Jang, A.; Choi, H. Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *105* (1–2), 128–135.
(50) Zhang, Y.; Li, Y.; Li, J.; Hu, L.; Zheng, X. Enhanced removal of nitrate by a novel composite: Nanoscale zero valent iron supported on pillared clay. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171* (2), 526–531.
(51) Chen, H.; Luo, H.; Lan, Y.; Dong, T.; Hu, B.; Wang, Y. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192* (1), 44–53.
(52) Fang, Z.; Chen, J.; Qiu, X.; Qiu, X.; Cheng, W.; Zhu, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* **2011**, *268* (1–3), 60–67.
(53) Chen, J.; Qiu, X.; Fang, Z.; Yang, M.; Pokeung, T.; Gu, F.; Cheng, W.; Lan, B. Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. *Chem. Eng. J.* **2012**, *181–182*, 113–119.
(54) Fan, J.; Guo, Y.; Wang, J.; Fan, M. Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zerovalent Iron Particles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166* (2–3), 904–910.
(55) Shu, H. Y.; Chang, M. C.; Yu, H. H.; Chen, W. H. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314* (1), 89–97.
(56) Shu, H. Y.; Chang, M. C.; Chen, C. C.; Chen, P. E. Using resin supported nano zero-valent iron particles for

decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184* (1–3), 499–505.
(57) Cundy, A. B.; Hopkinson, L.; Whitby, R. L. D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci. Total Environ.* **2008**, *400* (1–3), 42–51.
(58) Zboril, R.; Andrle, M.; Oplustil, F.; Machala, L.; Tucek, J.; Filip, J.; Marusak, Z.; Sharma, V. K. Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 126–130.
(59) Zhang, Y.; Li, Y.; Zheng, X. Removal of atrazine by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409* (3), 625–630.
(60) Joo, S. H.; Feitz, A. J.; Waite, T. D. Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (7), 2242–2247.
(61) Kuang, Y.; Wang, Q.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *410*, 67–73.
(62) Hoag, G. E.; Collins, J. B.; Holcomb, J. L.; Hoag, J. R.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Degradation of bromothymol blue by "greener" nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (45), 8671.
(63) Huang, L.; Weng, X.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *130*, 295–301.
(64) Machado, S.; Stawiński, W.; Slonina, P.; Pinto, A. R.; Grosso, J. P.; Nouws, H. P. A.; Albergaria, J. T.; Delerue-Matos, C. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Sci. Total Environ.* **2013**, *461–462*, 323–329.
(65) Mystrioti, C.; Sparis, D.; Papasiopi, N.; Xenidis, A.; Dermatas, D.; Chrysochoou, M. Assessment of polyphenol coated Nano zero Valent iron for hexavalent chromium removal from contaminated waters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2015**, *94* (3), 302–307.
(66) Mystrioti, C.; Xanthopoulou, T. D.; Tsakiridis, P. E.; Papassiopi, N.; Xenidis, A. Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron synthesis and application for hexavalent chromium reduction. *Sci. Total Environ.* **2016**, *539*, 105–113.
(67) Wang, T.; Lin, J.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **2014**, *83*, 413–419.
(68) Stefaniuk, M.; Oleszczuk, P.; Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* **2016**, *287*, 618–632.
(69) Arnold, W. A.; Roberts, A. L. Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe (0) Particles. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (9), 1794–1805.
(70) Schafer, D.; Kober, R.; Dahmke, A. Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron—experimental results and numerical simulation. *J. Contam. Hydrol.* **2003**, *65*, 183–202.
(71) Jamei, M. R.; Khosravi, M. R.; Anvaripour, B. A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21* (1), 226–233.
(72) Cheng, W.; Tang, K.; Qi, Y.; Sheng, J.; Liu, Z. One-step synthesis of superparamagnetic monodisperse porous Fe3O4 hollow and core-shell spheres. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (9), 1799.
(73) Nogués, J.; Schuller, I. K. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *192* (2), 203–232.
(74) Li, W.; Gao, S.; Wu, L.; Qiu, S.; Guo, Y.; Geng, X.; Chen, M.; Liao, S.; Zhu, C.; Gong, Y.; et al. High-density three-dimension graphene macroscopic objects for high-capacity removal of heavy metal ions. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–6.
(75) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (7), 2717–2730.
(76) He, Z.; Maurice, J.-L.; Gohier, A.; Lee, C. S.; Pribat, D.; Cojocaru, C. S. Iron Catalysts for the Growth of Carbon Nanofibers: Fe, Fe 3 C or Both? *Chem. Mater.* **2011**, *23* (24), 5379–5387.
(77) Zhang, H. The Mossbauer spectra of graphite-encapsulated iron and iron compound nanocrystals prepared in carbon arc method. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1845.
(78) Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. *Mössbauer spectroscopy*; Chapman and Hall: London, 1971.
(79) David, B.; Pizurova, N.; Schneeweiss, O.; Bezdicka, P.; Morjan, I.; Alexandrescu, R. Preparation of iron/graphite core-shell structured nanoparticles. *J. Alloy. Compd.* **2004**, *378*, 112.
(80) Pringle, O. A.; Long, G. J.; Li, J. L.; James, W. J.; Grandjean, F.; Hadjipanayis, G. C. Magnetic Properties of a Novel Iron Carbide Film, Fe7C3, Formed in a Glow Discharge. *IEEE Trans. Magn.* **1992**, *28*, 2862.
(81) Bystrzejewski, M.; Grabias, A.; Borysiuk, J.; Huczko, A.; Lange, H. Mossbauer spectroscopy studies of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles obtained by different routes. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*.
(82) Karabelli, D.; Shahwan, T.; Erog, A. E.; Scott, T. B.; Hallam, K. R.; Lieberwirth, I. Batch Removal of Aqueous Cu 2 + Ions Using Nanoparticles of Zero-Valent Iron : A. *Society* **2008**, 4758–4764.
(83) Dong, H.; Zhao, F.; He, Q.; Xie, Y.; Zeng, Y.; Zhang, L.; Tang, L.; Zeng, G. Physicochemical transformation of carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles (nZVI) in simulated groundwater under anaerobic conditions. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *175*, 376–383.
(84) Liu, J.; Liu, A.; Zhang, W. xian. The influence of polyelectrolyte modification on nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aggregation, sedimentation, and reactivity with Ni(II) in water. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 268–274.