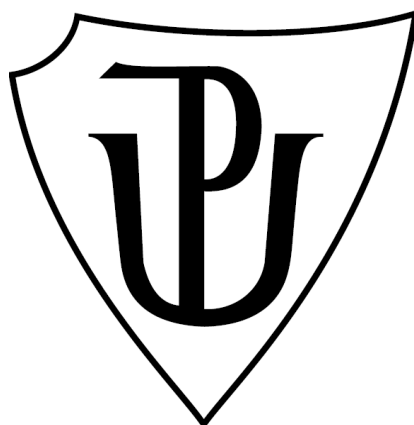


**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA  
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY**



Diplomová práce

**Vliv nízkofrekvenčního  
elektromagnetického pole na reaktivitu  
nanočástic kovového železa**

Autor:	Bc. Viktorie Víchová
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	Prezenční
Rok:	2019



## **Bibliografická identifikace:**

Autor:	Viktorie Víchová
Název práce:	Vliv nízkofrekvenčního elektromagnetického pole na reaktivitu nanočástic kovového železa
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2019
Počet stran:	104
Počet příloh:	5
Jazyk:	Čeština
Abstrakt:	<p>Nanočástice kovového železa jsou velice slibným materiálem pro inovativní sanační technologie odstraňování kontaminantů, které mohou být v životním prostředí velmi perzistentní (např. chlorované organické sloučeniny). Cílem této práce je vytvoření experimentálního uspořádání a následné studium vlivu nízkofrekvenčního elektromagnetického pole na nanočástice kovového železa. Působení elektromagnetického pole na nanočástice kovového železa v kontaminovaném sedimentu je poměrně novým způsobem řízení jejich reaktivity. Experimenty v této práci byly provedeny i pro mikročástice a makročástice kovového železa a pro nanočástice a mikročástice magnetitu. Studie byla doplněna kompletní strukturní a fázovou analýzou použitých částic.</p>
Klíčová slova:	nanočástice kovového železa, elektromagnetické pole, indukční ohřev, sanace

## **Bibliographical identification:**

Author: Viktorie Víchová

Title: The effect of low-frequency electromagnetic field on reactivity of nanoscale iron particles

Type of thesis: Master's

Department: Department of Experimental Physics

Supervisor: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Year of presentation: 2019

Number of pages: 104

Number of appendices: 5

Language: Czech

Abstract: Zerovalent iron nanoparticles are very promising material for innovative remediation technology for removing contaminants which could be very persistent in the environment (e.g. chlorinated organic compounds). The aim of this work is to create an experimental arrangement and to study the effect of low-frequency electromagnetic field on zerovalent iron nanoparticles. A relatively new method of controlling the reactivity of zerovalent iron nanoparticles can be achieved by applying an electromagnetic field to zerovalent iron nanoparticles in contaminated sediment. Experiments were also carried out for micro- and macroparticles of zerovalent iron and for nano- and microparticles of magnetite. The study was supplemented by complete structural and phase analyses of the particles used.

Keywords: zerovalent iron nanoparticles, electromagnetic field, magnetic induction heating, remediation

## **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Jana Filipa, Ph.D. a že jsem použila zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne .....

Podpis: .....

## Poděkování:

Děkuji vedoucímu práce, Mgr. Janovi Filipovi, Ph.D., za veškerou pomoc a věnovaný čas, za odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky, za trpělivost a podporu v průběhu vzniku této práce.

Ráda bych poděkovala:

- Mgr. Ivovi Medříkovi za poskytnutou pomoc při experimentální části diplomové práci a za jeho věnovaný čas a podporu,
- doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za odborné konzultace,
- Ing. Michaele Tomíčkové za pomoc s výpočty hysterezních ztrát,
- Mgr. Jakubovi Navaříkovi, Ph.D. za sestavení původní experimentální sestavy,
- Mgr. Josefovi Kašlíkovi, Ph.D. za naměřené RTG difrakční záznamy,
- Mgr. Ondřeji Malinovi, Ph.D. za změření Mössbauerových spekter a za magnetizační měření,
- Mgr. Petrovi Novákovi, Ph.D. za snímky z optického mikroskopu,
- celému pracovnímu kolektivu Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za ochotně poskytnutou spolupráci, příjemné pracovní podmínky a naměřená data,
- prof. RNDr. Tomášovi Cajthamlovi, Ph.D., Mgr. Jaroslavovi Semerádovi a Bc. Nicolette Hatašové z Mikrobiologického ústavu AV ČR v Praze za spolupráci a ochotnou pomoc při přípravě vzorků a měření pomocí ASE a LC-MS.

Velký dík patří mým rodičům, kteří mi studium umožnili a podporovali mě. Děkuji celé mé rodině a přátelům za psychickou podporu, trpělivost a pochopení.

Diplomová práce vznikla za podpory IGA projektů: IGA\_PrF\_2018\_015, IGA\_PrF\_2019\_026.

# Obsah

Úvod.....	9
1. Teoretická část .....	11
1.1. Nanočástice kovového železa .....	11
1.1.1. Příprava .....	11
1.1.2. Modifikace částic .....	12
1.1.3. Osud nanočástic v životním prostředí.....	12
1.2. Sanace kontaminovaných vod.....	12
1.2.3. Druhy kontaminantů .....	13
1.2.4. Termická desorpce .....	14
1.2.5. Nanočástice kovového železa pro sanační účely .....	14
1.3. Elektromagnetické pole.....	16
1.3.1. Elektromagnetická indukce a indukční ohřev .....	16
1.3.2. Magnetické nanočástice v elektromagnetickém poli .....	16
1.3.3. Magnetické ztráty.....	18
1.4. Experimentální metody .....	19
1.4.1. Rentgenová prášková difrakce (XRD).....	19
1.4.2. Skenovací a transmisní elektronová mikroskopie (SEM, TEM) .....	19
1.4.3. Systém pro měření fyzikálních vlastností (PPMS) s VSM.....	20
1.4.4. Mössbauerova spektroskopie (MS).....	20
1.4.5. Zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE nebo PLE) .....	21
1.4.6. Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (LC-MS) .....	21
2. Experimentální část.....	23
2.1. Použité částice.....	23
2.2. Experimentální soustava .....	24
2.3. Design experimentů .....	25
2.3.1. Indukční experimenty bez kontaminace .....	26
2.3.2. Indukční experimenty s kontaminací .....	27
2.4. Princip výpočtu výkonu použitých částic .....	32
2.5. Použité analytické metody .....	33
2.5.1. Skenovací a transmisní elektronová mikroskopie (SEM, TEM) a optická mikroskopie (OM).....	33
2.5.2. Rentgenová prášková difrakce (XRD).....	33
2.5.3. Mössbauerova spektroskopie (MS).....	34
2.5.4. Systém pro měření fyzikálních vlastností (PPMS) .....	34

2.5.5. Zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE nebo PLE) .....	34
2.5.6. Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (LC-MS) .....	34
3. Výsledky a diskuze .....	35
3.1. Charakterizace použitých částic .....	35
3.2. Výpočty výkonu použitých částic .....	42
3.3. Parametry měřicí sestavy .....	46
3.4. Indukční experimenty bez kontaminace .....	47
3.4.1. Experimenty s krokovým měřením teploty .....	47
3.4.2. Dlouhodobější experimenty .....	53
3.4.3. Dílčí závěr .....	55
3.5. Indukční experimenty s kontaminací .....	56
3.5.1. Experimenty se změnou koncentrace částic .....	56
3.5.2. Experimenty pro srovnání jednotlivých typů částic .....	66
3.5.3. Dílčí závěr .....	75
3.5.4. Experimenty s modelovým kontaminantem .....	76
3.5.5. Dílčí závěr .....	84
4. Diskuze výsledků .....	85
Závěr .....	87
Seznam použitých zdrojů .....	89
Seznam použitých symbolů a zkratk .....	95
Přílohy .....	97
Příloha 1 .....	97
Příloha 2 .....	98
Příloha 3 .....	99
Příloha 4 .....	102
Příloha 5 .....	104



## Úvod

Různé formy kovového železa jsou již od 90. let 20. století zkoumány za účelem sanace kontaminovaných podzemních vod ve znečištěných oblastech pomocí procesu chemické redukce. Zejména nanočástice kovového železa jsou oblíbené pro jejich výbornou schopnost odstraňovat kontaminanty jako jsou například polychlorované bifenylly nebo těžké kovy. Tuto vlastnost získaly především díky malému rozměru částic a velké ploše povrchu, což zapříčiňuje jejich vysokou reaktivitu a rychlé a účinné odstranění kontaminantů. [1][2]

Jedním z hlavních typů odpadů, které kontaminují životní prostředí, je odpad produkovaný průmyslem. Jsou to především kapalné odpady, mezi které patří kapaliny odpadních vod s vysokým obsahem těžkých kovů a nevodné kapaliny. V minulosti byly kapalné odpady ukládány čerpáním do země nebo unikaly z netěsných úložišť přes povrch země do půd a podpovrchových vod. Tyto odpady přetrvávají v podpovrchových vodách po celá desetiletí a potenciálně mohou kontaminovat zdroje pitné vody. [3, 4]

Existuje nespočet různých sanačních technologií (např. za pomoci vodní páry)[5], které jsou však mnohdy jen stěží schopny dosáhnout požadovaných výsledků, tedy výrazně snížit koncentraci kontaminantů. Díky schopnosti kovových nanočástic rapidně transformovat kontaminanty na méně toxické či netoxické látky se nanočástice kovů ukázaly jako vhodnou náhradou stávajících sanačních technologií. Mezi nejpoužívanější částice patří nanočástice kovového železa, dále pak nanočástice zinku, palladia a niklu. [3] Použití nanočástic kovového železa, magnetitu a maghemitu je výhodné také pro jejich magnetické vlastnosti, jelikož umožňují magnetickou separaci z určitých typů sanovaného prostředí. [6]

V roce 2016 byla v časopise *Environmental Science and Technology* vydána publikace [7], v níž Tanapon Phenrat a kolektiv poprvé informovali o kombinaci nanočástic kovového železa a elektromagnetického pole a o jejím využití pro zvýšení rychlosti a účinnosti *in-situ* čištění kontaminovaného území. Aplikováním elektromagnetického pole na nanočástice kovového železa v kontaminované vodě či půdě lze termickou desorpcí dosáhnout efektivnější sanace. V důsledku působení elektromagnetického pole na nanočástice dochází k jejich zahřívání, což ulehčuje odstraňování polutantů. Vlivem tepelného působení dochází totiž k desorpci polutantů z prostředí a jejich následnému přechodu do plynné fáze.

Tato práce si klade za cíl navrhnout a ověřit experimentální uspořádání, ve kterém jsou nanočástice kovového železa v sedimentu podrobeny působení nízkofrekvenčního elektromagnetického pole. Experimenty jsou provedeny i s dalšími typy částic a ověřena jejich fázová a strukturní charakteristika. Na závěr jsou pro ověření dekontaminačního účinku částic kovového železa a magnetitu provedeny experimenty s modelovým kontaminantem. Hlavním přínosem, který by tato práce měla poskytnout, je zavedení metodiky pro indukční ohřev nanočástic kovového železa a ověření této metodiky pro poměrně nový způsob řízení jejich reaktivity působením elektromagnetického pole.



# 1. Teoretická část

## 1.1. Nanočástice kovového železa

Nanočástice kovového železa jsou typicky složené z jádra, které je tvořeno elementárním železem, a z obalu tvořeného oxidy železa. Velikost, tvar a složení nanočástic závisí především na způsobu jejich přípravy. Nanočástice mají velkou specifickou plochu povrchu, z čehož vyplývá jejich vysoká povrchová energie a zvýšená tendence agregovat. Se zvyšující se koncentrací nanočástic rychlost agregace vzrůstá. S rostoucí koncentrací souvisí i zvyšování hodnoty saturační magnetizace, což rovněž podněcuje nanočástice více agregovat. Nanočástice jsou z tohoto důvodu vhodně povrchově modifikovány, aby bylo možné nanočástice transportovat až ke kontaminantu a jejich redukční účinnost zůstala vysoká. [8, 9]

Oproti makroskopickým částicím železa je reaktivita nanočástic umocněna větším měrným povrchem a výhodou je jejich zvýšená mobilita v prostředí. Reaktivitu nanočástic naopak může snižovat relativně rychlá povrchová oxidace nanočástic na vzduchu i ve vodě. Kvůli oxidaci povrchu dochází ke změně povrchového náboje nanočástic a tím je zvyšována tendence nanočástic agregovat a snižována mobilita v sanovaném prostředí. Je potřeba brát v potaz změnu fyzikálně-chemických vlastností částic kovového železa se zmenšujícím se rozměrem. V nanometrickém měřítku totiž vykazují rozdílné elektrické, katalytické a magnetické vlastnosti. Výrazně zde záleží na velikosti a tvaru nanočástic, rozhodují jejich povrchové vlastnosti a morfologie. [1, 10]

### 1.1.1. Příprava

Existuje nespočet metod přípravy nanočástic kovového železa a od nich se odvíjí vlastnosti nanočástic. Lze je připravit například nukleací z homogenních roztoků nebo plynu, žiháním při vyšších teplotách apod. Z fyzikálních metod přípravy se využívá například litografie, broušení, mletí, kondenzace v inertním plynu atd. Nanočástice lze připravit i chemickou syntézou. Zde se využívá chemické redukce např. redukce v plynné nebo v kapalně fázi, elektrochemické metody atd. Pro snadné provedení je chemická redukce nejvíce používanou metodou přípravy nanočástic kovového železa. Další výhodou je možnost přípravy nanočástic požadovaných tvarů a velikostí. Výsledný produkt má homogenní strukturu, což se odráží v reaktivitě částic. [9] [11]

Z jiného pohledu lze metody přípravy rozdělit na tzv. „top-down“ a „bottom-up“ metody. Metody top-down vycházejí z makroskopického či mikronového materiálu, který je určitým způsobem (leptání, litografie, rozemílání atd.) narušován tak, aby bylo dosaženo nanometrových rozměrů požadované látky. Oproti tomu v bottom-up metodách jsou stavěny nanometrové struktury z atomární úrovně. Mezi tyto metody patří například chemická syntéza, ultrazvukové metody nebo tzv. „green synthesis“. Top-down a bottom-up metody mají každá svůj soubor výhod a nevýhod. Na základě požadavků na připravené nanočástice je potřeba uvážit, které z kritérií jsou podstatné a rozhodující pro výběr určité metody. Pro syntézu malých částic jsou většinou upřednostňované bottom-up metody díky kontrolovatelné velikosti, tvaru a distribuci velikosti částic. [11]

### 1.1.2. Modifikace částic

Ačkoliv jsou nanočástice kovového železa velmi efektivní pro odstraňování kontaminantů, mají i několik nevýhod. Částice nejsou dostatečně stabilní, rychle dochází k jejich pasivaci a tím ke snížení jejich reaktivity, dále mají částice tendenci tvořit aglomeráty, čímž se snižuje pohyblivost částic v médiu. Vhodnou modifikací částic je možné předejít těmto negativům. Modifikací lze rozumět například příměs jiného kovu ve struktuře nanočástic železa, pokrytí povrchu nanočástic, emulzifikaci nebo také ukotvení nanočástic v matici [11]. Modifikace tak zvyšují stabilitu, reaktivitu, mobilitu částic, snižují jejich agregaci a pasivují je. Zároveň však modifikace mohou vést ke vzniku materiálů, které se pak mohou hromadit v živých organismech. Částice mohou také migrovat na velké vzdálenosti do míst, kde jejich výskyt není potřeba, či se naopak usazovat v sanovaném území nebo se mohou stát nosiči jiných kontaminantů. Modifikace nanočástic je potřeba vybírat velmi pečlivě s ohledem na odstraňované kontaminanty a typ sanovaného území. Modifikací dochází ke změnám fyzikálních, chemických a biologických vlastností, což vede ke změnám vlastností nanočástic, a může docházet ke vzniku zcela jiných nových struktur, které mají neznámé a nepředvídatelné vlastnosti, a tudíž nejasný dopad na životní prostředí. [11, 12]

### 1.1.3. Osud nanočástic v životním prostředí

Na nanočástice ve vodném prostředí působí iontová síla, dále organické látky a případně jílovité materiály, které se nacházejí v sedimentech a půdách. Vliv na nanočástice má zejména pH prostředí. Adsorpcí látek vyskytujících se v kontaminovaném prostředí na povrch nanočástic může dojít ke změně v povrchové elektrochemii nanočástic. Rovněž může být narušena stabilizační vrstva na povrchu nanočástic, což způsobuje zvýšenou aglomeraci a jejich následnou sedimentaci. Zároveň je nutné brát v potaz vliv modifikace na organismy žijící v kontaminované oblasti. Navázáním surfaktantů, polymerů nebo jiných funkčních skupin na povrch nanočástic dochází ke změně fyzikálně-chemických vlastností tohoto materiálu a tím i k ovlivnění cytotoxicity. V závislosti na druhu modifikace odchází buď ke zvýšení cytotoxicity a tím k ohrožení organismů, anebo ke snížení cytotoxicity. [11, 13]

## 1.2. Sanace kontaminovaných vod

Sanací (remediační technologií) se rozumí odstraňování kontaminantů z životního prostředí, které vede k obnovení původního stavu prostředí. Pro sanaci podzemních vod lze použít metody založené na biologických, chemických či fyzikálních principech, a to jak in-situ, tak ex-situ. In-situ sanační metody jsou prováděny přímo v podzemí, kde se nachází znečištěná voda. Tyto metody se provádí na územích, kde je objem znečištěné vody velký, nebo nelze použít ex-situ metody. V případě ex-situ metod je čištěná voda čerpána na povrch, kde sanace probíhá např. v čistících kolonách. Lze využít taktéž kombinace více metod zároveň. [5, 14] Sanační technologie lze ještě vyčlenit na kategorii využívající nanotechnologie, které ve věnuje Qu a kolektiv v [4].

### 1.2.1. In-situ sanační metody

**Biologické metody** čištění podzemních vod využívají aktivity mikroorganismů. Je možné je aplikovat na velké množství druhů polutantů, jestliže je známá fyziologie

mikroorganismů a zvolen správný postup sanace. Biologické sanace jsou vhodné zejména pro dočišťování sanovaného území, protože jsou schopné eliminovat zbytky polutantů o nízkých koncentracích. Dokáží tak zvýšit účinnost a snížit dobu trvání sanace, a proto se kombinují s jinými metodami např. s chemickou oxidací. Mezi biologické metody čištění řadíme např. bioremediaci, při které mikroorganismy rozkládají polutanty na netoxické látky. Z **chemických metod** se nejčastěji používá chemická oxidace, kdy využitím oxidačních činidel probíhá rozklad organických látek. Tato metoda je ekonomicky výhodná, rychlá a účinná. Na podpoření účinnosti sanace se používají tepelné **fyzikální metody**. Tepelným působením dochází k uvolňování (desorpci) viskózních polutantů a k jejich snadnějšímu vyčerpání. Takto lze zkrátit dobu sanace a zvýšit její účinnost. Další možností je využití **reaktivních bariér**, které využitím chemických či biologických reakcí odbourávají polutanty ze znečištěných vod, které touto bariérou protékají. Přírozená atenuace (nebo-li podporovaná remediace) je komplexní metoda zahrnující biologické, fyzikální i chemické procesy, které mají samovolný průběh. Výhodou této metody je schopnost dosáhnout sanačních limitů (snížení koncentrace polutantu na požadovanou hodnotu). Nevýhodou je doba trvání remediace, která může probíhat až desítky let. Při vysokých koncentracích polutantů je výhodné použít sanační čerpání. Problém nastává při snížení koncentrace polutantů, kdy je pomocí sanačního čerpání obtížné dosáhnout sanačního limitu v přiměřeném čase. Jestliže se i přesto podaří dosáhnout sanačního limitu, může nastat po ukončení sanace tzv. rebounding, což je proces, kdy nastává zvýšení koncentrace polutantu. Těmto problémům se lze vyhnout využitím podpůrných metod např. ohřev párou, který umožňuje snadnější vyčerpání polutantů. [5, 9, 14]

### 1.2.2. Ex-situ sanační metody

Pro provádění sanace ex-situ je potřeba na povrch vyčerpat podzemní vodu, která má být vyčištěna. Ve srovnání s in-situ čištěním podzemních vod je při stejném objemu čištěné vody sanace ex-situ rychlejší díky snadnějšímu monitorování a následné optimalizaci probíhajících procesů. Pro sanaci ex-situ je však potřeba více prostoru pro potřebné vybavení. Čištění ex-situ opět využívá různých biologických, chemických i fyzikálních procesů. **Biologické sanace** se provádí v bioreaktorech nebo v kořenových čistírnách. Kromě podzemních vod se tyto technologie používají také pro čištění např. průsakových vod z odkališť. Pro čištění podzemních vod, které obsahují těkavé organické látky, se používá technologie „air stripping“, což je metoda výhodná pro vysoké koncentrace polutantů. Metoda pracuje na **fyzikálním principu**, kdy je do vody vháněn vzduch a těkavé sloučeniny jsou přeneseny do vzduchu. Z **chemických ex-situ metod** se používá především chemická oxidace, a to pro čištění vody z průmyslových oblastí. Čištění probíhá v chemických reaktorech, kde dochází k oxidaci polutantů na netoxické nebo alespoň méně škodlivé látky. Dalšími sanačními metodami ex-situ mohou být např. adsorpce na aktivní uhlí apod., výměna iontů, srážení aj. [5, 9, 14]

### 1.2.3. Druhy kontaminantů

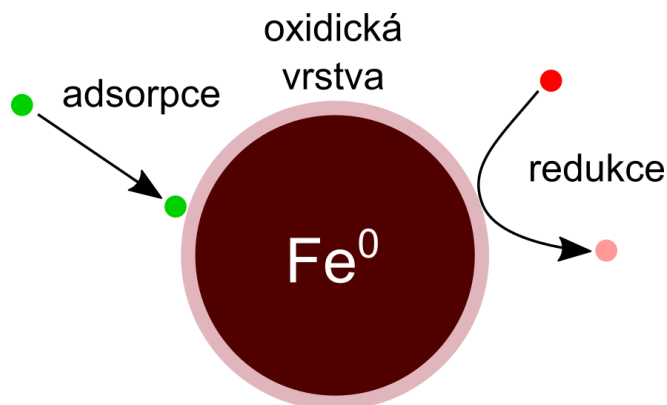
Kontaminanty vyskytující se v životním prostředí lze rozdělit na anorganické látky a organické sloučeniny. Z anorganických látek jsou to zejména těžké kovy (např. arsen nebo chrom [15, 16]), dusičnany, sírany a další polutanty. Z organických jsou to nejčastěji ropné uhlovodíky (alkany, monoaromatické sloučeniny atd.) a především jejich halogenované deriváty např. chlorované etheny, polychlorované bifenyly či bromované fenoly.

#### 1.2.4. Termická desorpce

Odstraňování polutantů lze usnadnit pomocí tepelného ošetření čištěné podzemní vody včetně sedimentu. Vlivem tepelného působení dochází k desorpci polutantů z prostředí a jejich případnému následnému přechodu do plynné fáze. Tento proces se nazývá termická desorpce. Například zatlačení vodní páry do podzemí dochází ke snížení viskozity kontaminantů a tím k usnadnění průběhu fyzikálních remediačních metod [5]. Mezi elektrické ohřevy patří elektrický odporový ohřev a mezi elektromagnetické ohřevy radiovým či mikrovlnným zářením [17]. Ohřev působením elektromagnetického pole využívá přeměnu elektromagnetické energie na energii tepelnou skrze interakci EMP s atomy v látce. Zatímco radiofrekvenční a mikrovlnný ohřev využívá frekvencí 500 MHz až 500 GHz, nízkofrekvenční elektromagnetické pole nabízí ekonomičtější alternativu. U nízkofrekvenčního EMP navíc k ohřevu přispívají magnetické (hysterezní) ztráty ve feromagnetických materiálech. [18]

#### 1.2.5. Nanočástice kovového železa pro sanační účely

Nanočástice kovového železa jsou efektivním a univerzálním nástrojem pro čištění znečištěných vod a půd [19, 20]. Využívají se pro reduktivní sanační technologie. Mají obrovský aplikační potenciál s širokým rozsahem kontaminantů, které jsou schopny odbourat nebo pevně zafixovat v nerozpustné formě. Jsou schopny redukovat či imobilizovat těžké kovy (chrom, arsen aj.) [1] nebo redukovatelné anionty (fosforečnany, sírany aj.) a odbourat organické sloučeniny jako např. polychlorované bifenyly (obrázek 1). I přes své zjevné výhody nejsou nanočástice kovového železa hlavní používanou sanační metodou. Překážkou aplikace může být vysoká cena nanočástic kovového železa [21], jejich možné toxické účinky, ale zejména krátká doba životnosti částic v životním prostředí. Nanočástice kovového železa se chovají jako redukční činidlo a během redukční reakce dochází k jejich oxidaci (korozi). Při sanaci dochází k oxidaci kovového železa za současné redukce chlorovaných organických sloučenin, jako je například trichlorethylen (TCE), a tyto organické chlorderiváty jsou redukovány na méně toxické vedlejší produkty, jako například ethan. [7] Nanočástice však reagují samovolně i se samotnou podzemní vodou a v ní se vyskytujícím kyslíkem, což snižuje možnost žádoucí redukce kontaminantů [22]. Existují metody, které vykazují stejné ne-li lepší čisticí schopnosti. Jsou to například mikročástice kovového železa, které jsou navíc levnější než nanočástice. Co se však týče reaktivity s kontaminanty, nanočástice kovového železa mají ve srovnání s částicemi větších rozměrů značně vyšší reaktivitu. [9, 23]

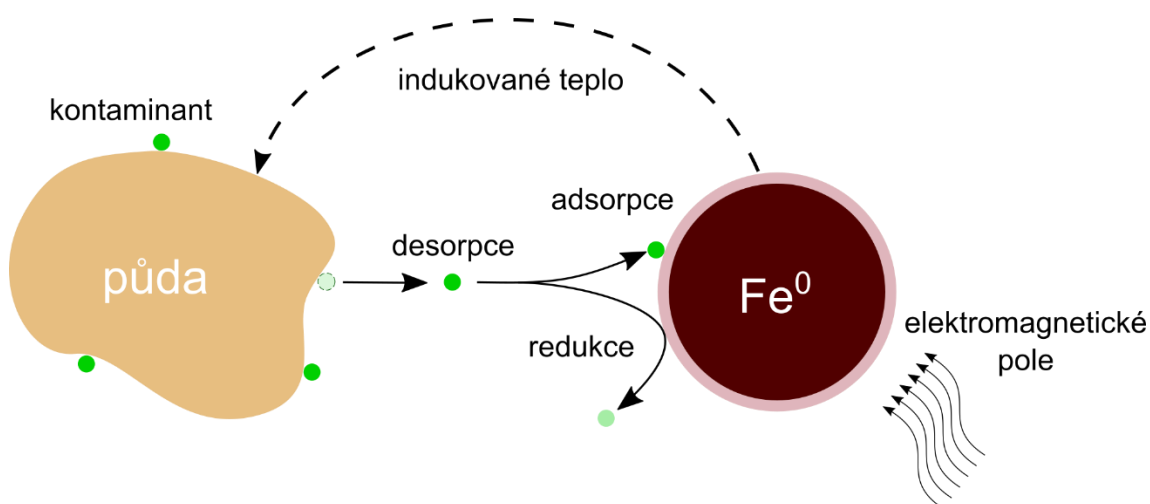


**Obrázek 1** – Schéma principu imobilizace a redukce kontaminantu nanočásticemi kovového železa.

Pro účinnou sanaci je potřeba nanočástice kovového železa efektivně dopravit do kontaminovaného prostředí a zajistit kontakt s kontaminantem. Nanočástice jsou do prostředí injektovány ve formě vodné suspenze. Sanační účinnost částic závisí na jejich velikostní distribuci, stabilitě v čase a na jejich tendenci agregovat. Díky svým magnetickým vlastnostem se kromě nanočástic kovového železa využívají i nanočástice magnetitu a maghemitu. Mají rovněž dobrou schopnost odstraňovat kontaminanty, vysokou mobilitu a reaktivitu. Magnetismus částic umožňuje magnetickou separaci z prostředí, která může být ekonomicky výhodnější a praktičtější než filtrace pomocí membrán. [6, 9, 11]

Využitím nanočástic kovového železa v sanacích se zabývá například kapitola 4 v knize Miroslava Černíka a kolektivu [9]. V knize jsou detailně popsány nejen mechanismy probíhající v kontaminovaném prostředí s nanočásticemi kovového železa, ale jsou zde uvedeny i konkrétní pilotní aplikace a sanační postupy. V průběhu sanace probíhá monitoring několika parametrů sanovaného prostředí. Monitorované parametry a jejich očekávané hodnoty jsou vypsány v knize [9] v tabulce 4.13. Silně redukční podmínky jsou potřebné pro požadovaný průběh reakce. Tuto vlastnost kvantifikuje oxidačně-redukční potenciál, což je veličina charakterizující přítomnost oxidačních nebo redukčních látek v prostředí. Záporné hodnoty charakterizují redukční prostředí, a proto by měl redoxní potenciál v prostředí s nanočásticemi kovového železa nabývat hodnot menších než -100 mV [9]. Důkazem oxidace nanočástic kovového železa je zvýšená hodnota pH. Vzrůst teploty v tomto případě indukuje probíhající děje. Hodnoty koncentrace organických látek, které jsou ze sanovaného prostředí odstraňovány, by měly v čase klesat.

U nanočástic kovového železa, které jsou vloženy do elektromagnetického pole, dochází k indukčnímu ohřevu. Zvýšením teploty nanočástic lze zvýšit jejich reaktivitu a umožnit proces termické desorpce kontaminantu ze sedimentu (obrázek 2). [7]



**Obrázek 2** – Schéma principu desorpce kontaminantu z půdy a jeho následná imobilizace či redukce nanočásticemi kovového železa, které jsou zahřívány v důsledku působení elektromagnetického pole (inspirace z [7]).

## 1.3. Elektromagnetické pole

### 1.3.1. Elektromagnetická indukce a indukční ohřev

Elektromagnetická indukce je jev vzniku elektrického napětí způsobený změnou magnetického indukčního toku. Tento jev je daný vztahem, který se označuje jako Faradayův zákon elektromagnetické indukce (1): „hodnota indukovaného elektromotorického napětí  $U_e$  je rovna časové změně celkového magnetického toku  $\frac{d\Phi}{dt}$ , který prochází elektrickým obvodem“.

$$U_e = \frac{-d\Phi}{dt} \quad (1)$$

Princip elektromagnetické indukce je následující: jestliže aplikujeme střídavý elektrický proud na primární cívku, vzniká v ní střídavé magnetické pole. Když poté do blízkosti vzniklého magnetického pole umístíme druhou cívku, bude se v ní indukovat elektrický proud. Právě tohoto jevu se využívá pro indukční ohřev.

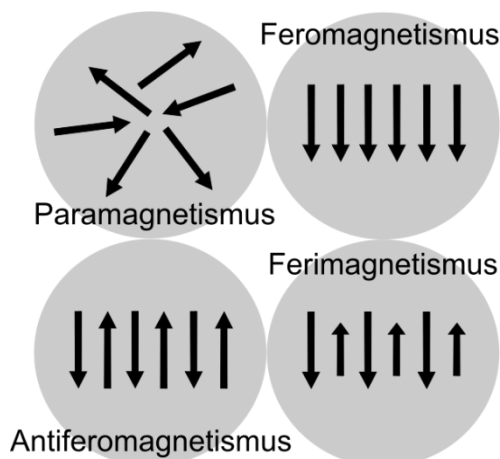
Pro základní sestavu pro indukční ohřev je potřeba zdroj, který produkuje střídavý elektrický proud o frekvencích až stovky kHz. Elektrický proud dále putuje induktorem. Induktorem je nejčastěji měděná cívka s několika závitů, která bývá doplněna o vodní chlazení. Materiál, který je potřeba zahřát, je umístěn uvnitř cívky buď přímo nebo je vložen do nevodivého kelímku. Cívka zde tedy zastupuje funkci primárního transformátoru a vložený materiál sekundárního transformátoru. Jestliže se v materiálu, vloženém do cívky, nachází kovový materiál, jsou v něm v důsledku působícího magnetického pole indukovány vířivé proudy, které materiálem cirkulují a způsobují jeho ohřev. Výše popsaný princip se používá například v metalurgii v indukčních pecích pro tavení materiálů, v indukčních vařičích, dále se používá na pájení a žíhání. Vzhledem k tomu, že se ohříváný materiál zahřívá přímo, jedná se o energeticky úspornou metodu ohřevu.

### 1.3.2. Magnetické nanočástice v elektromagnetickém poli

Působením vnějšího magnetického pole na materiál dochází ke změně orientace magnetických momentů uvnitř částic a na základě uspořádání magnetických momentů lze rozlišit celkem 5 různých magnetických režimů: diamagnetismus, paramagnetismus, feromagnetismus, antiferomagnetismus a ferimagnetismus. Všechny materiály vykazují **diamagnetismus** – dochází ke změně uspořádání elektronových obalů atomů, tím vzniknou magnetické dipóly a dojde k natočení magnetických momentů proti směru vnějšího magnetického pole. Diamagnetické materiály mají zaplněné elektronové slupky a jejich magnetické momenty jsou spárovány tak, že se celkově navzájem vyruší. Ostatní typy magnetických režimů mají alespoň částečně nespárované elektrony. **Paramagnetické materiály** mají náhodně uspořádané magnetické momenty a jejich celkový magnetický moment je nulový (obrázek 3). Při působení vnějšího magnetického pole jsou magnetické momenty uspořádány ve směru pole. Ve **feromagnetické látce** jsou atomové magnetické momenty srovnány do jednoho směru a mají všechny stejnou velikost. Feromagnetické materiály vykazují spontánní magnetizaci i bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Tyto materiály se nazývají permanentní magnety. Oproti tomu **antiferomagnetické materiály** mají stejně velké, ale navzájem opačně orientované magnetické momenty, a proto je jejich celkový magnetický moment nulový. **Ferimagnetický režim** je v principu nevykompenzovaný antiferomagnetismus.



Jednotlivé atomové magnetické momenty jsou uspořádány antiparalelně, ale mají rozdílnou velikost, a proto výsledná magnetizace není nulová. [24, 25]



**Obrázek 3** – Znáornění uspořádání magnetických momentů pro různé magnetické režimy.

Při dosažení konkrétních nanometrových rozměrů se z původně ferimagnetického materiálu stává **superparamagnetický**. Takový materiál má při působení vnějšího magnetického pole obrovský magnetický moment uspořádaný do jednoho směru a bez pole má opět magnetický moment nulový. Superparamagnetismus je magnetický režim pozorovaný v jednodoménových nanočásticích. Doména je oblast magnetických momentů (spinů), které směřují do stejného směru a skrze celou doménu spolu kooperují. Domény jsou v objemovém materiálu navzájem odděleny doménovou stěnou. Magnetické momenty v objemovém materiálu jsou tedy rozděleny do jednotlivých domén, protože tímto způsobem magnetický systém dosahuje maximálního snížení magnetostatické energie. Jestliže je velikost částic zmenšena do nanometrových rozměrů (<20 nm), je v materiálu pouze jedna doména. Částice se nazývá jednodoménovou a objevuje se jev nazývaný superparamagnetismus. Aplikací magnetického pole nebo pomocí tepelných fluktuací lze jednoduše měnit směr magnetických momentů superparamagnetické nanočástice z jejich snadné osy magnetizace. Taková částice vykazuje obrovské hodnoty magnetického momentu s velmi dobře daným magnetickým uspořádáním. [26]

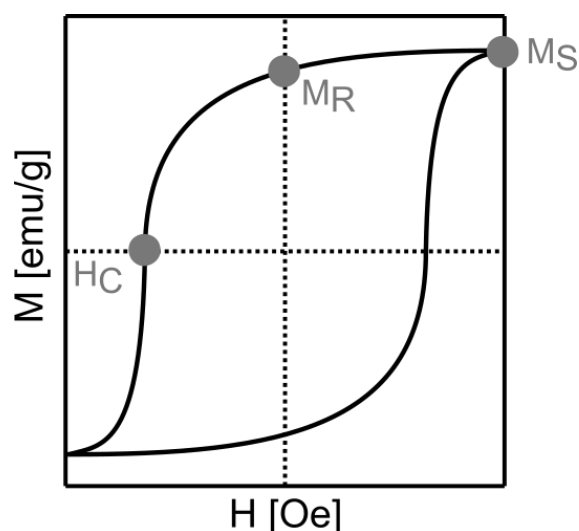
Magnetické nanočástice mají díky svým magnetickým vlastnostem široký aplikační potenciál. Využívají se například v lékařství, materiálovém inženýrství nebo pro environmentální aplikace. Možnost jejich použití pro daný účel významně závisí na vlastnostech magnetických nanočástic, a tedy zejména na syntéze nanočástic. Částice musí mít určitý rozměr a úzkou velikostní distribuci, aby dosahovaly požadovaných magnetizačních hodnot. Pro syntézu malých částic jsou většinou upřednostňované bottom-up metody díky kontrolovatelné velikosti, tvaru a distribuci velikosti částic. Pro bioaplikace (lékařství, environmentální aplikace) je většinou nutné částice vhodně modifikovat. [27, 30]

Používají se především nanočástice kovového železa, magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Magnetit je z nich nejpoužívanější a zahrnuje železo v dvojmocném i trojmocném stavu. Oproti tomu maghemit obsahuje železo  $\text{Fe}^{3+}$ . V biomedicině se používají superparamagnetické nanočástice oxidů železa (SPIONs – Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles), které jsou biokompatibilní, biodegradabilní, snadno se syntetizují a jelikož jsou superparamagnetické, tak nemají

hysterezní ztráty. Jejich uplatnění je pak například v cíleném doručování léčiv, hypertermii, radioterapii atd.[31]

### 1.3.3. Magnetické ztráty

Celkové ztráty ve feromagnetických materiálech jsou dány součtem ztrát hysterezních a ztrát vířivých. Tepelné ztráty v materiálu vloženém do střídavého magnetického pole se nazývají hysterezní ztráty. Je-li magnetický materiál vložen do magnetického pole, jeho magnetické momenty jsou přinuceny natočit se proti směru vnějšího pole. V důsledku toho vzniká energie, která je uvolňována jako teplo. Tyto ztráty lze vypočítat z hysterezní smyčky. Hysterezní smyčka je magnetizační křivka závislosti magnetizace  $M$  na intenzitě magnetického pole  $H$ , kdy se intenzita mění od  $+H$  do  $-H$  (obrázek 4). Plocha ve smyčce je úměrná hysterezním ztrátám a ty je možné vypočítat integrací. Vzhledem k tomu, že ztráty energie se uvolňují jako teplo, lze z těchto ztrát vypočítat tepelný výkon materiálu. [28]



**Obrázek 4** – Příklad hysterezní smyčky ( $M_S$  – saturační magnetizace,  $M_R$  – remanentní magnetizace,  $H_C$  – koercitivita)

Vířivé ztráty vznikají při průchodu proudem vodičem. Při tomto procesu se část energie, která je vynaložena na zmagnetování, mění na Jouleovo teplo. Tyto tepelné ztráty výrazně závisí na frekvenci proudu.

## 1.4. Experimentální metody

V následující kapitole budou stručně popsány principy charakterizačních metod, které byly použity v experimentální části. Pro charakterizaci zejména nanočástic kovového železa se používají například následující metody: rentgenová prášková difrakce a další rentgenové spektroskopie (XANES, HR-XPS, transmisní elektronová mikroskopie, měření specifické plochy povrchu (BET), měření zeta-potenciálu, pH a redoxního potenciálu. [29]

### 1.4.1. Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Rentgenová prášková difrakce (XRD - X-ray Powder Diffraction) je metoda používaná pro určení struktury pevných látek (určení polohy atomů, vazebných délek a úhlů v krystalové mřížce). Rovněž slouží ke kvantitativní fázové analýze, určení poměru amorfni/krystalická fáze ve vzorku, výpočtu mřížkových parametrů aj.

Metoda je založená na interakci rentgenového záření s látkou. Při dopadu rentgenového záření na vzorek dochází k pružnému ohybu (difrakci) paprsků. Směr a intenzita difraktovaných paprsků pak závisí na vnitřní struktuře vzorku. Princip metody vychází z Braggova zákona (2). Braggův zákon udává podmínky, za kterých dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (2)$$

kde  $n$  je řád difrakce ( $n \in \mathbb{Z}$ ),  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího záření,  $d_{hkl}$  je meziovinná vzdálenost mezi strukturními rovinami, na kterých dochází ke konstruktivní interferenci a  $\theta$  je úhel mezi strukturními rovinami a směrem difraktovaného záření.

Měří-li se amorfni vzorek, v němž jsou atomy rozmístěny nepravidelně, pozorujeme, že se příspěvky intenzit od difraktovaných paprsků k celkové intenzitě difraktovaného záření často vzájemně vyruší. V difrakčním záznamu potom nejsou vykreslena žádná difrakční maxima, která bychom pozorovali v případě zkoumání krystalické látky. Jestliže analyzujeme materiál s krystalickou strukturou, dochází ke vzájemné interferenci příspěvků od jednotlivých sobě odpovídajících strukturních rovin k celkové intenzitě difraktovaného záření. V případě, že jsou splněny podmínky Braggova zákona, je interference konstruktivní a difrakční záznam obsahuje difrakční čáry charakteristické pro danou krystalickou strukturu.

Výsledkem měření je difrakční záznam (difraktogram), kde je na ose x znázorněn úhel  $2\theta$  ve stupních a na ose y intenzita difraktovaného záření. Z poloh difrakčních maxim lze určit soubor vzdáleností strukturních rovin, pro něž byl při daném úhlu splněn Braggův zákon. Důležitými parametry jsou tedy poloha, intenzita a tvar difrakčních maxim, ze kterých lze vyčíst vlastnosti vzorku. [32]

### 1.4.2. Skenovací a transmisní elektronová mikroskopie (SEM, TEM)

Elektronová mikroskopie je metoda pro záznam obrazu snímaného vzorku. V elektronovém mikroskopu se jako zdroj používají elektrony namísto fotonů a skleněné čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými. Oproti světelné mikroskopii, ve které lze kvůli difrakci na apertuře objektivu docílit jen takového rozlišení, které je menší než polovina vlnové délky zdrojového světla, umožňuje elektronová

mikroskopie až o 5 řádů lepší rozlišení (v praxi kvůli vadám o 2-3 řády). To je způsobeno tím, že elektrony mají oproti fotonům výrazně kratší vlnovou délku.

Na základě rozdílných uspořádání vnitřních částí mikroskopů, velikostí urychlovacího napětí a typů sledovaných elektronů, dělíme elektronové mikroskopy na skenovací a transmisní. V případě **transmisního elektronového mikroskopu** nás zajímají elektrony, které vzorkem procházejí a dávají tak informaci o vnitřní struktuře vzorku. Elektrony jsou zde urychlovány napětím o velikosti 100-400 kV. Ve **skanovací elektronové mikroskopii** jsou velikosti urychlovacího napětí v rozmezí 0,1 a 30 kV. V mikroskopu sledujeme sekundární a/nebo zpětně odražené elektrony. Díky interakci elektronů se vzorkem získáváme informace o chemických a fyzikálních vlastnostech vzorku. Interakcí primárních elektronů dochází k jejich zpomalení ve vzorku a tím ke vzniku rentgenového záření. Detekcí tohoto záření vystupujícího ze vzorku můžeme zároveň ve vybrané části vzorku vyhodnotit prvkové složení vzorku. Mikroskopy musí obsahovat analyzátor, který detekuje rentgenové záření buď podle jeho energie nebo podle vlnové délky záření. [33, 34]

Detailním popisem principu a konstrukce elektronových mikroskopů, jejich využití a přípravy vzorků se zabývá doc. Kubínek ve své práci [34].

### 1.4.3. Systém pro měření fyzikálních vlastností (PPMS) s VSM

Systém pro měření fyzikálních vlastností (PPMS) slouží k určení široké škály fyzikálních vlastností vzorku (např. jeho magnetické vlastnosti, tepelnou kapacitu, V-A charakteristiky atd.). Využitím magnetometru s vibrujícím vzorkem (VSM) lze změřit magnetizaci zkoumaného materiálu. Přístroj pracuje na principu periodické změny polohy vzorku. Tento typ magnetometru pracuje jako gradiometr, který měří rozdíl magnetické indukce v měřicím prostoru se vzorkem a bez vzorku. Dochází zde ke změně magnetického toku a výstupní signál z vibračního magnetometru závisí na magnetizaci materiálu. [35]

### 1.4.4. Mössbauerova spektroskopie (MS)

Mössbauerova spektroskopie je prvkově selektivní metoda používaná především pro vzorky obsahující  $^{57}\text{Fe}$ . Umožňuje identifikaci a kvantifikaci atomů železa v různé specifikaci, např. stanovení oxidačních a spinových stavů atomů Fe a mj. i magnetické vlastnosti vzorku. Metoda je vhodná i pro další prvky jako např.  $^{119}\text{Sn}$ . Metoda je založená na Mössbauerově jevu. Mössbauerův jev je jev rezonanční emise a absorpce použitého záření gama. Podstatné je, že emitující jádro musí být identické s tím jádrem, které záření absorbuje. Pro pozorování Mössbauerova jevu využíváme Dopplerova jevu pro modulaci energie emitovaného záření. V důsledku Dopplerova jevu dojde k posunutí emisní čáry zářiče o veličinu, která je přímo úměrná rychlosti pohybu zářiče. Dojde tak ke změně míry překrytí emisní a absorpční čáry, která vede k možnému pozorování jevu rezonanční emise a absorpce.

Měřicí soustava se skládá ze zářiče na pohybovém zařízení, vzorku a detektoru. Na pohybovém zařízení se může místo zářiče nacházet vzorek. Detektor může sledovat buď rezonanční fotony a elektrony odražené od vzorku, nebo rezonanční fotony prošlé vzorkem. Výsledkem měření je mössbauerovské spektrum, což je závislost relativní transmise (intenzita) záření na rychlosti posunu zářiče. Parametry, které jsou zkoumány, se nazývají hyperjemnými interakcemi. Hyperjemné interakce způsobují změny energetických hladin v jádrech. V důsledku těchto interakcí můžeme

sledovat tyto 3 veličiny: kvadrupólové štěpení, izomerní posun a magnetická interakce. Tyto veličiny dávají informaci o elektronové struktuře látky a o vlastnostech jádra. [36, 37]

#### **1.4.5. Zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE nebo PLE)**

Extrakce je proces přípravy vzorků, kdy složka ze směsi látek v tuhé fázi přechází do kapalně fáze. Zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE - Accelerated Solvent Extraction nebo PLE - pressurized liquid extraction) probíhá za zvýšené teploty (50-200 °C) a tlaku (10-15 MPa) v krátkém časovém intervalu (méně než 15 minut) za použití kapalných rozpouštědel. Metoda je používána v analytických laboratořích pro izolaci analytů z prostředí (matric), ve kterých jsou analyty rozpuštěny nebo jsou na nich adsorbovány (např. půdy, krev, voda atd.). Rovněž se používá například pro čištění vzorků (zachytávání nečistot).

Pevný vzorek je umístěn ve vzorkové patroně. Patrona je v průběhu extrakce naplněna extrakční kapalinou, která je použita ke statické extrakci. Stlačený plyn (např. dusík) má funkci čištění extraktu ze vzorku z patrony do vialky. Používaným rozpouštědlem je například methanol. Právě vysoká extrakční teplota a zvýšený tlak zajišťuje účinnější a rychlejší proces extrakce. Teplota rozpouštědla se většinou udržuje nad teplotou varu při normálním tlaku a je potřeba, aby rozpouštědlo bylo stále v kapalném stavu. U rozpouštědel má zvýšená teplota účinek na rozpustnost analytů a na rychlost přenosu hmoty. Zvýšená teplota narušuje silné interakce mezi maticí a analytem svázaným s maticí van der Waalsovskými silami, vodíkovými vazbami nebo dipólovými interakcemi. Navíc má rozpouštědlo nižší viskozitu, což umožňuje lepší penetraci rozpouštědla do matrice a vylepšení extrakce. Vysoký tlak je na rozpouštědlo aplikován, aby bylo stále v kapalném stavu i při teplotách nad bodem varu. Tlak rovněž tlačí rozpouštědlo do oblastí matrice, kam by se za normálního tlaku nedostalo. V důsledku vysokých teplot a tlaků dochází také k narušení rovnováhy povrchu.[38–40]

#### **1.4.6. Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (LC-MS)**

Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (LC-MS - Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) je analytická metoda, která využívá princip kapalinové chromatografie (LC) nebo vysokoúčinné chromatografie s hmotnostním spektrometrem (HPLC-MS - High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) a kombinuje ji s hmotnostní spektrometrií. Kapalinová chromatografie odděluje směsi několika složek a hmotnostní spektrometr pak dává informace o molekulových hmotnostech jednotlivých složek. Metodu lze použít pro analýzu organických i anorganických sloučenin. Využívá se tak v odvětvích jako jsou například farmaceutický výzkum, analýza vzorků z životního prostředí, testování potravin apod. Je aplikovatelná na širokou škálu analytů, je to velmi citlivá a přesná metoda.

Kapalinová chromatografie provádí fyzikální separaci složek analytu mezi stacionární a mobilní fází. Vzorek je injektován do mobilní fáze, která je urychlována vysokotlakým čerpadlem. Mobilní fáze, která nyní obsahuje analyty, prochází v určitém směru skrz kolonu obsahující stacionární fázi. Složky směsi se oddělují v závislosti na jejich chemické afinitě a závislosti na rozdělení mezi mobilní a stacionární fází budou složky vzorku v různých časech vycházet z kolony ven.

Mezi kapalinovým chromatografem a hmotnostním spektrometrem se nachází rozhraní, které přenáší oddělené složky z chromatografu do zdroje iontů spektrometru. Rozhraní je nezbytné, protože zatímco v chromatografu je mobilní fáze kapalina, hmotnostní spektrometr pracuje ve vakuu. Vzorek se proto na rozhraní rozprašuje tak, aby došlo ke vzniku mikroskopického aerosolu. Díky tomu se vzorek rychleji odpařuje a uvolňuje ionizované molekuly analytu, které jsou pak separovány hmotnostním spektrometrem.

Hmotnostní spektrometrie je analytickou metodou, která měří poměr hmotnost/náboj ( $m/Q$ ) nabitých částic (iontů). Hmotnostní spektrometr obsahuje zdroj iontů, hmotnostní analyzátor, detektor a datové a vakuové systémy. Do zdroje iontů jsou přivedené složky analytů z LC a jsou ionizovány např. elektronovými paprsky. Dojde k fragmentaci molekul vzorku do plynné fáze, které jsou poslány do hmotnostního analyzátoru. Hmotnostním analyzátozem jsou například kvadrupóly, time-of-flight analyzátozem atd. Působením elektrických a magnetických polí analyzátozem třídí ionty podle jejich hmotnosti. Detektor následně měří a zesiluje iontový proud. Datový systém pak zaznamenává a zpracovává naměřená data. [41, 42]

## 2. Experimentální část

### 2.1. Použité částice

Experimenty byly prováděny s celkem pěti druhy částic – nanočástice kovového železa, mikročástice kovového železa, makročástice kovového železa, a nanočástice a mikročástice magnetitu. V následující tabulce je přehled použitých částic, jejich označení a původ.

*Tabulka 1 – Přehled částic použitých v experimentech: jejich označení, velikostní typ, typ materiálu, šarže (označení), původ částic a reference na produktové listy nebo publikace.*

Zkratka	Typ (vel.)	Typ (mat.)	Šarže	Výrobce	Ref.
NanoFe	nanočástice	kovové železo	NANOFER STAR č. š. 586	NANOIRON	[43]
MikroFe	mikročástice	kovové železo	C100.29	HOGANAS	[44]
MakroFe	makročástice	kovové železo	-	KOVOBRASIV	[45]
NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	nanočástice	magnetit	LAC 41 (BAY 110)	RCPTM (LANXESS)	
MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	mikročástice	magnetit	FEPREN B630	PRECHEZA a.s.	[46]

#### Nanočástice kovového železa

Pro experimenty byly zvoleny nanočástice kovového železa NANOFER STAR (NANOIRON) s číslem šarže 586. Jedná se o nanočástice kovového železa s povrchovou modifikací, což umožňuje jejich stabilitu na vzduchu. Na povrchu nanočástic je vytvořena tenká anorganická vrstva oxidů Fe, jež zabraňuje oxidaci nanočástic vzdušným kyslíkem. Jejich syntéza probíhá redukcí ve vodíkové atmosféře z oxidu železitého. Úpravou reakčních podmínek lze korigovat velikost částic a jejich povrchovou vrstvu. [43]

#### Mikročástice kovového železa

Mikročástice kovového železa typu C100.29 jsou částice používané pro pálení plamenem od výrobce HOGANAS. [44]

#### Makročástice kovového železa

Makročástice kovového železa od výrobce KOVOBRASIV Mníšek obsahují kromě Fe také stopová množství dalších prvků: C (0,75 – 1,20 %), Mn (0,60 – 1,10 %), Si (0,60 – 1,10 %) a S (max. 0,04 %). [45]

#### Nanočástice magnetitu

Byly použity nanočástice magnetitu LAC 41, které byly připraveny v laboratoři RCPTM redukcí komerční železitě červeně (LANXESS, typ Bayferrox 110, označení BAY 110).

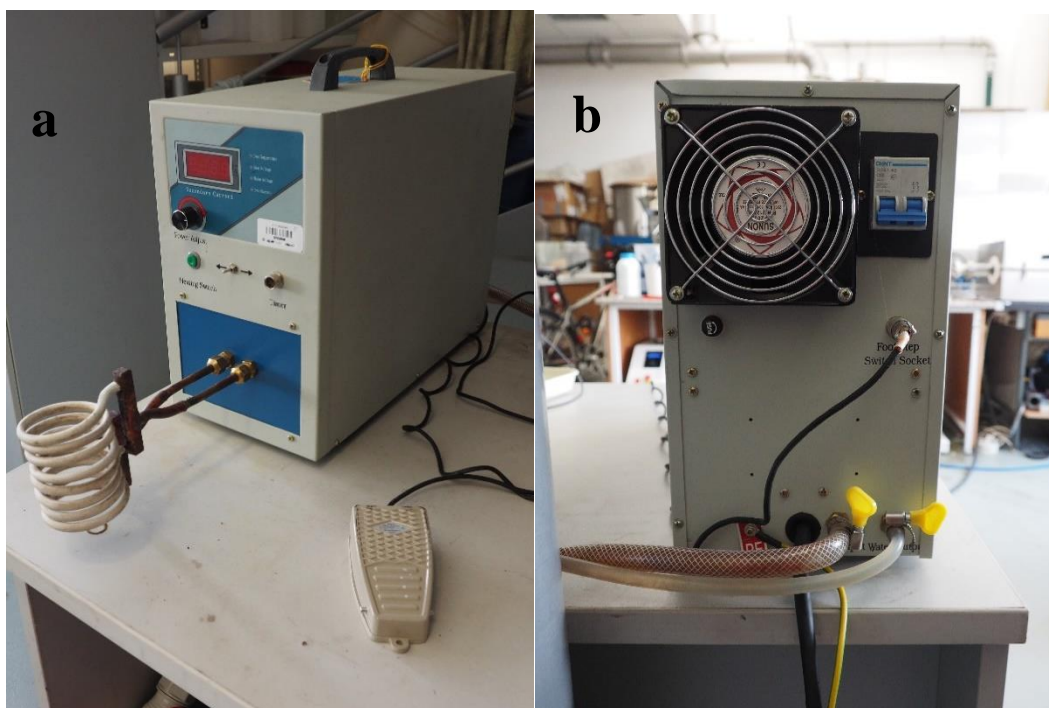
#### Mikročástice magnetitu

Mikročástice magnetitu FEPREN B630 jsou komerčním materiálem (pigment) od výrobce PRECHEZA Přerov.

## 2.2. Experimentální soustava

Pro experimenty bylo nutné zvolit takovou soustavu, která se sestává ze zdroje napětí a cívky v uspořádání, abychom dosahovali dostatečně velkých magnetických polí pro pozorování vlivu elektromagnetického pole na zkoumané částice. Bylo potřeba zajistit, aby cívkou procházel proud o frekvenci alespoň 50 kHz a napětí dosahovalo hodnot až 300 V.

Nejprve byla v laboratoři sestavena soustava, která však byla pro experimenty nevhodující (viz. Příloha 1). Pro následující experimenty byl proto zvolen komerční přístroj (obrázek 5a,b). Přístroj pro indukční ohřev CX-2015A (Chengdu Jinkezhí Electronic Co., Ltd) umožňuje upevnění libovolné cívky. Pro naše experimenty byly vyrobeny celkem 3 různé cívky (obrázek 6), které jsou tvořeny dutou měděnou trubicí, kterou proudí chladicí kapalina (voda). Na přístroji lze ladit výkon a tím měnit sekundární proud procházející cívkou. Fotografie s popisem vnitřních částí přístroje a schéma elektronických obvodů jsou k dispozici v přílohách (Příloha 2).



**Obrázek 5a,b** – Přístroj pro indukční ohřev CX-2015A (Chengdu Jinkezhí Electronic Co., Ltd), a – přední část s cívkou a ovládacím panelem, b – zadní část s připojením na chladicí okruh a k elektrické síti v dolní části, s připojením ke spínacímu pedálu ve střední části vpravo a se vzdušným chlazením a pojistkami v horní části.





**Obrázek 6** – Fotografie cívek pro indukční ohřev. Zleva cívka S, cívka M a cívka L

### **Chladicí systém**

Chlazení je potřebné nejen k chlazení cívky, kterou prochází velké sekundární proudy, ale také k chlazení některých vnitřních částí přístroje. Teplota chladicí vody musí být v rozmezí 5 - 45°C a vstupní tlak chladicí vody v rozsahu 0,1 - 0,15 MPa. Z důvodu neefektivnosti chlazení pomocí oběhového termostatu (JULABO, model 200F), bylo zvoleno chlazení přívodem kohoutkové vody, která má standardně teplotu okolo 10 °C a lze ladit rychlost průtoku.

### **2.3. Design experimentů**

Před samotným uskutečněním experimentů byla provedena charakterizace měřicí soustavy. Pomocí osciloskopu (Instek GDS-820S Digital Oscilloscope 150MHz) se měřila hodnota frekvence a velikost napětí procházející cívkou. Zároveň byla pomocí gaussmetru (Gauss/Teslameter, model 6010, TECTRA a.s.) změřena velikost magnetického pole ve středu cívky. Tato měření proběhla při nastavení 3 různých hodnot sekundárního proudu procházející cívkou (nejnižší – 310 A, střední – 450 A a nejvyšší – 610 A) a pro všechny 3 cívky (S, M a L).

Na základě naměřených hodnot a z důvodu možnosti vložení nízkého 250 ml odměrného válce do cívky jsme pro naše experimenty zvolili cívku střední (cívka M) a 3 různá nastavení přístroje (konkrétně hodnoty sekundárního proudu) 310, 450 a 610 A. Pro simulaci prostředí zvodnělého sedimentu byl vybrán těžký křemenný písek s velikostí frakce 0 - 4 mm (Pískovna Tovačov). Písek byl navíc dodatečně přesíván přes síto s otvory o velikosti 0,4 - 1 mm pro odstranění velkých částic písku.

Jednotlivé vzorky byly připraveny následovně:

Bylo odměřeno množství křemenného písku o objemu 200 ml a odváženo množství kovových částic tak, aby byla získána požadovaná koncentrace (např. 10 g částic pro dosažení koncentrace 50 g/l). Po důkladném promíchání směsi písku a částic (sedimentu), byla směs přesypána do nízkého odměrného válce o objemu 250 ml a následně zavodněna destilovanou vodou v objemu přibližně 80-100 ml. Válec byl

vložen do cívky a byla nastavena požadovaná hodnota sekundárního proudu na cívice (obrázek 7). Následující postup se lišil pro jednotlivé sady experimentů.



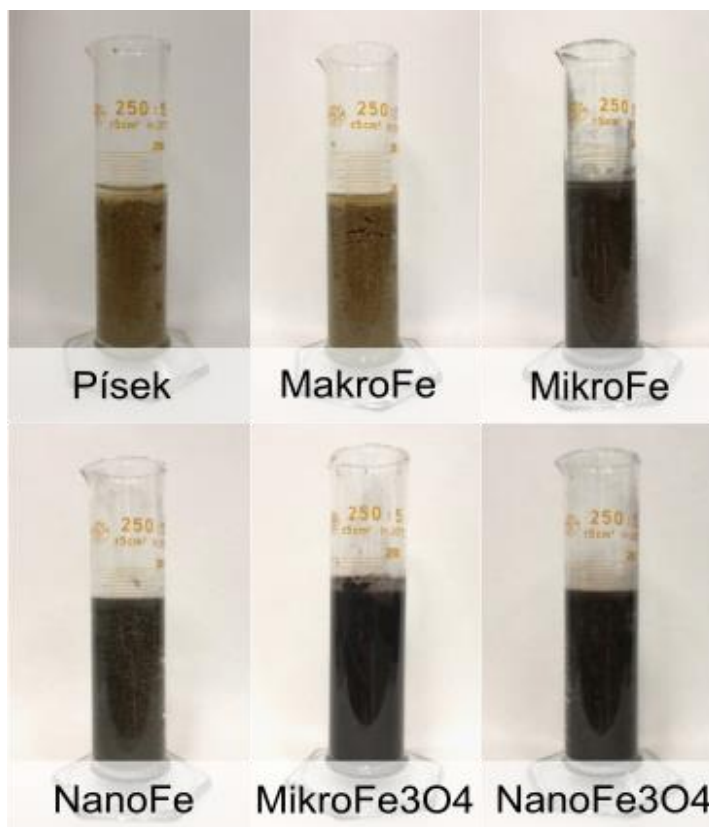
**Obrázek 7** – Přístroj pro indukční ohřev s cívkou  $M$  a odměrným válcem se sedimentem s částicemi mikro $Fe_3O_4$  v koncentraci 50 g/l.

### 2.3.1. Indukční experimenty bez kontaminace

Nejprve byly provedeny experimenty, které sloužily ke sledování teplotní změny sedimentu v závislosti na velikosti aplikovaného elektromagnetického pole a pro ověření správnosti chlazení (zda se chladicí voda v důsledku průchodu částmi přístroje a cívkou nezahřívá natolik, aby oběhem cívkou zahřívala i sediment v odměrném válci).

Tyto experimenty proběhly nejprve pouze se zavodněným pískem bez částic pro možnost následného porovnání účinku železných částic na ohřev sedimentu. Následovaly experimenty s celkem 5-ti druhy částic (nanočástice kovového železa, mikročástice kovového železa, makročástice kovového železa, nanočástice magnetitu a mikročástice magnetitu) vždy v koncentraci 50g/l. Každý experiment probíhal vždy 60 minut nebo dokud voda nedosáhla bodu varu – v tom případě bylo měření ukončeno. Odměrné válce s částicemi nachystané k měření lze vidět na obrázku 6.

Před začátkem měření byla vždy odečtena teplota v polovině výšky sedimentu v odměrném válci a teplota chladicí vody, která vycházela z přístroje, pomocí teploměru (Teploměr dvoukanálový C0321) s vpichovým termočlánkem typu K. Po začátku měření byl experiment vždy po 5-ti minutách pozastaven a byla opět odečtena teplota v sedimentu i chladicí vody. Tímto způsobem experiment probíhal celkem 60 minut.



**Obrázek 8** – Odměrný válec se zavodněným sedimentem obsahující jednotlivé druhy částic v koncentraci 50 g/l.

Následovaly experimenty pro ověření saturace ohřevu a vyloučení možné oxidace částic kovového železa a v průběhu experimentu. Pro dlouhodobější experimenty byly vybrány nanočástice a mikročástice kovového železa v koncentraci 50 g/l při nastavení 450 A po dobu 3 hodin (nebo po dosažení bodu varu vody v sedimentu). Na začátku experimentu a po jeho skončení byla změřena hodnota teploty v sedimentu, pH a ORP (oxidačně-redukční potenciál) a byly změřeny RTG difrakční záznamy magneticky separovaných nanočástic/mikročástic kovového železa po ukončení experimentu s ohřevem.

### 2.3.2. Indukční experimenty s kontaminací

Pro účely sledování redukční účinnosti částic ve zvoleném experimentálním systému a ověření, zda je metoda účinná i v procesu degradace perzistentních látek, které mohou kontaminovat různé typy vod, půd a kalů, se v dalších experimentech sledovaly změny fyzikálně-chemických parametrů (T, pH a ORP) a uskutečnily se i experimenty s vybraným kontaminantem.

#### Experimenty se změnou koncentrace částic

Pro sledování vlivu koncentrace kovových částic na odezvu částic na elektromagnetické pole, byly provedeny experimenty při různých koncentracích částic. Pro klesající koncentrace (25, 10 a 5 g/l) bylo zvoleno nejvyšší nastavení sekundárního proudu (610 A).

Po předchozích experimentech se všemi typy částic při zvolených hodnotách sekundárního proudu na cílce probíhaly následující experimenty již souvisle po dobu 60-ti minut nebo dokud teplota vody nedosáhla bodu varu. V dalších experimentech

byla měřena již jen teplota v odměrném válci před začátkem a po ukončení experimentu, a navíc bylo měřeno pH a ORP ve vodním sloupcem nad sedimentem.

### **Experimenty pro srovnání jednotlivých typů částic**

Pro srovnání jednotlivých typů částic byly provedeny experimenty s největší koncentrací částic (50 g/l) při třech různých nastavení sekundárního proudu (310, 450 a 610 A). Při těchto nastaveních byl proveden rovněž experiment bez částic (pouze zavodněný písek). Byla odečítána teplota, hodnota pH a ORP před a po každém experimentu.

### **Experimenty s modelovým kontaminantem**

Následovaly experimenty s kontaminantem. Jako kontaminant byla vybrána látka ze skupiny perfluoroktansulfonanů (PFOS = perfluorooctanesulfonic acid). V experimentech byla použita látka heptadecafluorooctanesulfonic acid potassium salt ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{K}$ ) (číslo CAS: 2795-39-3, Sigma-Aldrich) o molekulové hmotnosti 538,22.

Nejprve bylo potřeba připravit modelově kontaminovaný písek s koncentrací PFOS přibližně 1 ppm (1 ppm = 1 mg/l). Množství křemenného písku, který byl kontaminován, bylo 12 kg. Pro dosažení rovnoměrné kontaminace celého množství písku, byl připraven roztok PFOS: navážením 11,8 mg látky, rozmíchané v 1000 ml acetonu, jsme získali roztok o koncentraci 11,8 ppm. Písek byl následně po malých částech navlhčen vždy částí roztoku tak, aby byl všechn písek co nejvíce rovnoměrně kontaminován. Navlhčený písek byl pak rozprostřen na plastový táč vyložený hliníkovou fólií a rovnoměrně promícháván. Poté byl ponechán přes noc v digestoři, aby došlo k úplnému odpaření acetonu. Tímto postupem bylo nakontaminováno celých 12 kg písku.

Pro experimenty s kontaminantem byla zvolena hodnota koncentrace částic v sedimentu 50 g/l a proto bylo vždy naváženo 10 g částic, které byly rovnoměrně vmíchány do kontaminovaného písku. Písek byl odměřován na množství o objemu 200 ml, což odpovídalo přibližně 300 g písku. Z důvodu možné sorpce kontaminantu na sklo a jeho toxicity probíhala veškerá manipulace s kontaminovaným pískem v digestoři za použití plastových či kovových nádob a nástrojů. Směs částic a písku (sediment) byla následně přesypána do nízkého odměrného válce o objemu 250 ml a zalita 100 ml destilované vody. Nad zavodněným sedimentem se tímto vytvořil přibližně 2 cm vysoký vodní sloupec.

Před zahájením experimentu byla nejprve pomocí termočlánku změřena teplota v přibližně polovině výšky sedimentu v odměrném válci a z vody nad sedimentem bylo pomocí multimetru a elektrod změřeno pH a ORP (Multi 3630 IDS, WTW). Odměrný válec byl poté vložen do cívky přístroje pro indukční ohřev, na kterém byl nastavený nejvyšší výkon (odpovídající sekundárnímu proudu na cívce o velikosti 610 A). Doba trvání experimentu byla 60 minut nebo byl experiment ukončen dříve z důvodu dosáhnutí bodu varu vody. Na konci experimentu byla rovněž změřena teplota, hodnota pH a ORP.

Z důvodu časové náročnosti přípravy vzorků, doby experimentu a možné nehomogenní koncentrace kontaminantu v kontaminovaném písku, proběhly veškeré experimenty alespoň ve dvojnásobném provedení. S každým experimentem probíhajícím v přístroji pro indukční ohřev souběžně probíhal i experiment se stejnými částicemi bez působení magnetického pole pro porovnání účinku magnetického pole

na odbourávání kontaminantu ze sedimentu. Rovněž proběhly srovnávací experimenty bez částic v kontaminovaném písku bez a s působením magnetického pole.

Celá série experimentů s kontaminací proběhla během dvou dnů a v každém dni byl před sérií experimentů proveden srovnávací experiment. Proto jsou srovnávací experimenty 2 (X a Y), resp. 4.

Po experimentech byly vzorky připravovány na analýzu kapalinovým chromatografem, pomocí kterého lze určit koncentraci kontaminantu ve vzorku. Vzorky bylo potřeba nejprve vysušit, k čemuž byly použity keramické misky vyložené hliníkovou fólií, kde byl sediment rovnoměrně rozložen a 2 dny ponechán v digestoři. Po vysušení byla ze vzorků odebrána čtvrtina sedimentu (o objemu přibližně 50 ml) pro analýzu pomocí kapalinového chromatografu.

Pro přehlednost vykonaných experimentů je v následujících třech tabulkách výčet jednotlivých experimentů a jejich nastavení.

**Tabulka 2 – Přehled experimentů s krokovým měřením teploty po 5ti minutách.**

Použité částice	Nastavení přístroje pro indukční ohřev	Koncentrace částic [g/l]	Doba experimentu [min]
-	310 A	-	60
	450 A		
	610 A		
NanoFe	310 A	50	60
	450 A		60
	610 A		60
MikroFe	310 A	50	60
	450 A		60
	610 A		25
MakroFe	310 A	50	60
	450 A		60
	610 A		15
NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	310 A	50	60
	450 A		60
	610 A		30
MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	310 A	50	60
	450 A		15
	610 A		5

**Tabulka 3 – Přehled experimentů s různým nastavením hodnot sekundárního proudu a koncentrace částic.**

Použité částice	Nastavení přístroje pro indukční ohřev	Koncentrace částic [g/l]	Doba experimentu [min]
-	310 A	-	60
	450 A		
	610 A		
NanoFe	310 A	50	60
	450 A	50	60
		50	180*
	610 A	50	60
		25	60
		10	60
		5	60
MikroFe	310 A	50	60
	450 A	50	60
		50	75*
	610 A	50	40
		25	60
		10	60
		5	60
MakroFe	310 A	50	60
	450 A	50	60
	610 A	50	20
		25	60
		10	60
		5	60
NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	310 A	50	60
	450 A	50	60
	610 A	50	31
		25	60
		10	60
		5	60
MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	310 A	50	60
	450 A	50	14
	610 A	50	4
		25	10
		10	30
		5	60

\* - pro tyto experimenty byly změřeny RTG difrakční záznamy magneticky separovaných částic před zahájením a po ukončení experimentu.

**Tabulka 4 – Přehled experimentů s kontaminantem.**

Použité částice	Označení experimentu*	Nastavení přístroje pro indukční ohřev	Doba experimentu [min]
-	X1+	610 A	60
	X2+		
	Y1+		
	Y2+		
NanoFe	A1+	610 A	60
	A2+	-	60
	A1-		
	A2-		
NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	S1+	610 A	60
	S2+	-	60
	S1-		
	S2-		
MikroFe	B1+	610 A	36
	B2+	-	31
	B1-		36
	B2-	31	
MakroFe	C1+	610 A	20
	C2+	-	20
	C1-		
	C2-		
NanoFe <sub>3O4</sub>	D1+	610 A	30
	D2+	-	30
	D1-		
	D2-		
MikroFe <sub>3O4</sub>	E1+	610 A	5
	E2+	-	5
	E1-		
	E2-		

+, -: s aplikací/bez aplikace elektromagnetického pole  
1, 2: experimenty běžící souběžně

## 2.4. Princip výpočtu výkonu použitých částic

Pro ověření experimentálních výsledků byly pomocí magnetometru VSM změřeny hysterezní smyčky všech použitých částic a na základě změřených dat vypočteny ztrátové výkony částic.

Plocha pod hysterezní smyčkou se vypočítá integrací křivky hysterezní smyčky, a to ze vztahu

$$M = M_0 \int_{x_1}^{x_2} \left( \operatorname{cotgh}(bx) - \frac{1}{bx} \right) dx = \int_{x_1}^{x_2} L(x) dx, \quad (3)$$

kde  $L(x)$  je Langevinova funkce.

Proložení hysterezní smyčky Langevinovou funkcí lze například pomocí programu OriginLab vypočítat konstanty  $M_0$ ,  $b$  a  $c$ . Dosazením konstant do vztahu

$$|\Delta A| = A_2 - A_1 = \frac{M_0}{b} \left[ \ln \frac{\sinh[b(x+c)]}{b(x+c)} \right]_{x_1}^{x_2} - \frac{M_0}{b} \left[ \ln \frac{\sinh[b(x-c)]}{b(x-c)} \right]_{x_1}^{x_2} \quad (4)$$

je dostaneme plochu hysterezní smyčky, která odpovídá ztrátovému výkonu.

Pro vztažení ztrátového výkonu na konkrétní typ částic je potřeba znát objem částic a frekvenci elektromagnetického pole. Pokud je známa hodnota hustoty a hmotnosti částic a frekvence aplikovaného pole, lze jednotky  $\text{emu/g}\cdot\text{Oe}$  převést na jednotky  $\text{W/kg}$ .



## 2.5. Použité analytické metody

Jednotlivé částice použité v experimentech byly charakterizovány pomocí skenovací nebo transmisní elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakce, Mössbauerovy spektroskopie a supravodivého kvantového interferenčního magnetometru. Vzorky s kontaminantem prošly na pracovišti v Mikrobiologického ústavu Akademie věd ČR v Praze zrychlenou extrakcí rozpouštědlem a následně charakterizací pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostním spektrometrem. Metodika a příprava vzorků jednotlivých metod je popsána níže.

### 2.5.1. Skenovací a transmisní elektronová mikroskopie (SEM, TEM) a optická mikroskopie (OM)

Snímky povrchu vzorků mikročástic kovového železa (MikroFe) a mikročástic magnetitu (MikroFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) byly pořízeny pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SU 6600 (Hitachi). Zařízení umožňuje snímat vzorky s rozlišením až 1,3 nm. Ze získaných informací lze určit topologii povrchu a využitím EDS (Energiově-disperzní spektroskopie) a WDS (Vlnově-disperzní spektroskopie) i prvkové složení. Urychlovací napětí přístroje je 0,5 – 30 kV umožňující tak zvětšení 60 – 600 000 násobné.

Urychlovací napětí pro vytvoření snímku MikroFe bylo 5 kV a pro MikroFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2 kV. Vzorky pro SEM jsou připraveny deponováním částic na kolečko z hliníku, na kterém je nalepena oboustranná uhlíková lepicí páska. Pro vytvoření snímků nanočástic kovového železa (NanoFe) a nanočástic magnetitu (NanoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) byl použit transmisní elektronový mikroskop JEM-2100 (JEOL). Maximální rozlišení mikroskopu je 0,19 nm. Urychlovací napětí dosahuje hodnot od 80 do 200 kV umožňující zvětšení v rozsahu 1000 až 800 000 násobné. Vzorky jsou připraveny nakápnutím suspenze nanočástic na podložní síťku s již napařenou uhlíkovou fólií. [47, 48]

Pro vytvoření snímků makročásteček kovového železa byl použit digitální optický mikroskop VHX-S550E (Keyence Corporation).

### 2.5.2. Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Fázová analýza vzorků byla provedena na práškovém difraktometru X'Pert PRO MPD (Malvern Panalytical) za standardních podmínek při pokojové teplotě. Difraktometr pracuje v Bragg-Brentanově parafokusující geometrii a je vybaven CoK<sub>α</sub> rentgenkou s vlnovou délkou  $\lambda = 1,79031 \text{ \AA}$ , automatickými divergenčními a na sekundární straně protirozptylovými clonami ve fixním módu. Pro ověření pozic a intenzity difrakčních čar a stanovení přístrojového rozšíření čar byly použity komerčně dostupné standardy SRM640 (Si) a SRM660 (LaB<sub>6</sub>) z NIST (National Institute of Standards and Technology).

Kvalitativní analýzou záznamu, kdy probíhá srovnání naměřených dat s databází difrakčních záznamů, byly identifikovány krystalické fáze ve studovaných vzorcích. Následné využití Rietveldovy analýzy umožnilo provést kvantitativní fázovou a strukturní analýzu a určit střední velikost koherentních domén. Pro vyhodnocení byl použit software HighScore Plus s databázemi PDF-4+ a ICSD.

Pro měření bylo potřeba práškový vzorek rovnoměrně rozprostřít na bezdifrakční křemíkovou destičku a následně zarovnat jeho povrch do roviny držáku využitím např. skleněné destičky. [49]

### 2.5.3. Mössbauerova spektroskopie (MS)

Vzorky byly měřeny při pokojové teplotě pomocí Mössbauerova spektrometru (MS2007) v režimu konstantního zrychlení s rychlostí 10 mm/s vybaveného zářičem  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  s aktivitou 50mCi. Hodnoty izomerního posunu jsou srovnávány s hodnotami pro fólii z kovového železa změřené při pokojové teplotě. K fitování naměřených dat byl použit program Confit 2000. Přípravou vzorku se rozumí vytvoření tenké souvislé vrstvy vzorku v parafilmu a vložení do držáku spektrometru. [50, 51]

### 2.5.4. Systém pro měření fyzikálních vlastností (PPMS)

Magnetické vlastnosti vzorků byly změřeny pomocí systému pro měření fyzikálních vlastností (PPMS Dynacool System, Quantum Design) s využitím magnetometru s vibrujícím vzorkem (VSM). Experimentální data byla korigována na diamagnetismus a na signál držáku vzorku. Hysterezní smyčky vzorků byly změřeny při teplotě 300 K a 400 K za působení magnetického pole o magnetické indukci v rozmezí -5 až 5 T. [35]

### 2.5.5. Zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE nebo PLE)

Analýza koncentrace modelového kontaminantu PFOS ve vzorcích byla provedena na Mikrobiologickém ústavu Akademie věd ČR v Praze. Nejprve bylo potřeba provést extrakci ze sedimentu do kapalného vzorku vhodného pro analýzu kapalinovým chromatografem. Pro extrakci byl použit přístroj Dionex ASE 200 využívající metodu s methanolem (PLE), která je popsána v článku [52]. Zrychlená extrakce rozpouštědlem probíhala využitím metody, která vychází z článku [40]. Parametry použité metody jsou vypsány v tabulce 5.

*Tabulka 5 - Parametry nastavení přístroje pro zrychlenou extrakci rozpouštědlem.*

Rozpouštědlo	MeOH
Předehřev [min]	5
Ohřev [min]	6
Neměnný stav [min]	7
Výplach [vol]	100 %
Čištění [sek]	60
Počet cyklů	3
Tlak [psi]	1500
Teplota [°C]	110

Pro ověření správného modelového kontaminování písku o požadované koncentraci kontaminantu 1 ppm byly extrahovány 3 vzorky kontaminovaného písku. Vzorky byly analyzovány ve 2 dnech v odstupu jednoho týdne, a proto byl odebrán vzorek písku i po týdnu z dvou různých míst nádoby s pískem a z každého vzorku byly extrahovány rovněž 3 vzorky.

### 2.5.6. Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (LC-MS)

Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem s metodou MRM (Multiple Reaction Monitoring) s dvojitým kvadrupólem. Použité přístroje jsou značky Shimadzu Nexera x2 (LC) a Sciex 4500 qTrap (MS) s kolonou Xselect CSH. Pro kapalinovou chromatografii byla využita metoda gradientové eluce. Mobilní fázi byl methanol a extrakt byl naředěn na čtvrtinovou koncentraci do 2 ml vialek.

### 3. Výsledky a diskuze

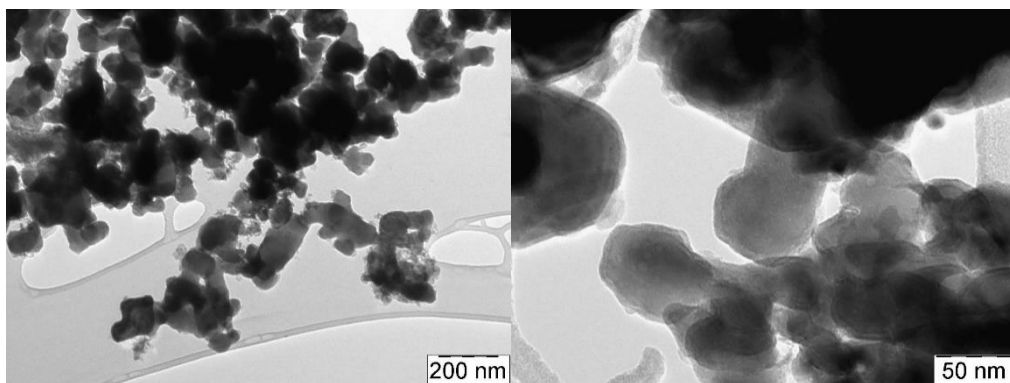
#### 3.1. Charakterizace použitých částic

V následující kapitole bude popsána charakterizace kovových částic a nano/mikročásteček magnetitu použitých v experimentech.

##### Velikost částic a jejich morfologie

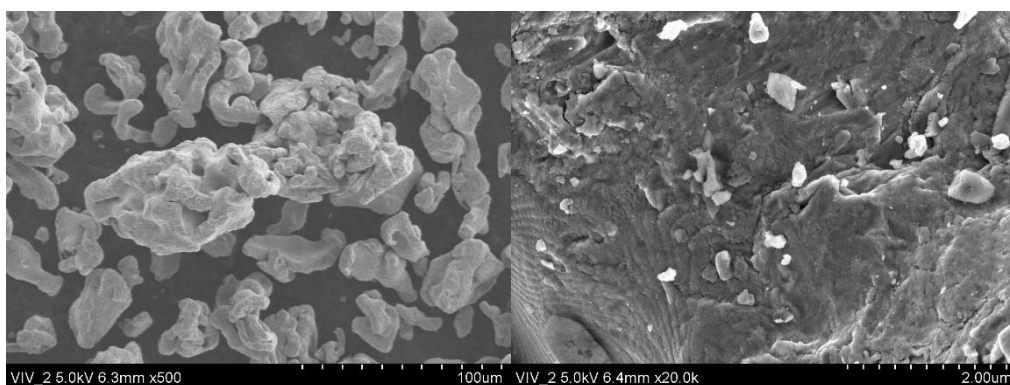
Pro vytvoření snímků byla využita transmisní nebo skenovací elektronová mikroskopie a optická mikroskopie dle očekávané velikosti částic.

Ze snímků nanočástic kovového železa (obrázek 9a, b) je patrné, že se jedná o nepravidelné oválné částice s širší velikostní distribucí s průměrnou velikostí přibližně 50 nm. Lze vidět i jejich povrchovou oxidickou vrstvu. Na těchto nanočásticích byla na pracovišti RCPTM změřena jejich specifická plocha povrchu: 12,6 m<sup>2</sup>/g.



**Obrázek 9a, b** – TEM snímky nanočástic kovového železa (data převzata z archivu RCPTM).

Snímky mikročástic kovového železa lze vidět na obrázcích 10a, b. Mikročástice mají podlouhlý nepravidelný tvar s průměrnou velikostí přibližně 50 μm. Z obrázku 2b je zřetelný zdrsňený povrch částic.



**Obrázek 10a, b** – SEM snímky mikročástic kovového železa (data naměřena v rámci této práce).

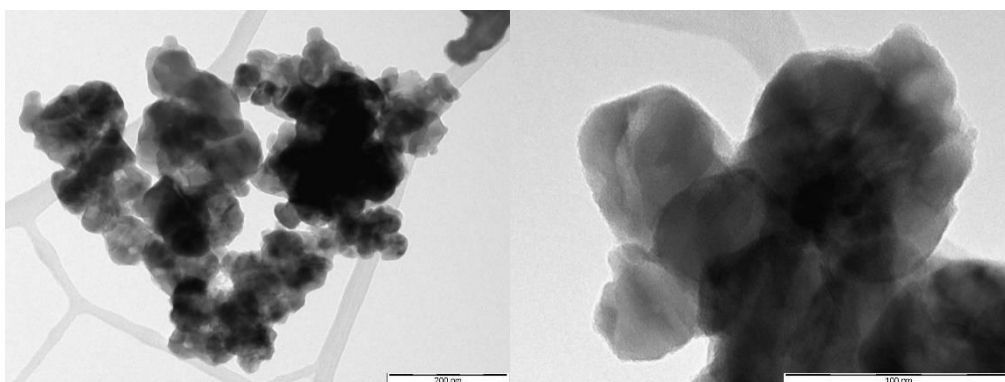
Charakter makročásteček kovového železa neumožňoval charakterizaci pomocí elektronové mikroskopie, a proto byly vytvořeny snímky pomocí optického mikroskopu (obrázek 11a, b). Částice mají převážně kulovitý tvar s velikostí přibližně 2-3 mm. Některé částice mají podlouhlý tvar převážně v důsledku spojení více částic.

V článku [45] změřili specifickou plochu povrchu MakroFe  $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , porozitu  $0,4$  a hodnotu sypané hustoty  $4,5 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ .



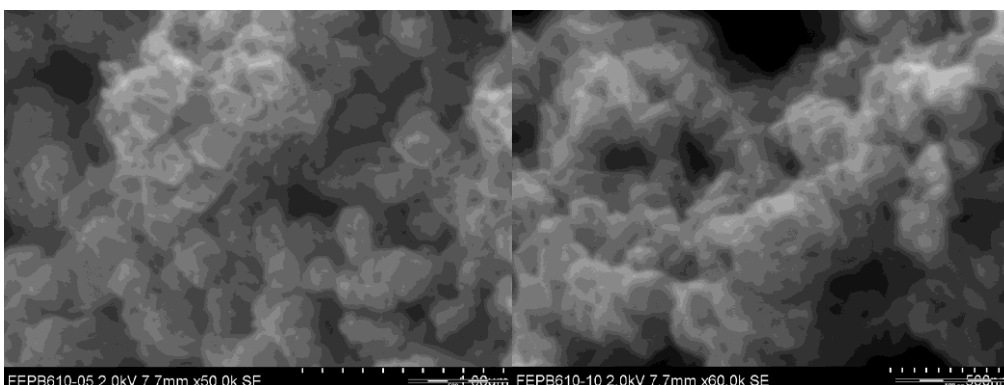
**Obrázek 11a, b** – OM snímky makročásteček kovového železa (data naměřena v rámci této práce).

Na snímcích nanočástic magnetitu (obrázek 12a, b) pořízených pomocí TEM lze rozpoznat jejich nepravidelný kulovitý tvar a průměrnou velikost přibližně  $40 \text{ nm}$ . Nanočástice tvoří větší shluky o velikosti až  $200 \text{ nm}$ . Specifická plocha povrchu nanočástic byla změřena na pracovišti RCPTM:  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ .



**Obrázek 12a, b** – TEM snímky nanočástic magnetitu (data převzata z archivu RCPTM).

Morfologie mikročástic magnetitu je patrná ze snímků pořízených pomocí SEM (obrázek 13a, b). Jejich průměrná velikost je přibližně  $200 \text{ nm}$  s téměř kulovitým tvarem. Částice vytvářejí větší shluky. Doplňková charakterizace částic MikroFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> je k dispozici v produktovém listě [46].

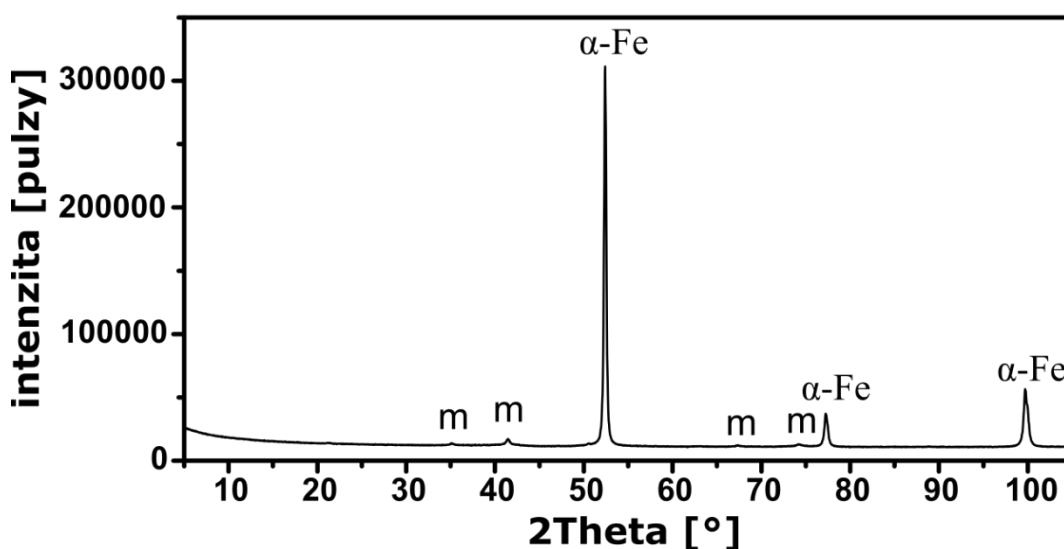


**Obrázek 13a, b** – SEM snímky mikročástic magnetitu (data převzata z archivu RCPTM).

### Fázová analýza na základě rentgenové práškové difrakce

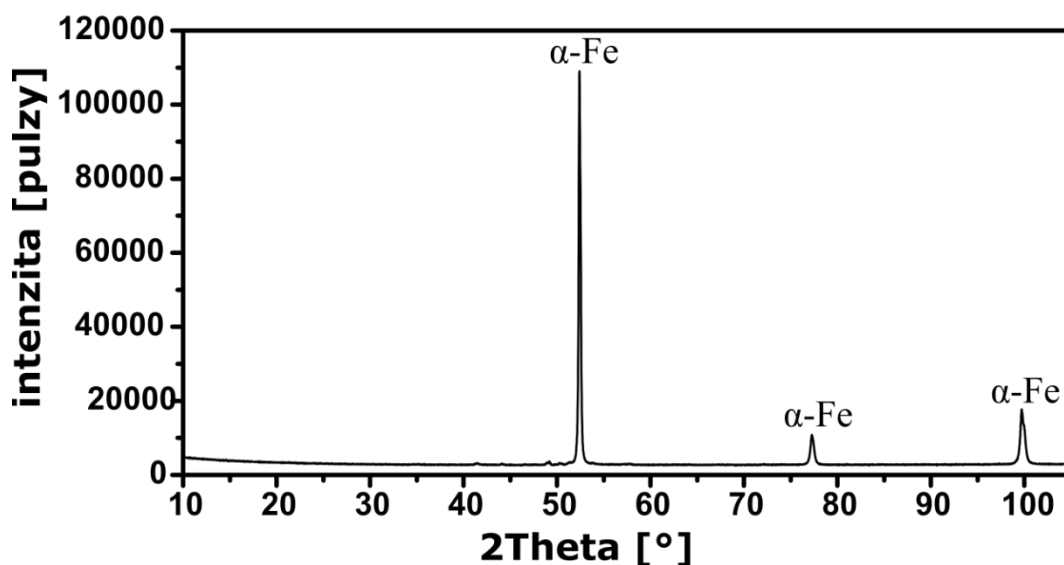
Difrakční záznamy vzniklé měřením vzorků pomocí rentgenové práškové difrakce byly použity pro ověření fázové čistoty a jsou graficky znázorněny na obrázcích 14-17.

V difrakčním záznamu nanočástic kovového železa (obrázek 14) bylo v majoritním množství identifikováno železo v nulamocném stavu ( $\alpha$ -Fe) s několikaprocentní příměsí magnetitu (3 %). Tato příměs představuje nezredukovaný zbytek prekurzoru [53].



*Obrázek 14 – Difrakční záznam nanočástic železa (NF STAR) (data pro vytvoření grafu převzata z archivu RCPTM).*

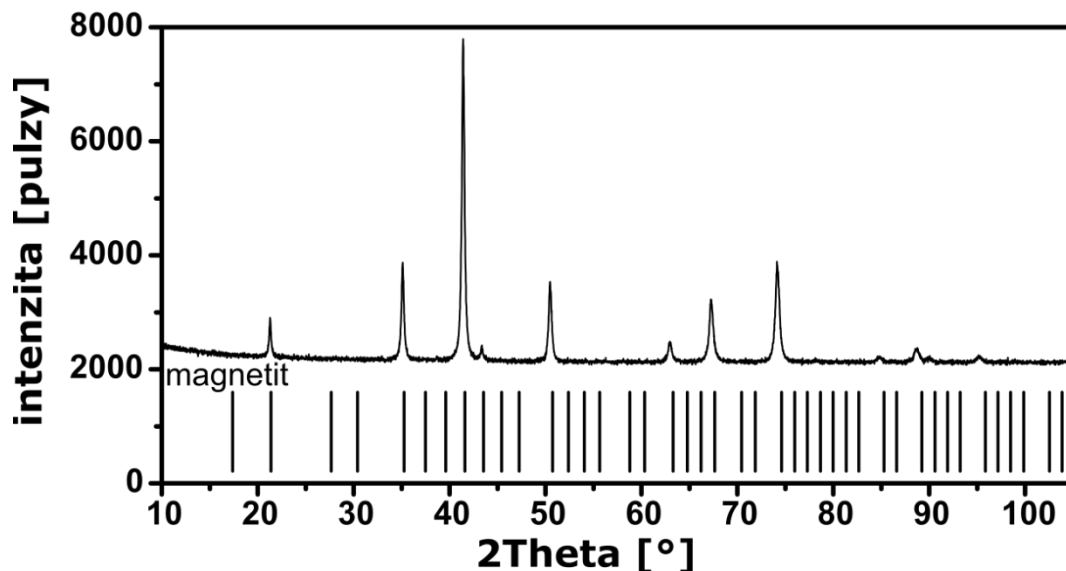
Difrakční záznam mikročástic kovového železa (obrázek 15) se vyznačuje obdobnými charakteristikami jako difrakční záznam nanočástic kovového železa. I v případě mikročástic se kromě  $\text{Fe}^0$  ve většinovém množství vyskytuje několikaprocentní zastoupení magnetitu.



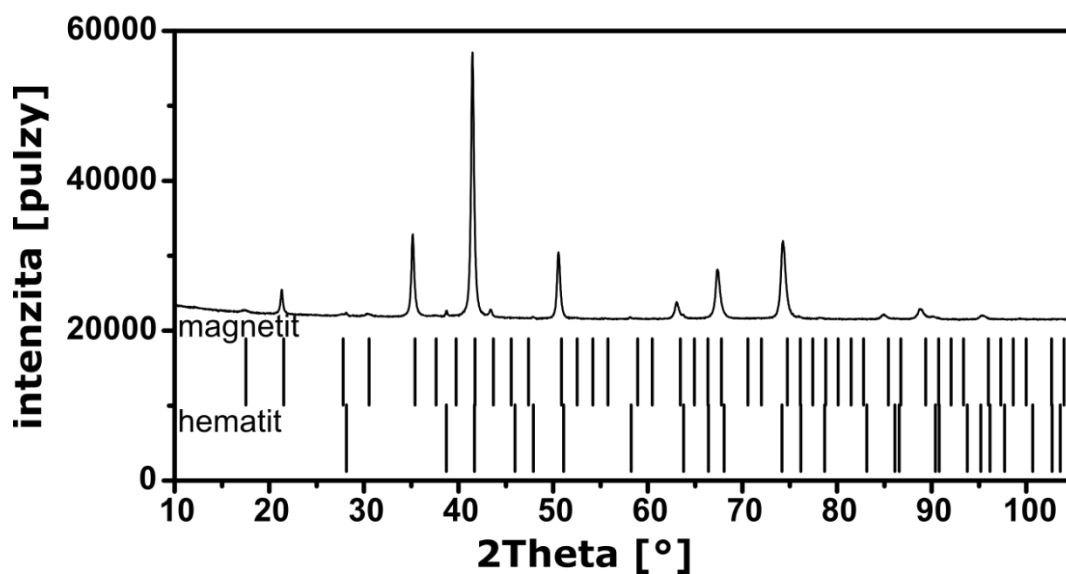
*Obrázek 15 – Difrakční záznam mikročástic železa (C100.29) (data pro vytvoření grafu převzata z archivu RCPTM).*

Difrakční záznam makročásteček kovového železa nebyl vzhledem k charakteru vzorku změřen.

V difrakčních záznamech nanočástic magnetitu (obrázek 16) a mikročástic magnetitu (obrázek 17) se jedná převážně o mírně nestechiometrický magnetit a v případě mikročástic magnetitu i s velmi malým množstvím hematitu.



*Obrázek 16 – Difrakční záznam nanočástic magnetitu (LAC 41) (data pro vytvoření grafu převzata z archivu RCPTM).*

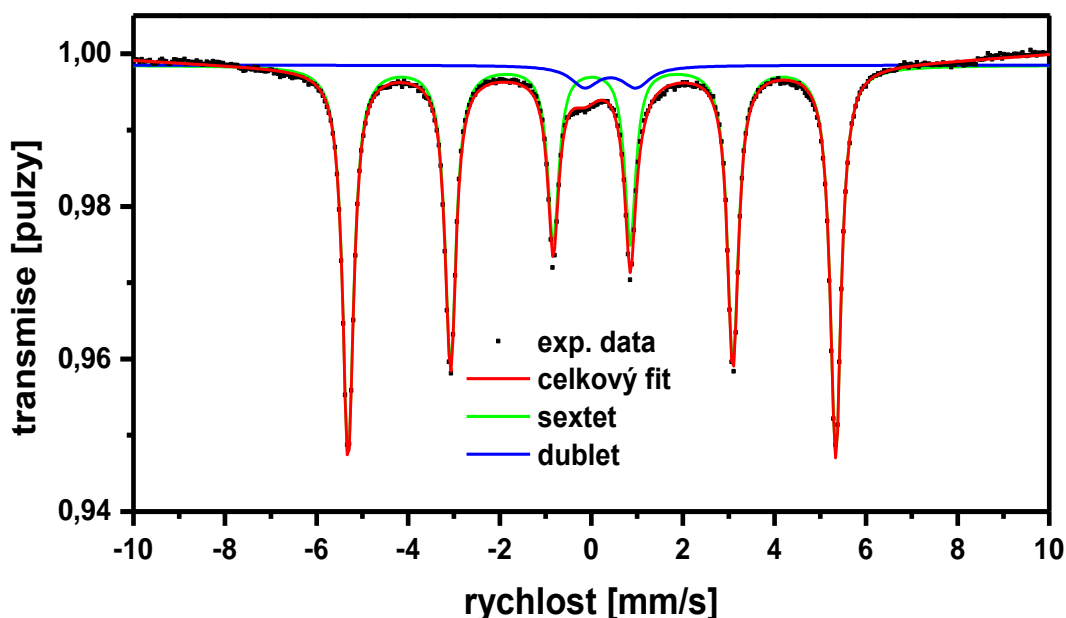


*Obrázek 17 – Difrakční záznam mikročástic magnetitu (FEPREN B630) (data naměřena v rámci této práce).*

### Mössbauerova spektroskopie

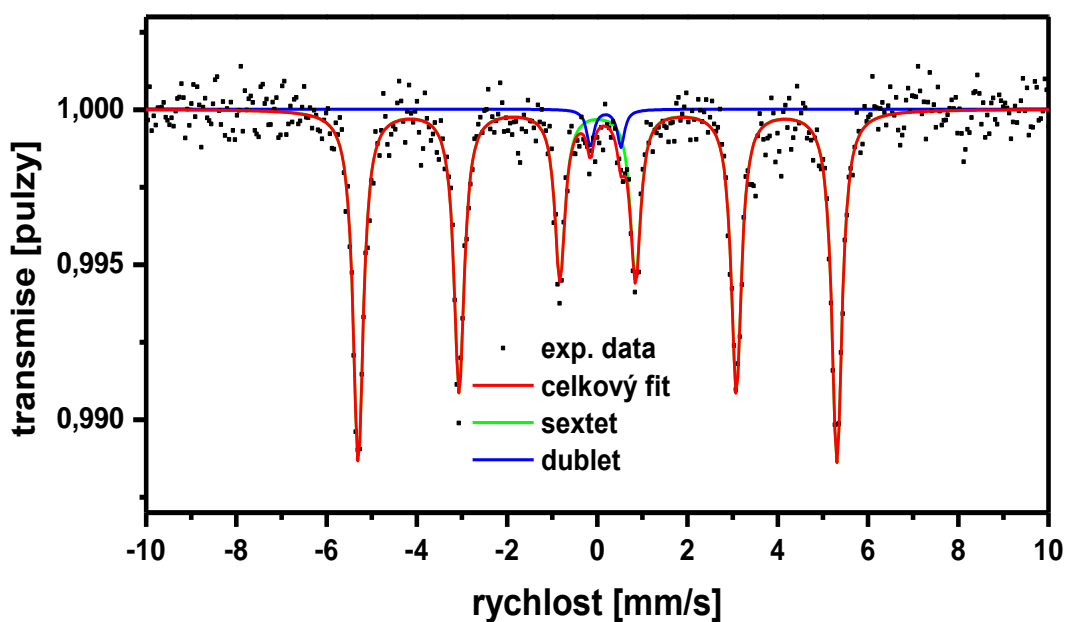
Mössbauerovská spektra jednotlivých typů částic jsou zobrazena na obrázcích 18-21 a hyperjemné parametry těchto spekter jsou uvedeny v tabulce 6.

V Mössbauerovském spektru nanočástic kovového železa (obrázek 18) dominuje kovové železo ( $\text{Fe}^0$ ), které je zastoupeno sextetem s hyperjemnými parametry typickými pro  $\alpha\text{-Fe}$  (viz. tabulka 6). Dublet značí přítomnost malého množství (6 %) blíže neidentifikovatelného  $\text{Fe}^{2+}$ .



Obrázek 18 – Mössbauerovo spektrum nanočástic kovového železa (NF STAR).

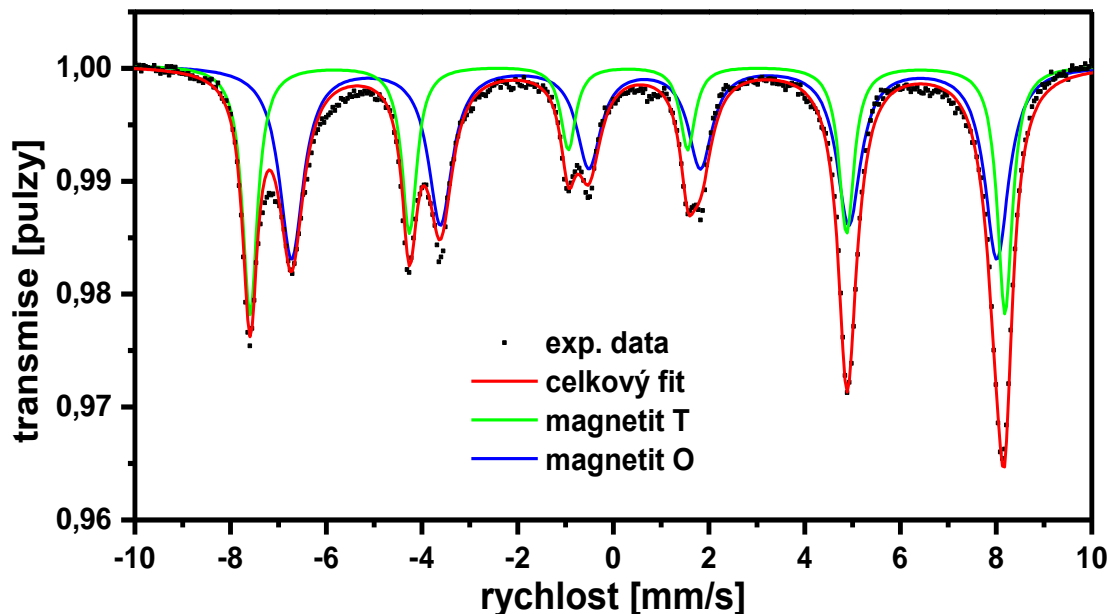
Pro mikročástice kovového železa je dominantní složkou Mössbauerova spektra (obrázek 19) sextet s hyperjemnými parametry typickými pro kovové železo ( $\text{Fe}^0$ ) stejně jako v případě nanočástic kovového železa. Dublet v tomto spektru odpovídá přítomnosti malého množství  $\text{Fe}^{3+}$  (3 %).



Obrázek 19 – Mössbauerovo spektrum mikročástic železa (C100.29).

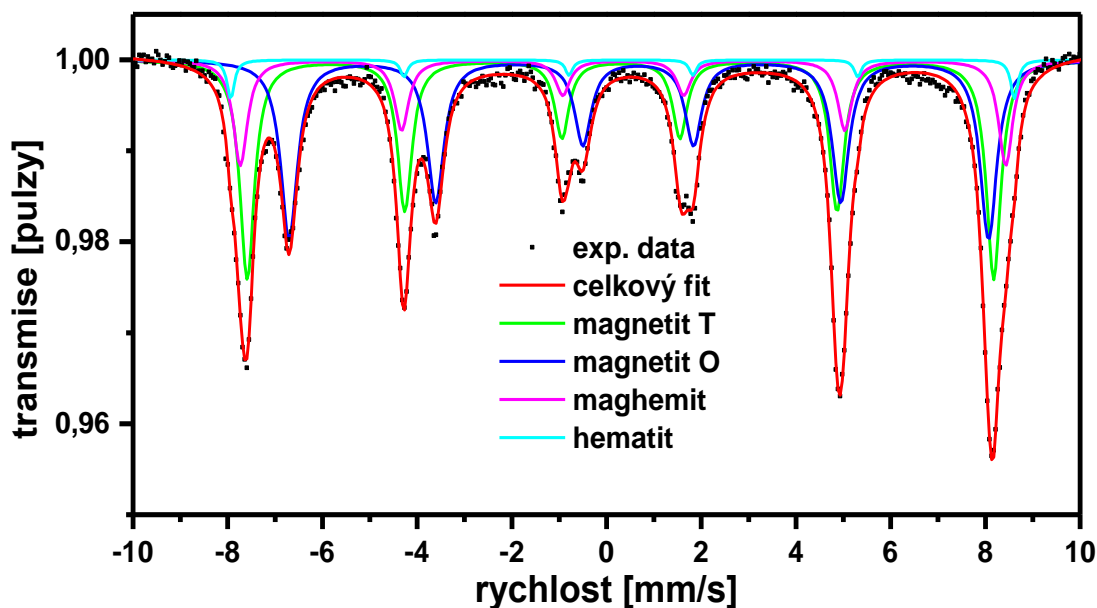
Naměřené Mössbauerovo spektrum makročásteček kovového železa mělo velmi nízkou kvalitu vzhledem k charakteru vzorku, a proto není v této práci uvedeno.

Mössbauerovské spektrum nanočástic magnetitu (obrázek 20) obsahuje dvě subspektra – dva sextety. Každý ze sextetů je charakteristický pro magnetit, z toho jeden pro tetraedrické (41 %) a druhý pro oktaedrické (59 %) pozice dvojmocných a trojmocných kationtů Fe.



**Obrázek 20** – Mössbauerovo spektrum nanočástic magnetitu (LAC 41).

V Mössbauerově spektru mikročástic magnetitu (obrázek 21) se nachází čtyři subspektra (sextety). Stejně jako v případě nanočástic magnetitu, jsou dominantními subspektry dva sextety odpovídající magnetitu s kationty Fe umístěnými v tetraedrických (39 %) a v oktaedrických (40 %) pozicích. Další sextet zastupuje maghemit (18 %), který v tomto případě značí povrchový jev, kterým je oxidace magnetitu na maghemit. V minoritním zastoupení (3 %) je sextet charakteristický pro hematit. Výskyt malého množství hematitu je v souladu s provedenou RTG fázovou analýzou (obrázek 15).



**Obrázek 21** – Mössbauerovo spektrum mikročástic magnetitu (FEPREN B630).



**Tabulka 6** – Tabulka hyperjemných parametrů mössbauerovských spekter jednotlivých vzorků částic naměřených při pokojové teplotě.

Vzorek	Subspektrum	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q/\varepsilon_Q$ [mm/s]	$B_{hf}$ [T]	Šířka čáry [mm/s]	RA [%]	Přiřazení
NanoFe	sextet	0,01	0	33,1	0,29	94	Fe <sup>0</sup>
	dublet	0,4	1,1	-	0,73	6	Fe <sup>2+</sup>
MikroFe	sextet	0,01	0	33	0,28	97	Fe <sup>0</sup>
	dublet	0,18	0,68	-	0,19	3	Fe <sup>3+</sup>
NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	sextet	0,30	-0,01	49	0,38	41	magnetit T
	sextet	0,65	-0,01	45,8	0,61	59	magnetit O
MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	sextet	0,3	-0,01	49	0,37	39	magnetit T
	sextet	0,67	0,01	45,9	0,43	40	magnetit O
	sextet	0,35	0	50,2	0,36	18	maghemit
	sextet	0,43	-0,18	51,4	0,19	3	hematit

( $\delta$  – izomerní posun,  $\Delta E_Q$  - kvadrupólové štěpení (pro dublet),  $\varepsilon_Q$  – kvadrupólový posun (pro sextet),  $B_{hf}$  - hyperjemné magnetické pole, RA - relativní zastoupení plochy spekter)

### 3.2. Výpočty výkonu použitých částic

Pro výpočty výkonu kovových částic použitých v experimentech v aplikovaném elektromagnetickém poli byly změřeny hysterezní smyčky částic. Hysterezní smyčky všech typů použitých částic měřených při 300 a 400 K jsou prezentovány na obrázcích 22-26.

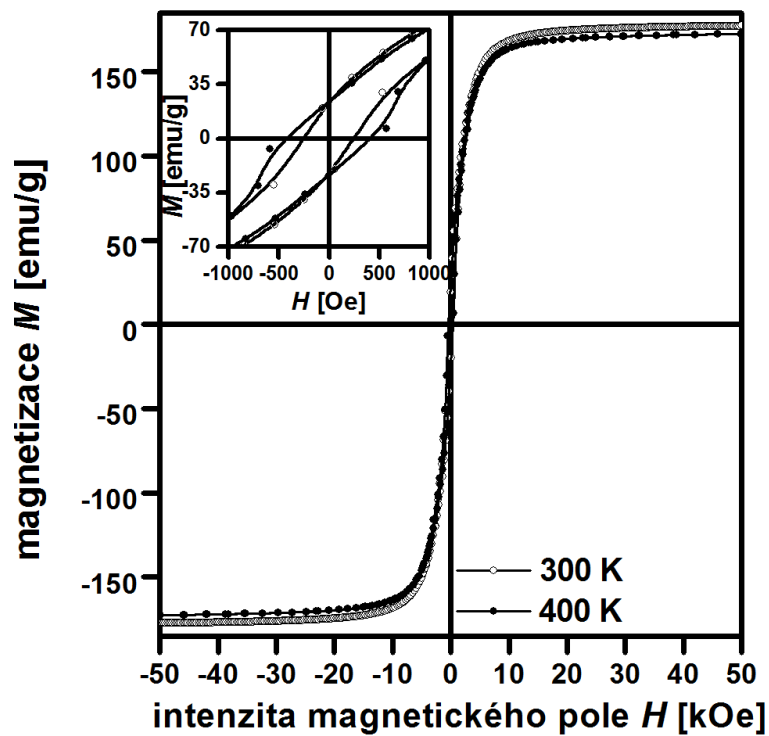
Naměřené hodnoty saturační magnetizace ( $M_S$ ), remanentní magnetizace ( $M_R$ ) a koercitivity ( $H_C$ ) byly odečteny z grafů naměřených hysterezních smyček (obrázek 22-26) jednotlivých typů použitých částic a vypsány v tabulce 7 (viz. obrázek 4). Srovnáním těchto hodnot mezi smyčkami naměřenými při teplotě 300 a 400 K lze konstatovat, že hodnota saturační magnetizace a koercitivity při teplotě 400 K byla nižší než při 300 K. U remanentní magnetizace se hodnoty lišily pro jednotlivé částice a nelze stanovit jistý trend změny magnetizace s teplotou.

Porovnáním hodnot saturační magnetizace lze říci, že nejvyšších hodnot dosahovaly mikročástice kovového železa (214,09 emu/g). Mikročástice kovového železa měly rovněž nejnižší hodnotu koercitivity a nízkou remanentní magnetizaci. Nanočástice kovového železa měly ze všech částic nejvyšší hodnotu koercitivity (0,4 kOe) a remanentní magnetizace (22 emu/g) a vysokou hodnotu saturační magnetizace (177,43 emu/g). Společně s mikročásticemi kovového železa vykazovaly makročástice kovového železa nejnižší hodnoty remanentní magnetizace. Hodnota saturační magnetizace pro tyto částice byla 138 emu/g a koercitivita 0,04 kOe. Hodnota saturační magnetizace pro nanočástice a mikročástice magnetitu byla téměř srovnatelná (81,71 emu/g pro NanoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 74,08 emu/g pro MikroFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). V případě nanočástic magnetitu se hodnoty remanentní magnetizace v kladné a záporné oblasti lišily, kdežto pro mikročástice magnetitu nikoliv. Stejný jev lze pozorovat pro hodnoty koercitivity.

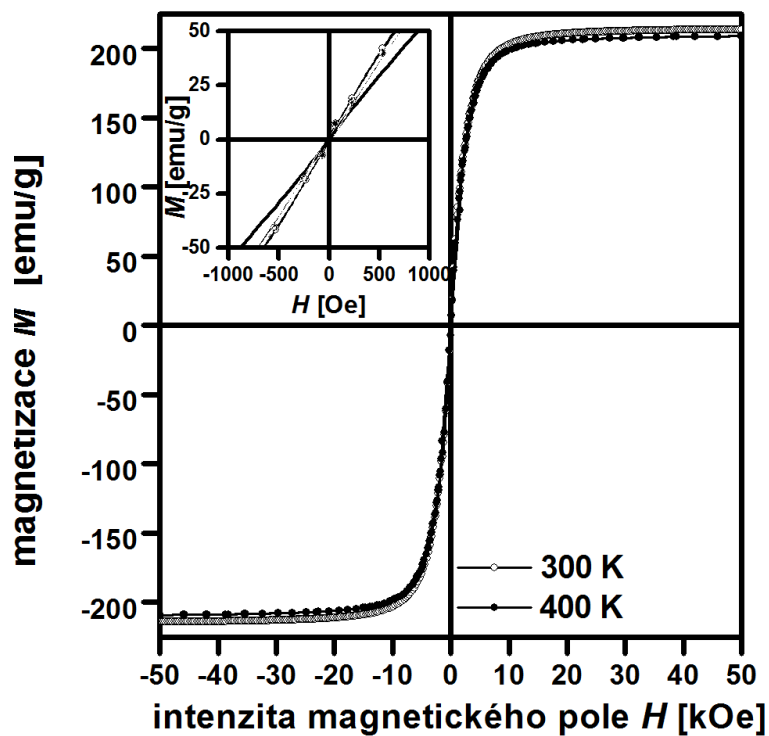
**Tabulka 7** – Parametry hysterezních smyček částic použitých v experimentech při teplotě 300 a 400 K.

vzorek	T [K]	$M_{S-}$ [emu/g]	$M_{S+}$ [emu/g]	$M_{R-}$ [emu/g]	$M_{R+}$ [emu/g]	$H_{C-}$ [kOe]	$H_{C+}$ [kOe]
NanoFe	300	-177,44	177,43	-22	22	-0,4	0,4
MikroFe		-214,09	214,09	-1	1	-0,01	0,01
MakroFe		-137,99	138	-1	1	-0,04	0,04
NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		-81,69	81,71	-0,8	3,6	-0,07	0,02
MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		-74,07	74,08	-18	18	-0,35	0,35
NanoFe	400	-172,70	172,75	-24	24	-0,25	0,25
MikroFe		-209,15	209,1	-2	2	-0,01	0,01
MakroFe		-134,32	134,47	-1,5	1,5	-0,02	0,02
NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		-75,13	75,16	-0,4	0,1	-0,01	0,02
MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		-69,51	69,29	-5	11	-0,2	0,1

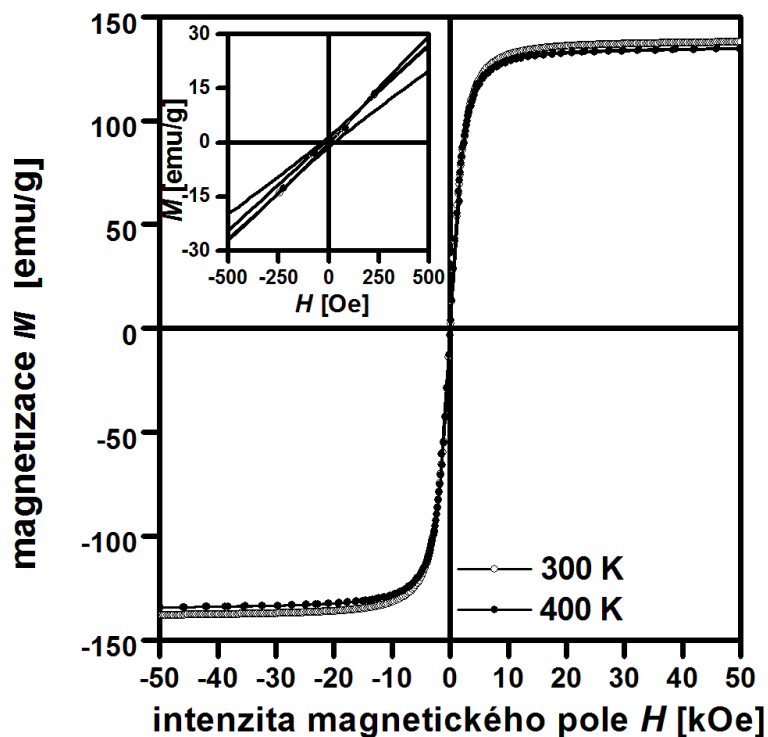
( $T$  – teplota měření,  $M_S$  – saturační magnetizace,  $M_R$  – remanentní magnetizace,  $H_C$  – koercitivita)



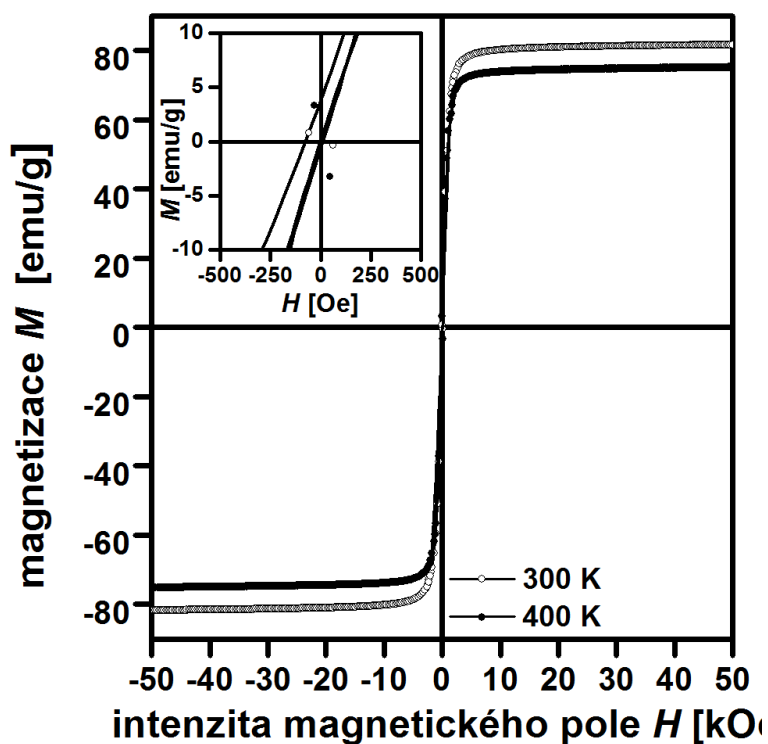
**Obrázek 22** – Hysterezní smyčky nanočástic kovového železa změřené při teplotě 300 a 400 K.



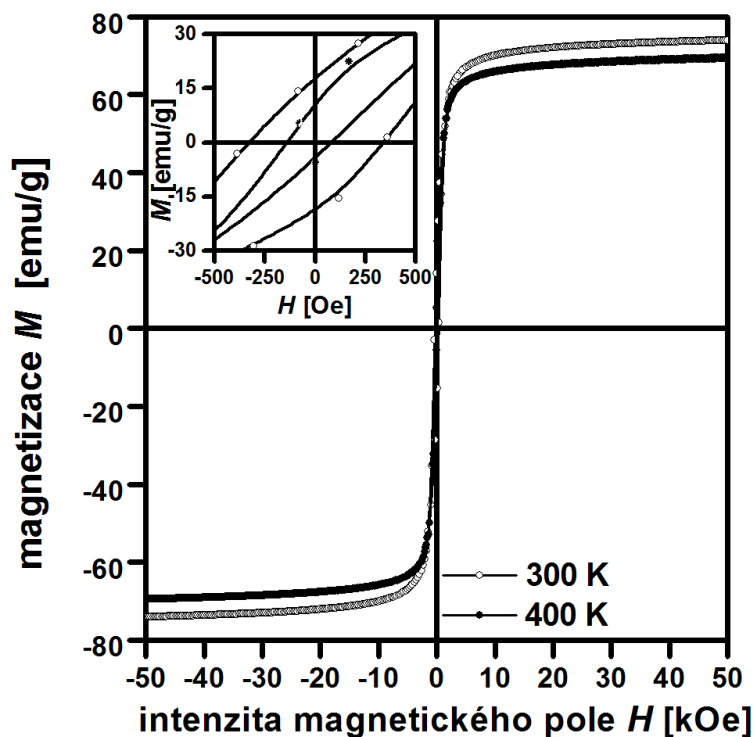
**Obrázek 23** – Hysterezní smyčky mikročástic kovového železa změřené při teplotě 300 a 400 K.



**Obrázek 24** – Hysterezní smyčky makročástic kovového železa změřené při teplotě 300 a 400 K.



**Obrázek 25** – Hysterezní smyčky nanočástic magnetitu změřené při teplotě 300 a 400 K.



**Obrázek 26** – Hysterezní smyčky mikročástic magnetitu změřené při teplotě 300 a 400 K.

Z naměřených hysterezních smyček byl následně vypočítán ztrátový výkon jednotlivých částic. Fitováním hysterezní smyčky Langevinovou funkcí  $L(x)$  a následným výpočtem integrálu pod touto křivkou byla získána plocha hysterezní smyčky, která je přímo úměrná hysterezním ztrátám. Fitování bylo provedeno využitím programu OriginPro 9.0. Převodem jednotek z  $\text{emu}\cdot\text{Oe}\cdot\text{g}^{-1}$  na  $\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$  byl vypočítán ztrátový výkon kovových částic v elektromagnetickém poli.

Pro převedení jednotek bylo potřeba znát hustotu částic. Pro výpočty výkonu částic kovového železa a magnetitu byly použity tabulkové hodnoty pro železo a magnetit. Vypočtené výkony jednotlivých typů částic a jejich hustoty použité ve výpočtech jsou vypsány v tabulce 8.

**Tabulka 8** – Vypočtené hodnoty ztrátových výkonů jednotlivých typů použitých částic a hodnota jejich hustoty použitá pro výpočty.

Typ vzorku	Ztrátový výkon [kW/kg]	Hustota částic [kg/m <sup>3</sup> ]
NanoFe	757,1	7860
MikroFe	101,5	7860
MakroFe	38,9	7860
NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	174,4	5170
MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	664,1	5170

### 3.3. Parametry měřicí sestavy

Před zahájením veškerých experimentů byla nejprve proměřena měřicí sestava. V tabulce 9 jsou vypsány naměřené parametry přístroje pro indukční ohřev a jednotlivých cívek.

Frekvence proudu procházejících cívkami se vždy pohybovala kolem hodnoty 50 kHz. Hodnota napětí na cívkách byla pro všechny cívky pro dané nastavení hodnoty sekundárního proudu přibližně stejná. Velikost magnetické indukce ve středu cívky klesala se snižujícím se počtem závitů a se zvětšujícím se průměrem cívky. Hodnoty magnetické indukce jsou zatíženy chybou v důsledku působení magnetického pole na sondu teslametru.

**Tabulka 9** – Naměřené parametry cívek *S*, *M* a *L*.

Cívka	$I$ [A]	$U$ [V]	$B$ [mT]	$f$ [kHz]	$X$	$d$ [mm]	$h$ [mm]
<b>S</b>	310	144	12,8	53	10	55	100
	450	194	20	51			
	610	264	50	49			
<b>M</b>	310	152	4,5	49	8	74	90
	450	212	10	47			
	610	272	20	46			
<b>L</b>	310	158	2,4	49	6	95	80
	450	216	4,8	47			
	610	288	10,1	46			

( $I$  – sekundární proud procházející cívkou,  $U$  – napětí na cívce,  $B$  – magnetické pole ve středu cívky,  $f$  – frekvence proudu,  $X$  – počet závitů cívky,  $d$  – vnější průměr cívky,  $h$  – výška cívky).

### 3.4. Indukční experimenty bez kontaminace

#### 3.4.1. Experimenty s krokovým měřením teploty

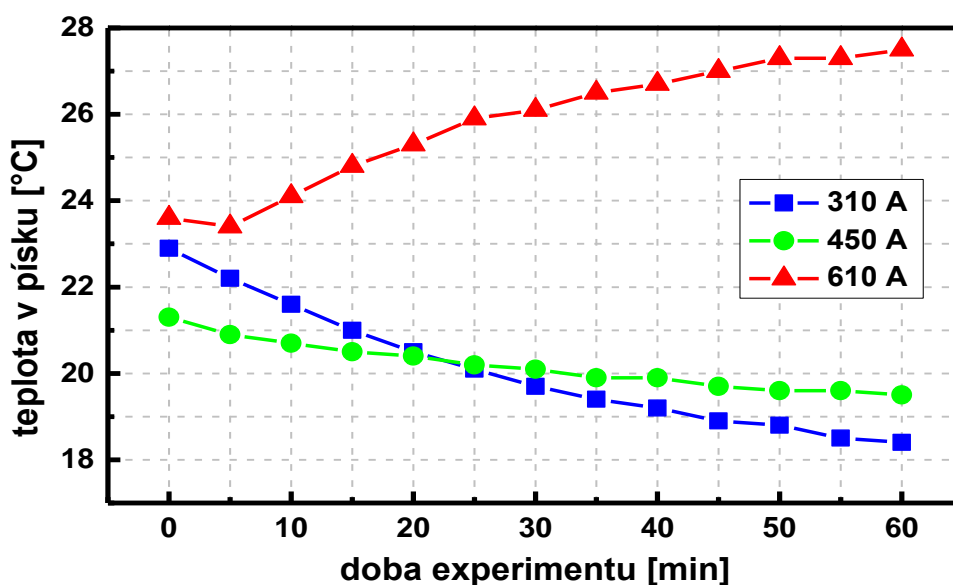
Experimenty s krokovým měřením teploty sloužily ke sledování teplotní změny sedimentu v závislosti na velikosti aplikovaného elektromagnetického pole a pro ověření efektivnosti chlazení. Naměřené hodnoty teplot v sedimentech a chladicí vody jsou vypsány v tabulkách X3-X8 v příloze 3. Graficky jsou hodnoty teplot v sedimentech pro jednotlivé typy částic znázorněny na obrázcích 27-32.

##### Bez kovových částic

Nejprve proběhly experimenty pouze se zavodněným pískem bez kovových částic (obrázek 27, tabulka X3). Zatímco u experimentu s nejvyšší hodnotou sekundárního proudu (610 A) je zřetelný nárůst teploty o necelé 4 °C, u experimentu s nejnižší hodnotou sekundárního proudu (310 A) lze pozorovat ochlazení sedimentu z 22,9 na 18,4 °C. Ochlazení je nejspíše způsobeno nízkou teplotou chladicí vody (přibližně 13 °C), která proudila měděnou cívkou kolem odměrného válce a ochlazovala tak sediment ve válci. Podobný pokles vykazovala teplota i v experimentu s hodnotou sekundárního proudu 450 A.

Tato závislost teploty v sedimentu na teplotě chladicí vody je zjevná i u další dvou experimentů. Rozdíl teplot mezi chladicí vodou a sedimentem se vždy pohyboval do 5 °C. To znamená, že docházelo k vyrovnávání teplot mezi odměrným válcem a chladicí vodou. Jak je z naměřených hodnot zjevné, teplota chladicí vody má přímou závislost na nastavené velikosti sekundárního proudu.

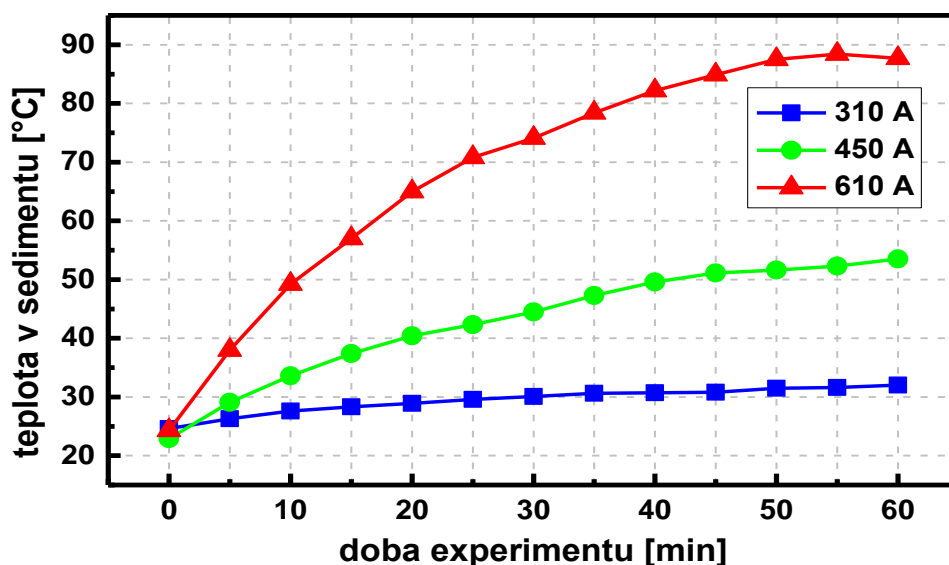
Důležitým závěrem těchto 3 experimentů je skutečnost, že ani při nejvyšším nastavení sekundárního proudu teplota v sedimentu nepřesáhla hodnotu 28 °C. Jednotlivé maximální hodnoty teploty v odměrném válci, tedy pro 310 A teplota 18,4 °C, pro 450 A teplota 20,8 °C a pro 610 A teplota 27,5 °C, lze brát jako srovnávací hodnoty s teplotami v experimentech s jednotlivými typy použitých kovových částic.



**Obrázek 27** – Grafické znázornění naměřených hodnot teploty v sedimentu v závislosti na čase měření v průběhu experimentu pro jednotlivá nastavení hodnoty sekundárního proudu.

## Nanočástice kovového železa

Následující experimenty byly provedeny s nanočásticemi kovového železa v koncentraci 50 g/l (obrázek 28, tabulka X4). Z grafu závislosti teploty v odměrném válci na čase experimentu lze ve všech experimentech pozorovat rostoucí trend. Pro nejnižší hodnotu sekundárního proudu došlo v sedimentu ke změně teploty o necelých 8 °C (z 24,6 na 32 °C), což je ve srovnání s experimentem bez kovových částic jasný nárůst teploty. Při 450 A se teplota zvýšila z 22,9 na 53,5 °C a při 610 A z 24,3 na 87,7 °C. Z grafů lze v případě 310 a 450 A pozorovat jistou přibližně lineární závislost a v případě nejvyšší hodnoty sekundárního proudu v okolí 80 °C možnou saturaci teploty.

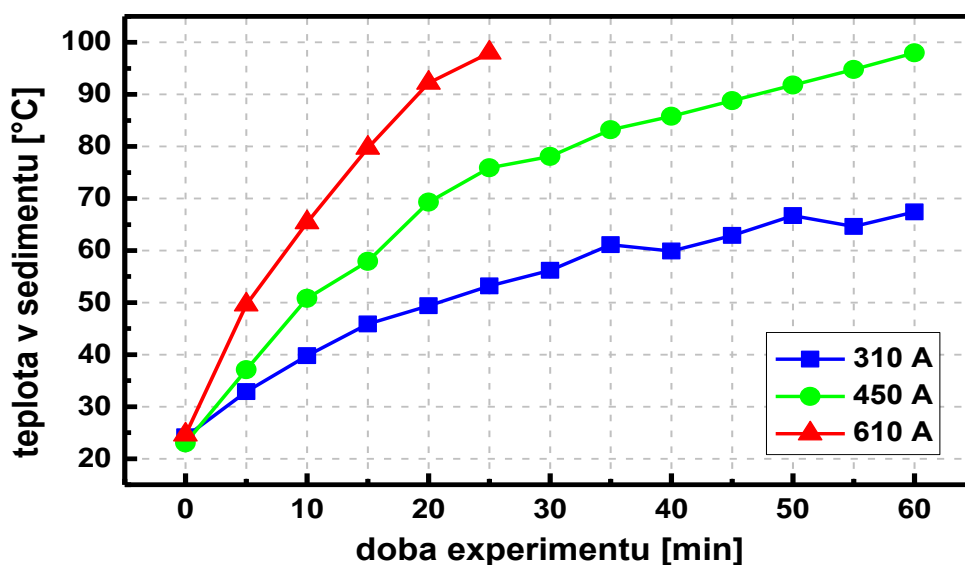


**Obrázek 28** – Grafické znázornění naměřených hodnot teploty v sedimentu s nanočásticemi kovového železa v koncentraci 50 g/l v závislosti na čase měření v průběhu experimentu pro jednotlivá nastavení hodnoty sekundárního proudu.



## Mikročástice kovového železa

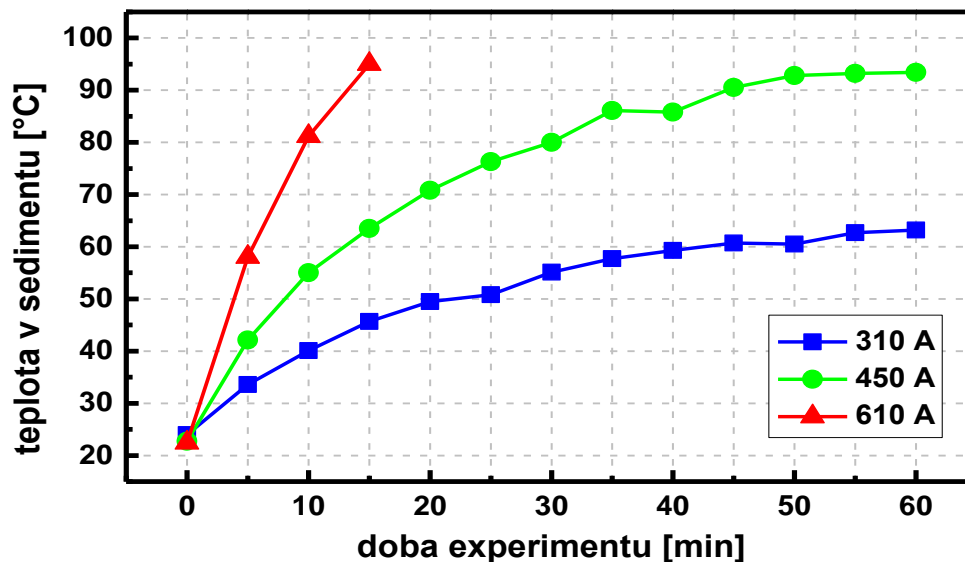
V případě experimentů s mikročásticemi kovového železa (obrázek 29, tabulka X5) bylo v experimentu při 450 A dosaženo teploty varu vody po 60-ti minutách a při 610 A již po 25-ti minutách a experiment byl z tohoto důvodu ukončen. Při hodnotě sekundárního proudu 310 A došlo k nárůstu teploty z 24,2 na 67,4 °C. V tomto případě je závislost teploty na čase měření téměř lineární s výkyvy teplot od 35. minuty, což může značit saturaci teploty v okolí 66 °C. V ostatních případech tato závislost lineární není a docházelo zde k prudkému nárůstu teploty až k bodu varu vody.



*Obrázek 29 – Grafické znázornění naměřených hodnot teploty v sedimentu s mikročásticemi kovového železa v koncentraci 50 g/l v závislosti na čase měření v průběhu experimentu pro jednotlivá nastavení hodnoty sekundárního proudu.*

## Makročástice kovového železa

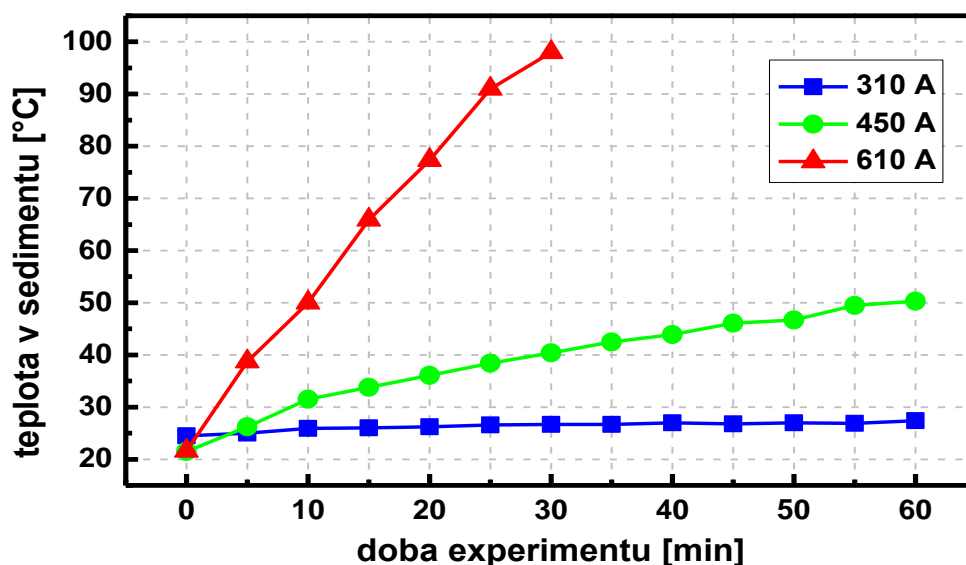
Následovaly experimenty s makročásticemi kovového železa (obrázek 30, tabulka X6). Pro nejnižší hodnotu sekundárního proudu lze pozorovat mírný nárůst teploty, jehož velikost se s časem snižovala. Tento trend naznačuje saturaci teploty kolem hodnoty 60 °C. V případě 450 A bylo dosaženo teploty 93,4 °C a i v tomto případě nárůst teploty v okolí 90 °C výrazně klesnul. Experiment provedený při 610 A byl po 15-ti minutách ukončen z důvodu dosažení bodu varu vody.



**Obrázek 30** – Grafické znázornění naměřených hodnot teploty v sedimentu s makročásticemi kovového železa v koncentraci 50 g/l v závislosti na čase měření v průběhu experimentu pro jednotlivá nastavení hodnoty sekundárního proudu.

## Nanočástice magnetitu

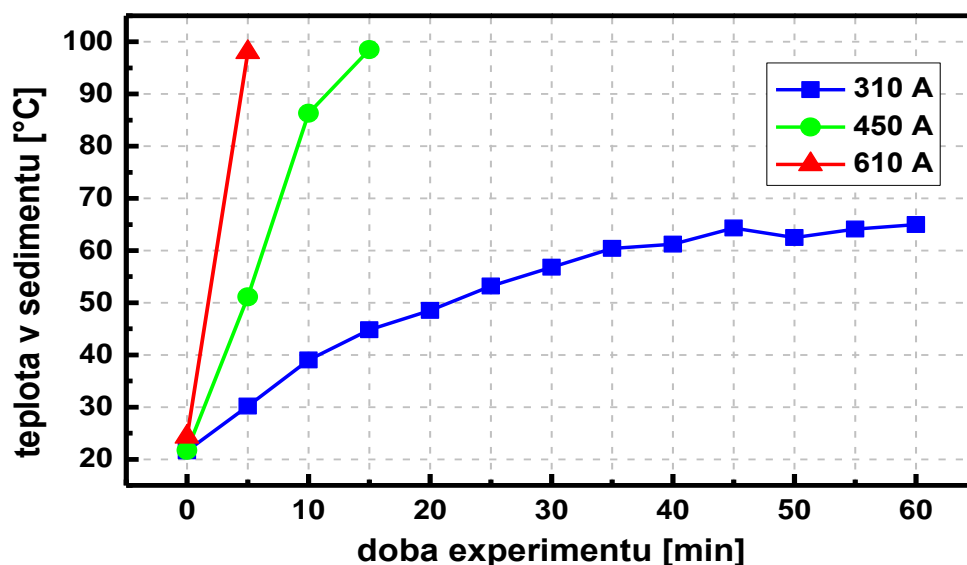
V experimentech s nanočásticemi magnetitu (obrázek 31, tabulka X7) pro hodnoty sekundárního proudu 310 a 450 A lze pozorovat obdobný trend nárůstu teploty (z 24,5 na 27,4 °C a z 21,5 na 50,3 °C) jako v případě nanočástic kovového železa. Pro teploty naměřené při hodnotě sekundárního proudu 310 A dochází k velmi mírnému nárůstu teploty se saturací teploty na hodnotě přibližně 27 °C. V případě 610 A, kdy teplota vzrostla z 21,6 na 98 °C, byl experiment po 30 minutách ukončen z důvodu dosažení bodu varu vody.



*Obrázek 31 – Grafické znázornění naměřených hodnot teploty v sedimentu s nanočásticemi magnetitu v koncentraci 50 g/l v závislosti na čase měření v průběhu experimentu pro jednotlivá nastavení hodnoty sekundárního proudu.*

## Mikročástice magnetitu

V případě experimentů s mikročásticemi magnetitu (obrázek 32, tabulka X8) byly experimenty naměřené při hodnotě sekundárního proudu 450 a 610 A předčasně ukončeny z důvodu dosažení bodu varu vody. Při 450 A bylo teploty 98,5 °C dosaženo po 15-ti minutách a při 610 A již po 5-ti minutách. V experimentu s nastavením 310 A byla změna teploty z 21,6 na 65 °C. Závislost nárůstu teploty byla v tomto případě až do 35. minuty přibližně lineární a poté došlo k saturaci teploty na hodnotě přibližně 64 °C.



*Obrázek 32 – Grafické znázornění naměřených hodnot teploty v sedimentu s mikročásticemi magnetitu v koncentraci 50 g/l v závislosti na čase měření v průběhu experimentu pro jednotlivá nastavení hodnoty sekundárního proudu.*

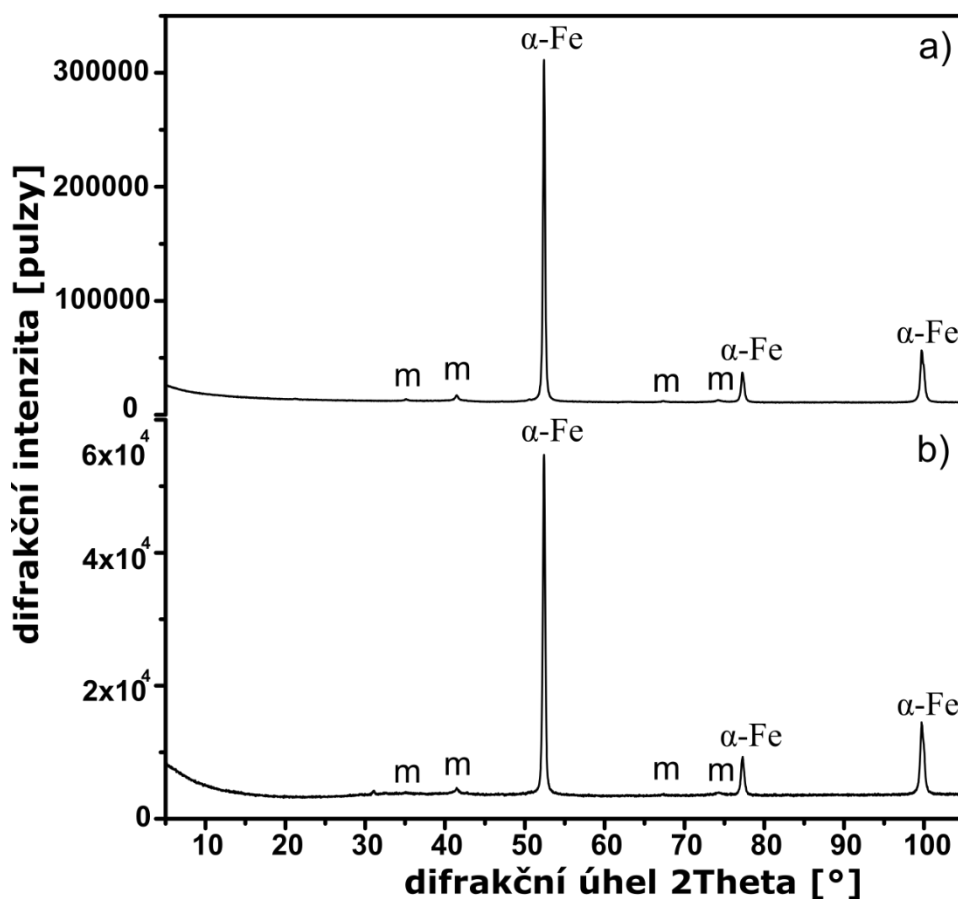
### 3.4.2. Dlouhodobější experimenty

Následovaly experimenty pro ověření saturace ohřevu a vyloučení oxidace částic v průběhu tříhodinového experimentu.

#### Nanočástice kovového železa

Naměřené difrakční záznamy nanočástic kovového železa před a po tříhodinovém experimentu jsou zobrazeny na obrázku 33. Hodnoty teploty, pH a ORP jsou k nahlédnutí v tabulce 10.

Teplota v odměrném válci ani po 3 hodinách nedosáhla bodu varu a experiment byl ukončen na teplotě 58,1 °C. Hodnota redoxního potenciálu dle předpokladu klesla z hodnoty 188,1 na 31,8 mV. V difrakčním záznamu je v majoritním zastoupení železo v nulamocném stavu a v několika málo procentní koncentraci (3,2 %) magnetit. Porovnáním difrakčních záznamů změřených před a po experimentu lze prokázat, že během experimentu nedošlo k pozorovatelné oxidaci částic a lze proto tento jev v, zejména krátkodobějších, experimentech vyloučit.



Obrázek 33 – Difrakční záznam nanočástic kovového železa před (a) a po 3 hodinovém experimentu (b).

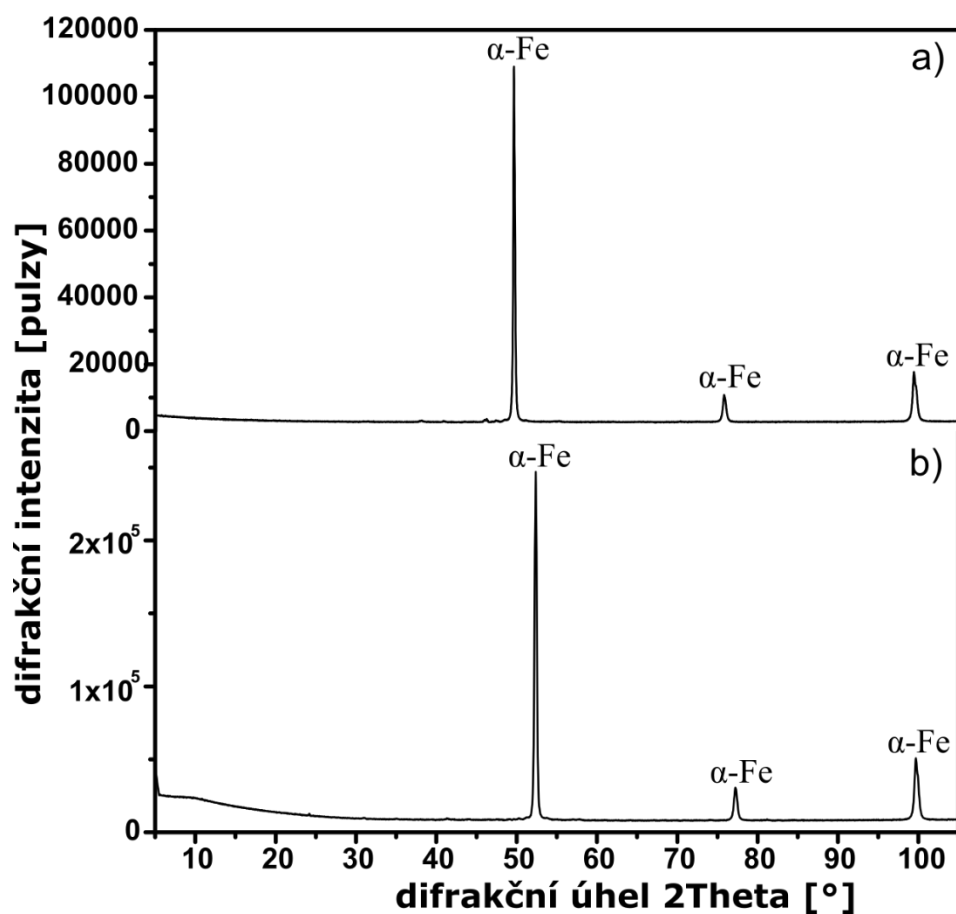
Tabulka 10 – Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxního potenciálu před a po 3 hodinovém experimentu s nanočásticemi kovového železa.

	Před experimentem	Po experimentu
T [°C]	22,5	58,1
pH	5,648	4,919
ORP [mV]	188,1	31,8

## Mikročástice kovového železa

Difrakční záznamy mikročástic kovového železa před a po 75-ti minutovém experimentu jsou vykresleny v obrázku 34. Hodnoty teploty, pH a ORP jsou vypsány v tabulce 11.

Původně plánovaný 3 hodinový experiment byl ukončen již po 75 minutách z důvodu dosažení bodu varu vody. Hodnoty redoxního potenciálu prudce poklesly z 49,1 na -579,8 mV. Difrakční záznamy mikročástic kovového železa před a po experimentu vykazují v obou případech majoritní zastoupení kovového železa ve vzorku s několika málo procentním zastoupením magnetitu. Stejně jako v případě tříhodinového experimentu s nanočásticemi kovového železa, nedošlo asi v tomto případě k pozorovatelné oxidaci částic během experimentu.



**Obrázek 34** – Difrakční záznam mikročástic kovového železa před (a) a po 75-ti minutách experimentu (b).

**Tabulka 11** – Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxního potenciálu před a po 75-ti minutovém experimentu s mikročásticemi kovového železa.

	Před experimentem	Po experimentem
T [°C]	24,2	99,5
pH	5,897	6,376
ORP [mV]	49,1	-579,8

### 3.4.3. Dílčí závěr

Provedenými experimenty byla ověřena teplotní závislost sedimentu s jednotlivými druhy kovových částic na nastavení hodnoty sekundárního proudu a na čase experimentu. V porovnání s experimenty s pouze zavodněným pískem lze říci, že se sediment vlivem přítomnosti kovových částic v sedimentu působením elektromagnetického pole zahříval. Na základě zjištěných poznatků byly naplánovány následující experimenty a upraven design experimentů z hlediska měření parametrů (v tomto případě teploty) a to pouze před a po experimentu.

Srovnáním dosažených teplot při experimentech s nastavením hodnoty sekundárního proudu 610 A pro jednotlivé typy částic lze částice seřadit podle jejich ztrátového výkonu převedeného na naměřenou změnu teploty v tabulce 12 a porovnat s vypočtenými ztrátovými výkony z tabulky 8.

*Tabulka 12 – Srovnání ztrátových výkonů mezi experimentálně zjištěnými poznatků a teoretickými výpočty pro jednotlivé typy použitých částic.*

Pořadí	Experiment	Teorie
1	MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NanoFe (757,1 kW/kg)
2	MakroFe	MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (664,1 kW/kg)
3	MikroFe	NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (174,4 kW/kg)
4	NanoFe	MikroFe (101,5 kW/kg)
5	NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MakroFe (38,9 kW/kg)

Ačkoliv se podle experimentálních poznatků mikročástice magnetitu a makročástice kovového železa jeví jako nejvýkonnější, podle vypočtených hodnot jsou nejvýkonnější nanočástice kovového železa a mikročástice magnetitu. Nesrovnalosti naměřených a vypočtených hodnot mohou být způsobeny použitím tabulkových hodnot pro hustoty částic při výpočtech, a především účinností přenosu tepla z částic do okolí, kdy je u větších částic předpokládána větší účinnost. Rovněž může hrát roli zoxidovaný povrch makročástic kovového železa, který je patrný ze snímků z optického mikroskopu.

### **3.5. Indukční experimenty s kontaminací**

V další sérii experimentů byly sledovány změny fyzikálně-chemických parametrů (T, pH a ORP) v závislosti na koncentraci kovových částic a na velikosti hodnoty sekundárního proudu. Pro ověření účinnosti v procesu degradace perzistentních látek byly provedeny i experimenty s vybraným kontaminantem.

#### **3.5.1. Experimenty se změnou koncentrace částic**

Výsledky experimentů se změnou koncentrace částic (50, 25, 10 a 5 g/l) jsou vypsány v tabulkách X9-X14 v příloze 4 a graficky jsou znázorněny na obrázcích 35-39, kde souvislé čáry spojující jednotlivé body v grafu mají funkci znázornit trend měnící se teploty, pH nebo ORP.

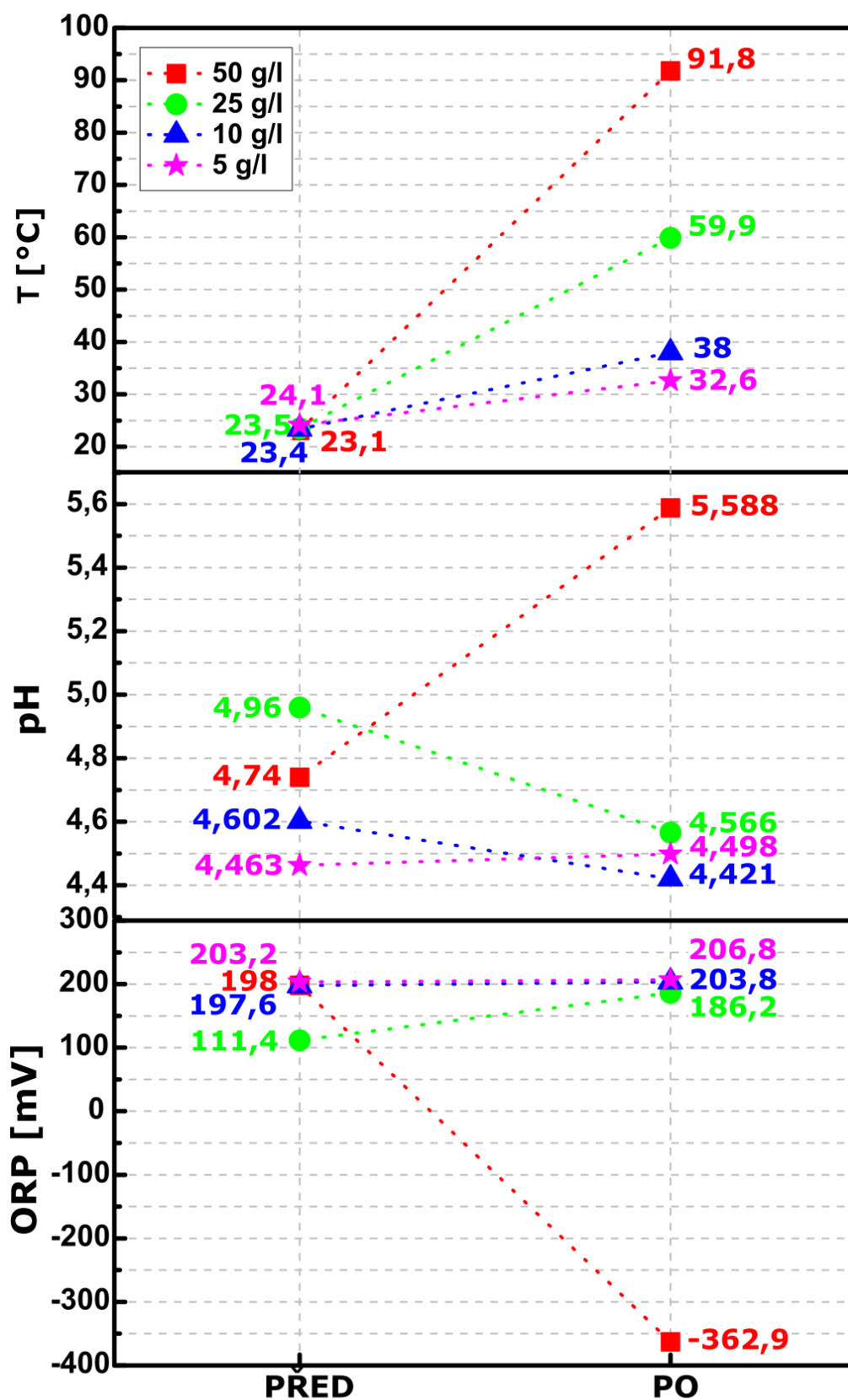
#### **Nanočástice kovového železa**

Sledováním změny teploty se snižováním koncentrace nanočástic kovového železa (obrázek 35) lze pozorovat výrazný pokles z 91,8 °C při 50 g/l až na 32,6 °C při 5 g/l. Tato závislost teploty na koncentraci částic však není zcela lineární. Teplota 32,6 °C naměřená na konci experimentu s nanočásticemi v koncentraci 5 g/l je srovnatelná s teplotou naměřenou s koncentrací nanočástic 50 g/l při nastavení hodnoty sekundárního proudu 310 A (32 °C).

Porovnáním hodnot pH naměřených před a po experimentu lze pozorovat, že výrazný vliv na pH se projevuje pouze v případě koncentrace nanočástic 50 g/l, kdy se hodnota pH zvedla z 4,74 na 5,588.

U hodnot oxidačně-redukčního potenciálu jsou očekávány hodnoty klesající. Tento trend se objevuje u nanočástic v koncentraci 50 g/l, kde došlo poklesu ze 198 na -362,9 mV. U ostatních koncentrací lze sledovat mírný vzrůst hodnoty ORP a hodnota vzrůstu je klesající s klesající koncentrací nanočástic.





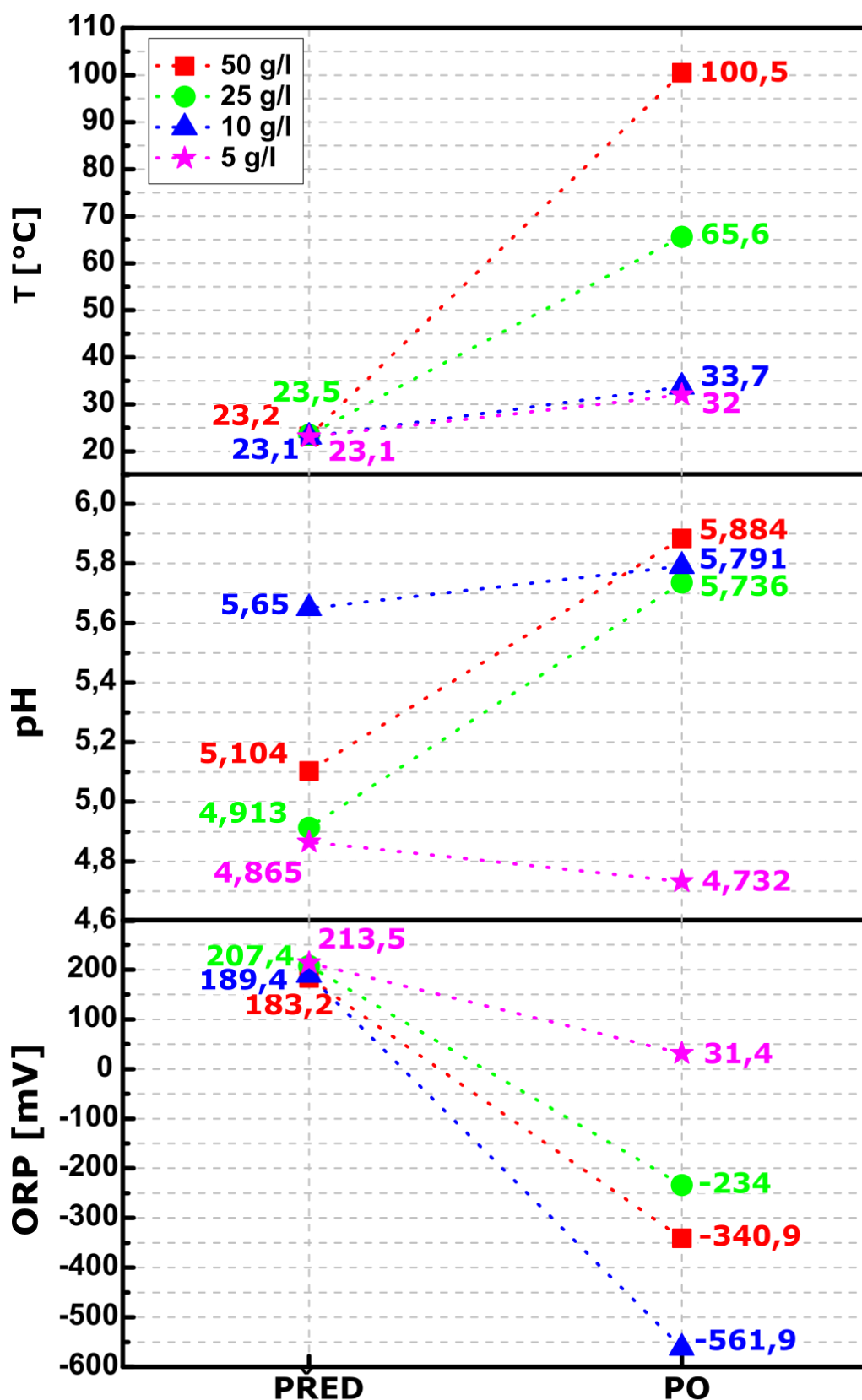
*Obrázek 35 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s nanočásticemi kovového železa v závislosti na koncentraci NanoFe při hodnotě sekundárního proudu 610 A.*

### **Mikročástice kovového železa**

Závislosti naměřených teplot pro experimenty s mikročásticemi kovového železa jsou obdobné jako u nanočástic kovového železa. V případě koncentrace mikročástic 50 g/l bylo dosaženo teploty bodu varu vody po 40-ti minutách a experiment byl v tomto čase ukončen.

Pro hodnoty pH je z obrázku (obrázek 36) možné pozorovat rostoucí hodnoty pro všechny koncentrace kromě koncentrace nejnižší (5 g/l).

Hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu pro všechny koncentrace mikročástic výrazně klesaly. Největší pokles ORP byl zaznamenán pro koncentraci 10 g/l a to z 189,4 na -561,9 mV. Až na mikročástice v koncentraci 10 g/l lze konstatovat, že hodnota poklesu hodnoty ORP se zvyšovala se zvyšující se koncentrací mikročástic.



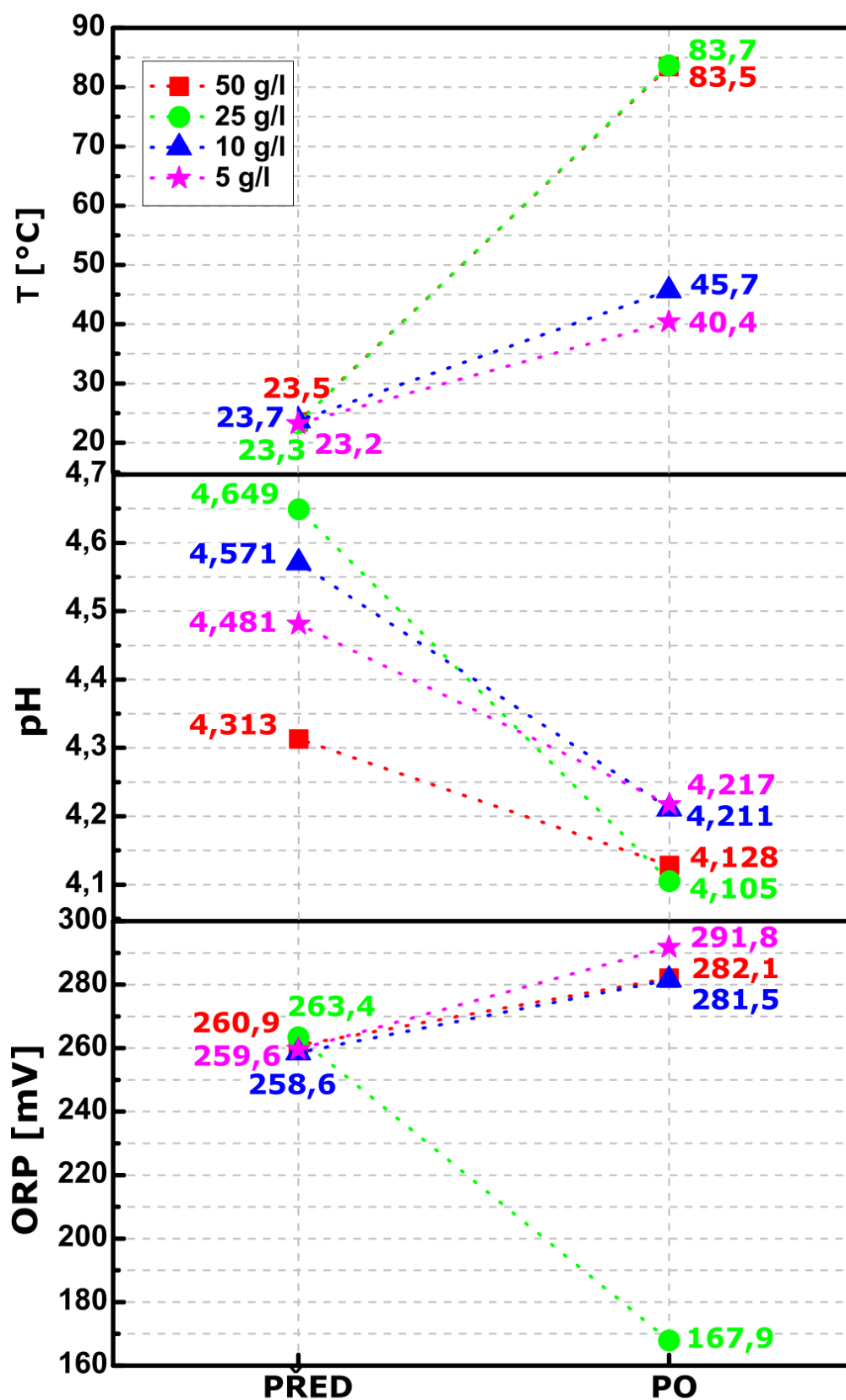
Obrázek 36 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s mikročásticemi kovového železa v závislosti na koncentraci MikroFe při hodnotě sekundárního proudu 610 A.

### **Makročástice kovového železa**

V experimentech s koncentrací makročástic kovového železa 25 a 50 g/l bylo dosaženo teploty přibližně 83 °C (obrázek 37). V případě koncentrace 50 g/l bylo dosaženo teploty varu vody a experiment byl po 20-ti minutách ukončen. Pro koncentrace 5 a 10 g/l teplota dosáhla hodnoty nad 40 °C.

Naměřené hodnoty pH po experimentu byly nižší než před začátkem experimentu. Nejvyšší pokles pH byl zaznamenán u experimentu s makročásticemi kovového železa v koncentraci 25 g/l a to z 4,649 na hodnotu 4,105.

Oxidačně-redukční potenciál po experimentu byl pro koncentrace makročástic 5, 10 a 50 g/l vyšší než před experimentem, avšak tento rozdíl je v rámci chybovosti ORP elektrody. Pro koncentraci 25 g/l došlo k poklesu hodnoty ORP z 263,4 na 167,9 mV.



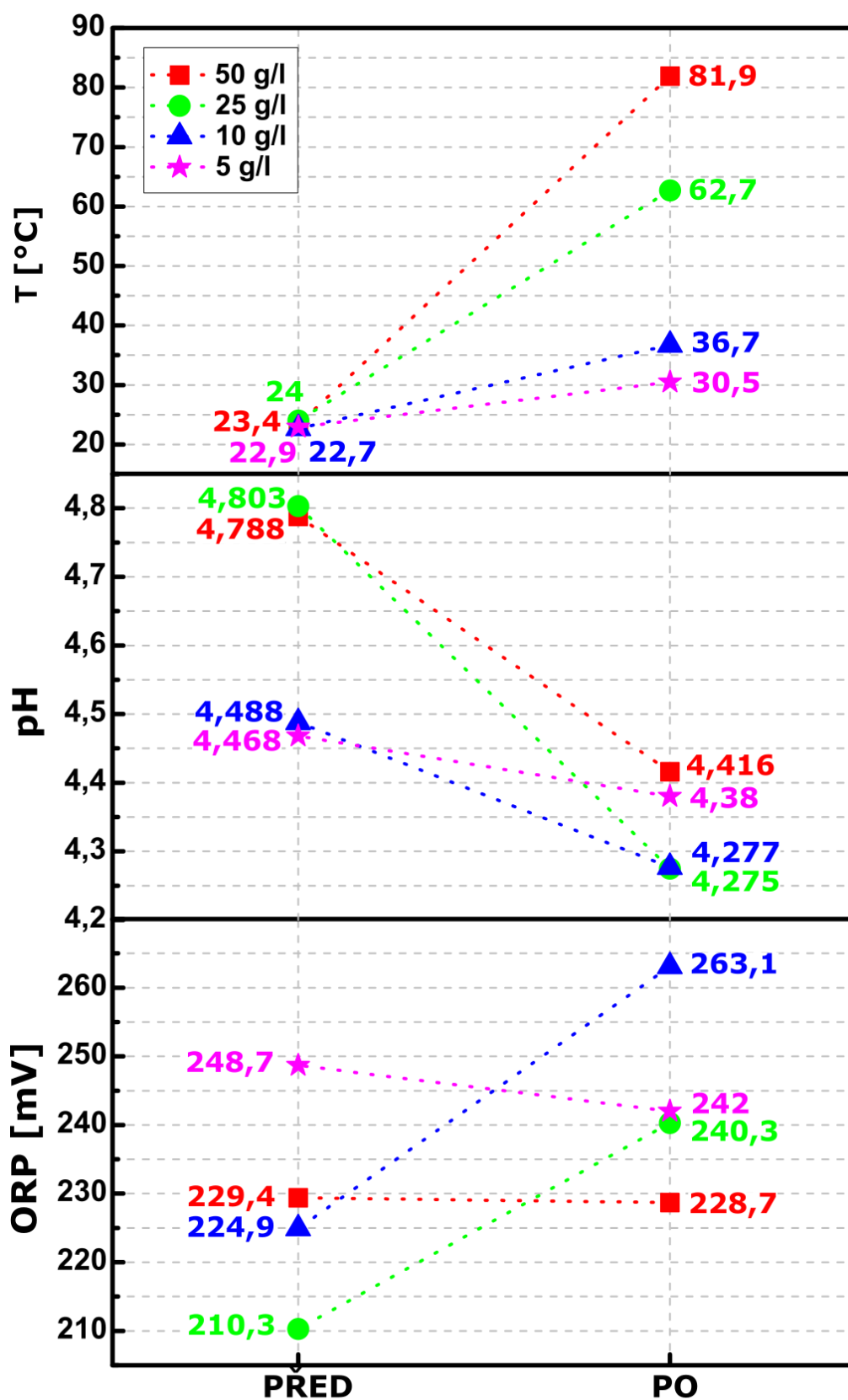
Obrázek 37 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s makročásticemi kovového železa v závislosti na koncentraci MakroFe při hodnotě sekundárního proudu 610 A.

## Nanočástice magnetitu

Porovnáním naměřených hodnot teplot po experimentech s nanočásticemi magnetitu s experimenty s nanočásticemi a mikročásticemi kovového železa, lze pozorovat stejnou teplotní závislost na koncentraci částic. U nanočástic magnetitu (obrázek 38) bylo u nejvyšší koncentrace dosaženo bodu varu vody po 31-ti minutách a experiment byl ukončen.

U všech experimentů hodnota pH klesla. Největší pokles byl zaznamenán u nanočástic v koncentraci 25 g/l a to z hodnoty 4,803 na 4,275.

Pro hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu nelze pro nanočástice magnetitu udat jistý trend. Zatímco pro koncentrace 10 a 25 g/l se hodnota ORP zvýšila, pro koncentrace 5 a 50 g/l došlo k mírnému poklesu. Zároveň jsou všechny změny ORP do hodnoty 40 mV a jedná se o změny naměřené v rámci chybovosti ORP elektrody.



Obrázek 38 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s nanočásticemi magnetitu v závislosti na koncentraci NanoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> při hodnotě sekundárního proudu 610 A.

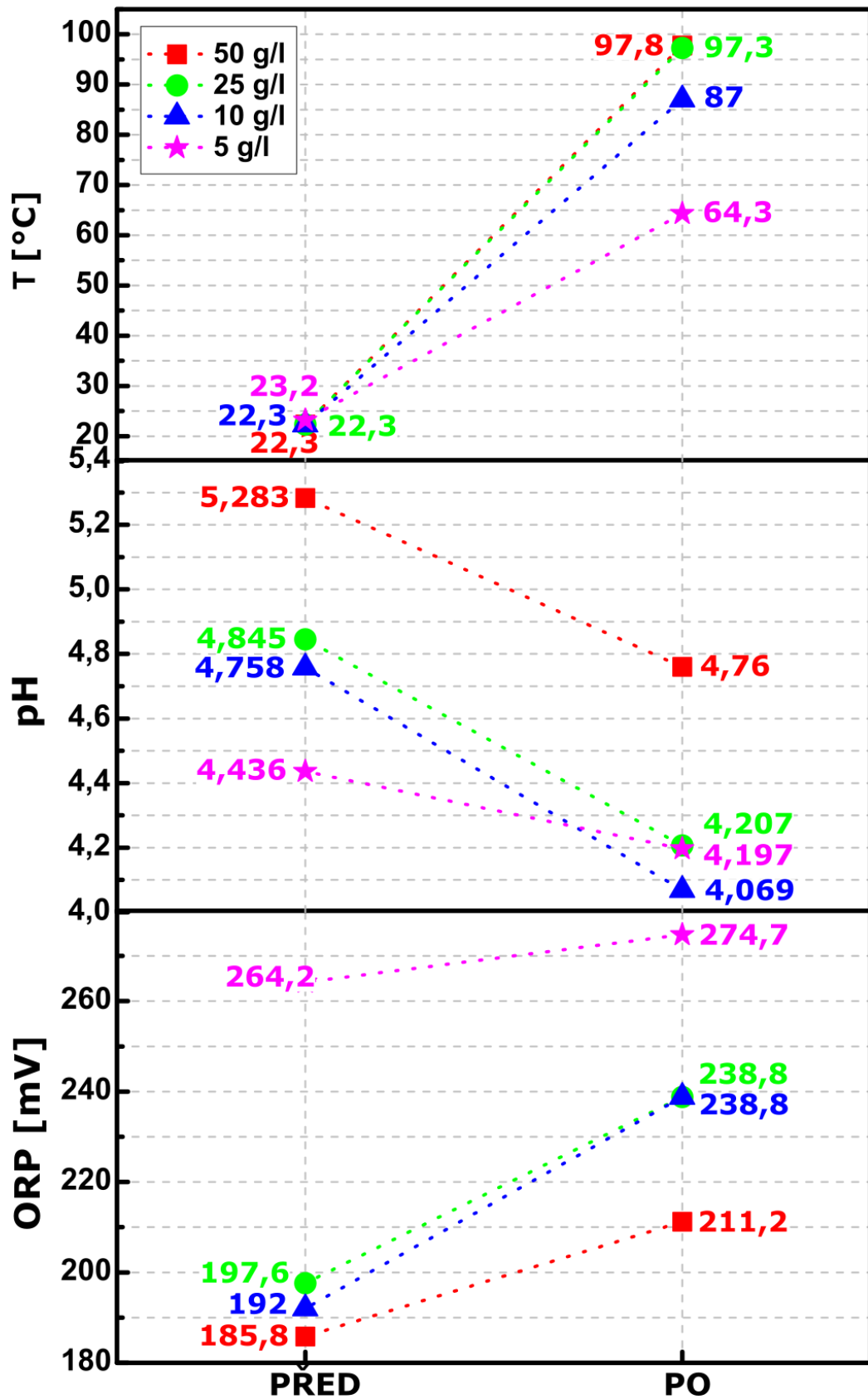
### **Mikročástice magnetitu**

Teploty naměřené po experimentech s mikročasticemi magnetitu (obrázek 39) jsou v porovnání s ostatními typy částic vysoké. Kromě experimentu s mikročasticemi v koncentraci 5 g/l (teplota 64,3 °C) byla dosažena teplota bodu varu a experimenty byly předčasně ukončeny. Pro koncentraci mikročastic 50 g/l byl experiment ukončen po čtyřech minutách, po 10-ti minutách pro 25 g/l a po 30-ti minutách pro 10 g/l.

Hodnoty pH vykazují pro všechny koncentrace mikročastic magnetitu klesající tendenci. Největší pokles byl zaznamenán pro mikročástice v koncentraci 10 g/l, a to z hodnoty 4,758 na 4,069.

Oxidačně-redukční potenciál se po experimentech pro všechny koncentrace zvyšuje. Rozdíly hodnot ORP jsou do hodnoty 40 mV, což je měření v rámci chybovosti elektrody.





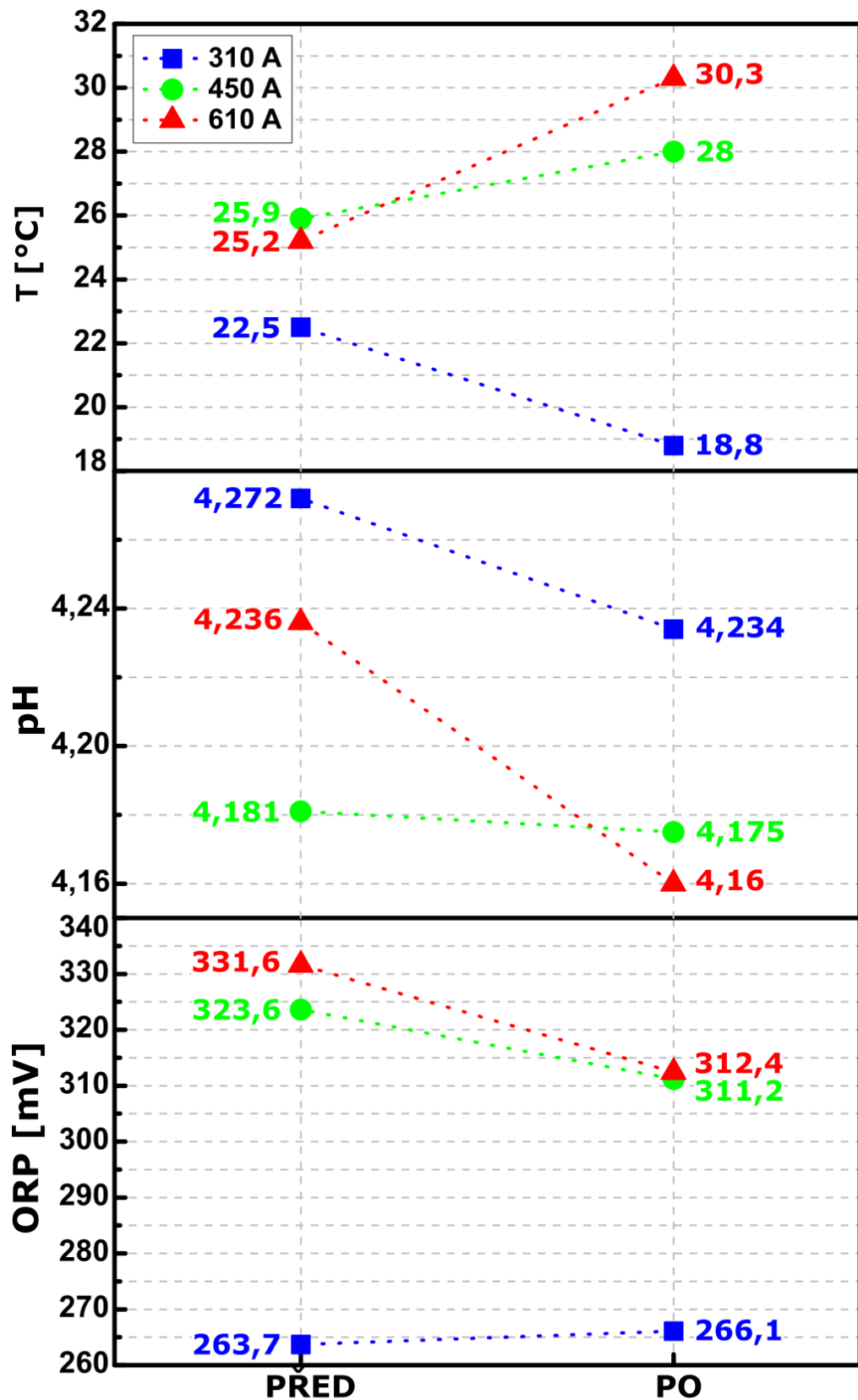
Obrázek 39 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s mikročásticemi magnetitu v závislosti na koncentraci MikroFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> při hodnotě sekundárního proudu 610 A.

### 3.5.2. Experimenty pro srovnání jednotlivých typů částic

Experimenty s koncentrací kovových částic v sedimentu 50 g/l při různých nastaveních hodnot sekundárního proudu (310, 450 a 610 A) sloužily pro srovnání jednotlivých typů použitých částic. Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxních potenciálů jsou vypsány v tabulkách X14-X17 v příloze 5 a graficky jsou znázorněny na obrázcích 40-43, kde souvislé čáry spojující jednotlivé body v grafu mají funkci znázornit trend měnící se teploty, pH nebo ORP.

#### **Sediment bez kovových částic**

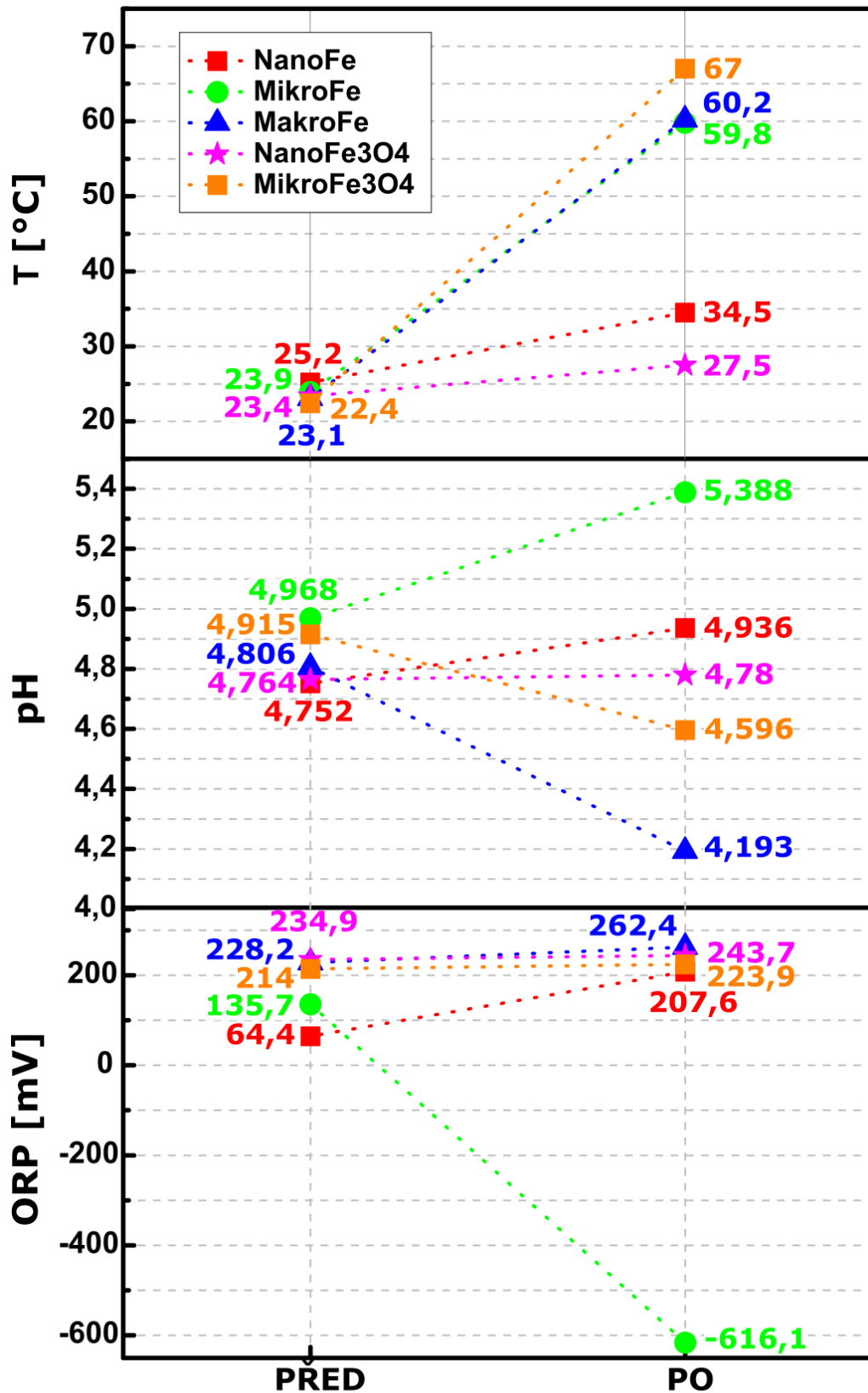
Pro ověření stability hodnot pH a ORP v zavodněném písku během experimentů byly tyto parametry sledovány stejně jako v případě sedimentů s kovovými částicemi (obrázek 40). Změna teplot byla diskutována již v kapitole s experimenty s krokovým měřením teploty (4.4.1). Ze změn hodnot pH a ORP, které jsou v malém rozmezí v oblasti měřicí chyby elektrod, lze konstatovat, že ke změně pH a oxidačně-redukčního potenciálu v zavodněném písku bez kovových částic nedochází.



*Obrázek 40 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu v závislosti na hodnotě sekundárního proudu.*

### **Hodnota sekundárního proudu 310 A**

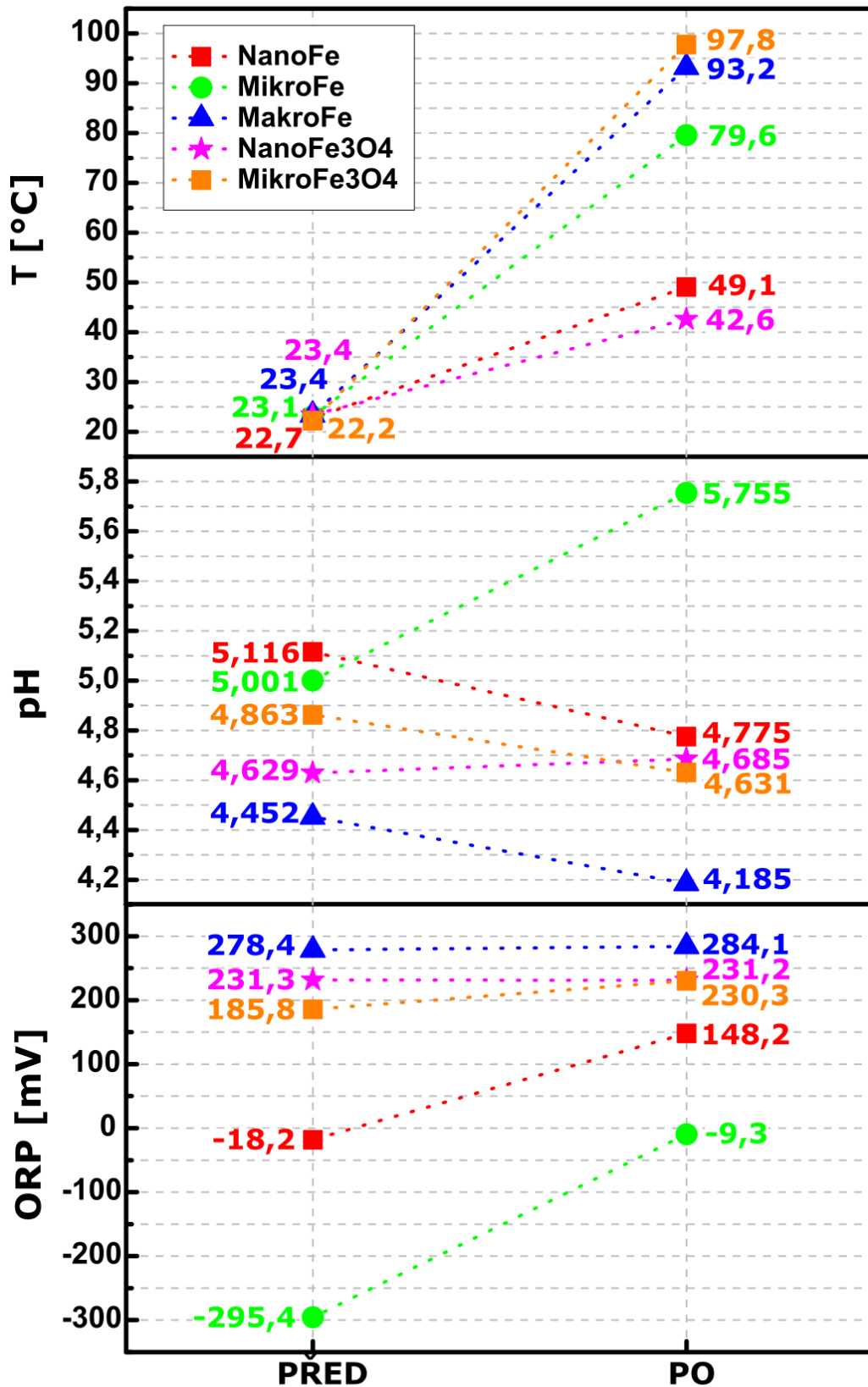
Porovnáním teplot naměřených po experimentech s jednotlivými typy kovových částic v koncentraci 50 g/l při nastavení hodnoty sekundárního proudu 310 A lze říci, že nejvyšších teplot (v rozmezí 50 a 60 °C) bylo dosaženo v sedimentech s mikročásticemi a makročásticemi kovového železa a s mikročásticemi magnetitu (obrázek 41). Pro makročástice kovového železa a mikročástice magnetitu lze rovněž pozorovat pokles hodnoty pH a mírný vzrůst hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu, který je v rámci chyby ORP elektrody. V případě mikročástic kovového železa hodnota pH, stejně jako pro nanočástice kovového železa, mírně vzrůstá. U experimentu s mikročásticemi kovového železa došlo k výraznému poklesu hodnoty ORP z 135,7 na -616,1 mV. V sedimentu s nanočásticemi kovového železa došlo k mírnému vzrůstu teploty z 25,5 na 34,5 °C, mírnému vzrůstu pH a oxidačně-redukční potenciál překvapivě vzrostl z hodnoty 64,4 na hodnotu 207,6 mV. Pro nanočástice magnetitu teplota vzrostla o pouhé 4 °C a hodnota pH a ORP zůstala téměř neměnná.



*Obrázek 41 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s jednotlivými typy částic v závislosti na typu použitých částic změřené při hodnotě sekundárního proudu 310 A a při koncentraci částic 50 g/l.*

### **Hodnota sekundárního proudu 450 A**

Teplotní průběh v experimentech s nastavením hodnoty sekundárního proudu 450 A je ve srovnání s experimenty při 310 A obdobný, jen s vyššími dosaženými teplotami (obrázek 42). V experimentu s mikročásticemi magnetitu bylo dosaženo nejvyšší dosaženými teploty, a to teploty bodu varu vody po 14-ti minutách. Hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu v případě nanočástic a mikročástic kovového železa byly po experimentu výrazně vyšší. Pro mikročástice magnetitu hodnota ORP mírně vzrostla, kdežto pro makročástice kovového železa a nanočástice magnetitu byla změna potenciálu minimální. Naměřené hodnoty pH byly klesající pro nanočástice a makročástice kovového železa a pro mikročástice magnetitu. Pro nanočástice magnetitu byl zaznamenán mírný vzrůst hodnoty pH a pro mikročástice kovového železa se hodnota pH zvýšila z 5,001 na 5,755.

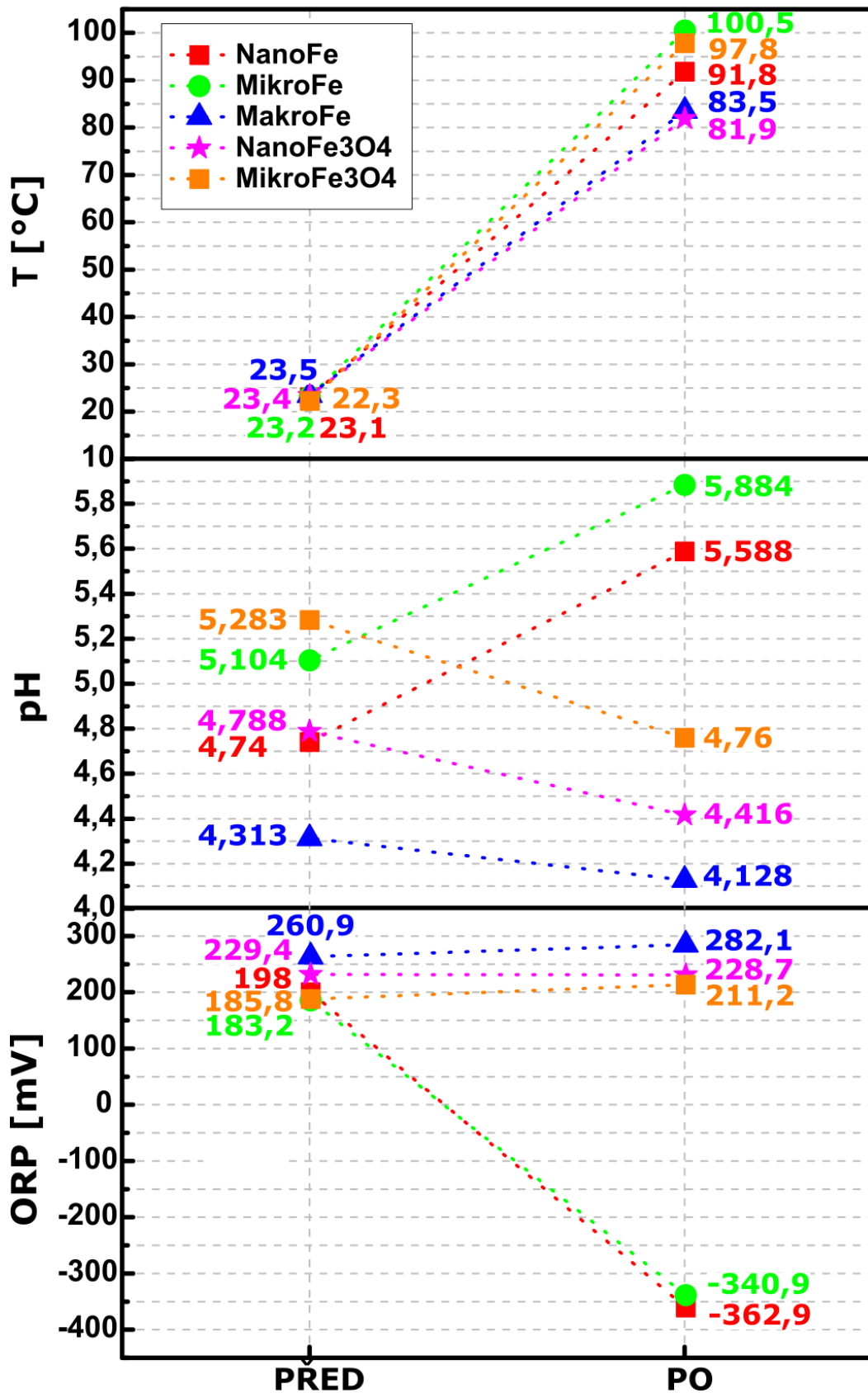


*Obrázek 42 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s jednotlivými typy částic v závislosti na typu použitých částic změřené při hodnotě sekundárního proudu 450 A a při koncentraci částic 50 g/l.*

## **Hodnota sekundárního proudu 610 A**

V těchto experimentech bylo vyjma nanočástic kovového železa vždy po určité době dosaženo teploty bodu varu vody a experimenty byly předčasně ukončeny (obrázek 43). Pro nanočástice kovového železa teplota po 60-ti minutách vystoupala na hodnotu 91,8 °C. V případě nanočástic a mikročástic kovového železa se hodnota oxidačně-redukčního potenciálu výrazně snížila z hodnot v rozmezí 183,2 a 198 mV na záporné hodnoty v rozmezí -340,9 a -362,9 mV. U mikročástic došlo rovněž k vzrůstu hodnot pH stejně jako u předchozích experimentů. U ostatních typů částic naměřené hodnoty pH po experimentu byly nižší než před experimentem. Oxidačně-redukční potenciál mikročástic magnetitu se mírně zvýšil z 185,8 na 211,2 mV a změna ORP u makročástic kovového železa a nanočástic magnetitu byla téměř nulová.





Obrázek 43 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s jednotlivými typy částic v závislosti na typu použitých částic změřené při hodnotě sekundárního proudu 610 A a při koncentraci částic 50 g/l.



### 3.5.3. Dílčí závěr

Porovnání experimentů při různých nastaveních hodnot sekundárního proudu lze vyvodit několik závěrů. Dosažené teploty pro všechny druhy částic byly podle předpokladu nejvyšší pro nejvyšší hodnotu sekundárního proudu (610 A).

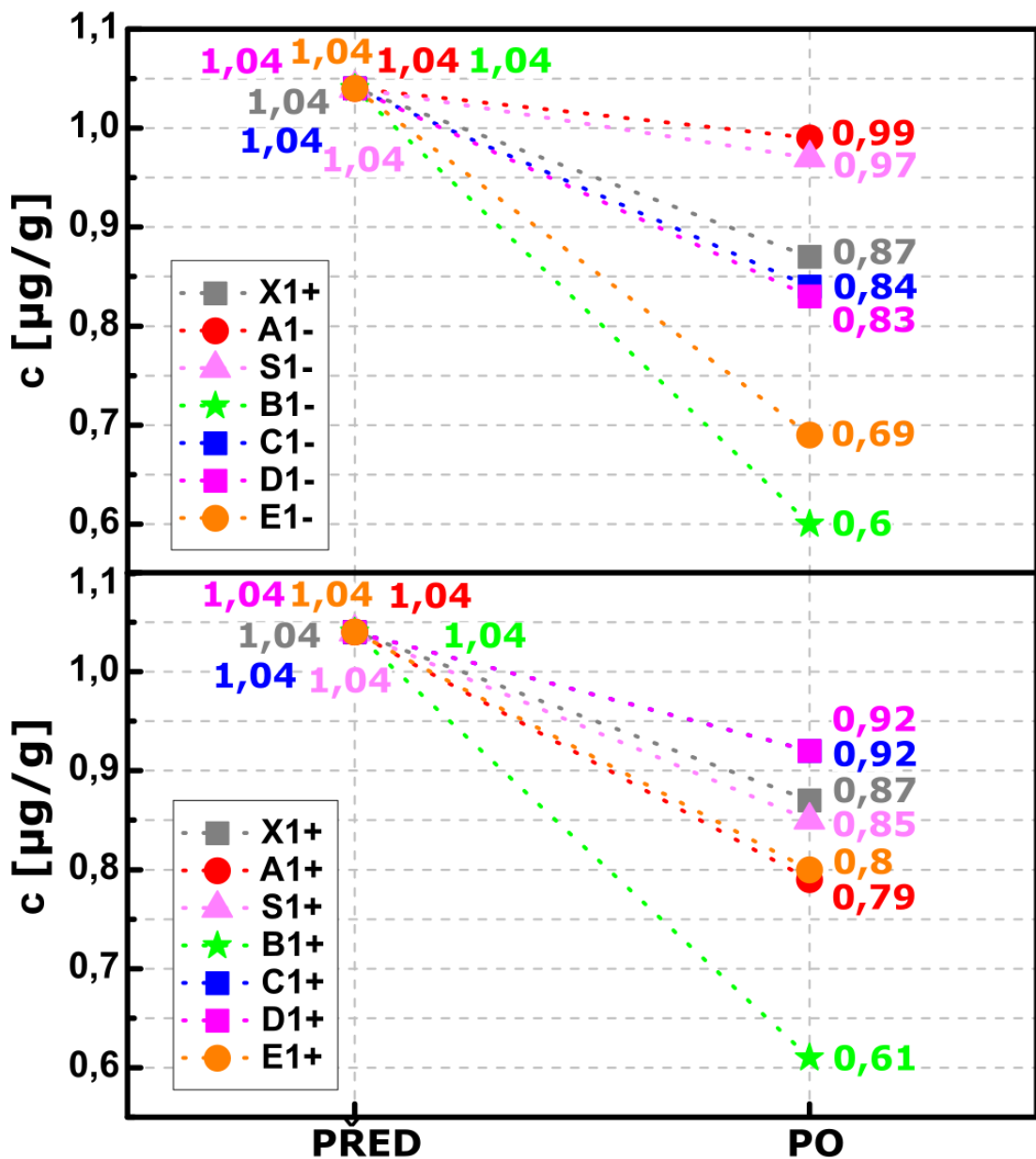
Hodnoty pH pro mikročástice kovového železa za všech nastavení vykazovaly oproti ostatním částicím vzrůst, kdežto pro makročástice kovového železa a mikročástice magnetitu hodnoty pH za všech nastavení klesly. Pro nanočástice magnetitu se hodnota pH výrazně neměnila vyjma experimentu při 610 A, kdy hodnota pH mírně klesla. U nanočástic kovového železa lze na základě experimentů při 310 a 610 A říci, že hodnota pH po experimentu byla vyšší než na začátku experimentu a vzrůst hodnoty byl výraznější s rostoucí hodnotou sekundárního proudu. Nesrovnalosti v naměřených hodnotách pH lze přisoudit nepřesnosti pH elektrody z důvodu její opotřebovanosti a nastavení měření. Hodnoty pH a ORP byly měřeny z vody nad sedimentem, nikoliv uvnitř sedimentu a hodnoty v těchto dvou místech se mohly lišit. Určitou roli mohla hrát i nestejně dlouhá doba jednotlivých experimentů, kdy některé experimenty byly ukončeny v okamžiku dosažení teploty varu.

Oxidačně-redukční potenciál se v případě makročástic kovového železa a nanočástic a mikročástic magnetitu v průběhu experimentů téměř neměnil. Hodnota ORP u nanočástic kovového železa byla při měření ORP před experimentem problematická vzhledem k okamžité reakci nanočástic s vodou a tímto způsobené rychlé změně potenciálu. Z tohoto důvodu nejsou počáteční hodnoty ORP před jednotlivými experimenty stejné a nelze je jednoduše porovnávat. Lze pouze říci, že v případě nejvyššího nastavení hodnoty sekundárního proudu došlo k výraznému poklesu ORP z hodnoty 198 na hodnotu -362,9 mV, což odpovídá předpokladům chování nanočástic kovového železa ve vodném prostředí, stejně jako zvyšující se pH. U mikročástic kovového železa hodnota ORP při 310 a 610 A klesla. Hodnoty naměřené při hodnotě sekundárního proudu 450 A nemají podobné počáteční hodnoty jako při ostatních experimentech, a proto je v tomto srovnání nelze brát v potaz.

### 3.5.4. Experimenty s modelovým kontaminantem

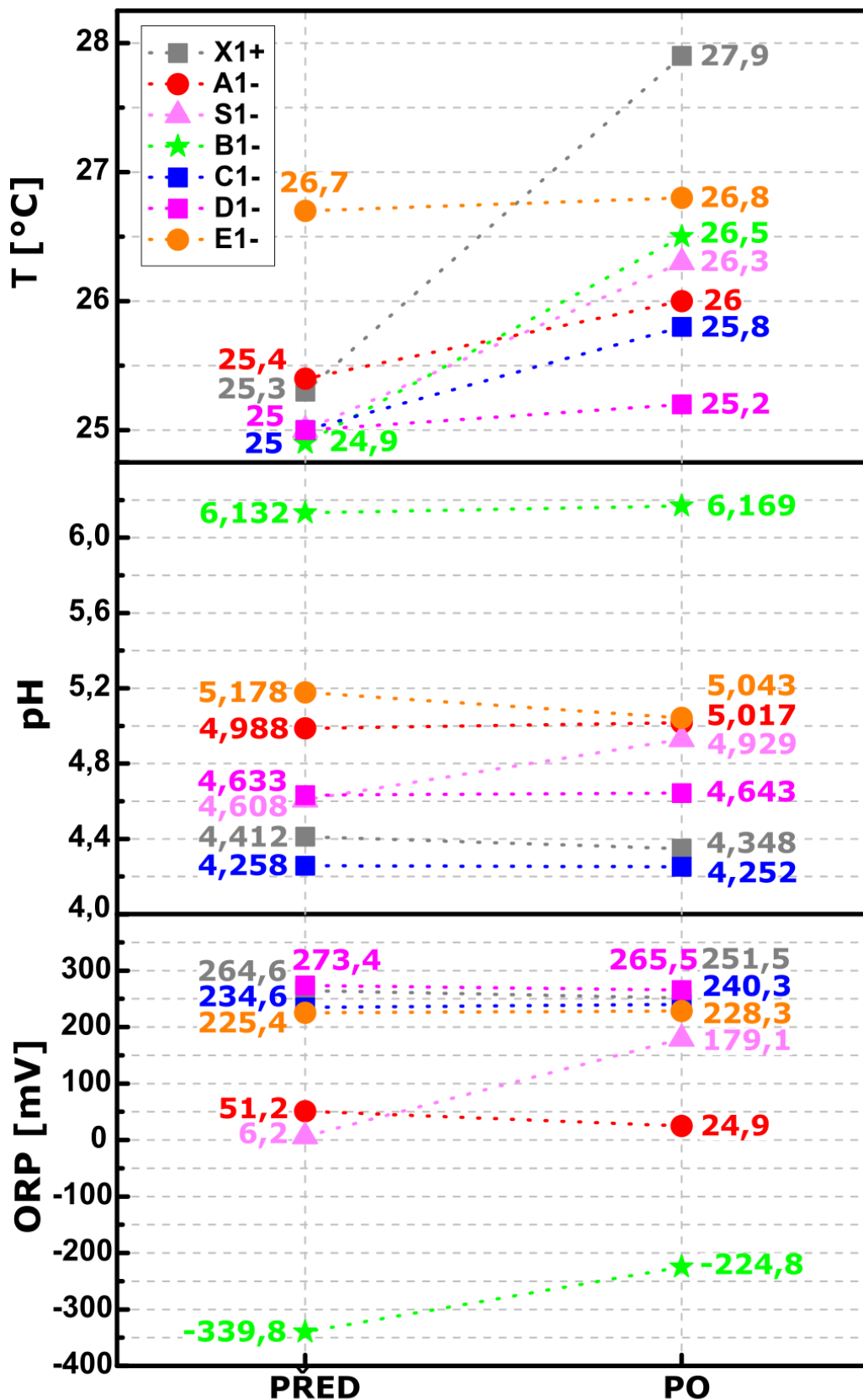
Pro experimenty, které sloužily k ověření účinnosti v procesu degradace perzistentních látek (konkrétně PFOS), s koncentrací kovových částic v sedimentu 50 g/l při hodnotě sekundárního proudu 610 A jsou naměřené hodnoty teplot, pH, redoxních potenciálů a koncentrací kontaminantu v sedimentu vypsány v tabulkách 10-11. Graficky jsou znázorněny na obrázcích 44-46, kde souvislé čáry spojující jednotlivé body v grafu mají funkci znázornit trend měnící se teploty, pH nebo ORP. Pro grafická znázornění koncentrací kontaminantu byly zvoleny průměrné hodnoty ze dvou stejných experimentů. Grafická znázornění teplot, hodnot pH a ORP jsou pro experimenty č. 1 (tzn. A1, B1, atd.). Vzorek X1+ je zavodněný písek s kontaminantem, který byl vystaven působení elektromagnetického pole na dobu 60 minut a v grafech slouží jako srovnávací hodnota.

Z tabulky 11, v níž jsou vypsány veškeré naměřené hodnoty koncentrace kontaminantu v jednotlivých vzorcích, lze vyčíst koncentrace kontaminantu v písku po jeho kontaminaci (vzorky Pa-c, PP1a-c, PP2a-c). Měření pomocí LC-MS potvrdilo, že písek byl kontaminován požadovaným množstvím látky PFOS o koncentraci 1,04  $\mu\text{g/g}$  (průměrná hodnota pro vzorky Pa-c). S touto hodnotou byly porovnávány všechny následně prováděné experimenty. V horní části obrázku 44 lze vidět hodnoty koncentrací kontaminantu v sedimentech, na které nebylo aplikováno elektromagnetické pole. Pro nanočástice a mikročástice magnetitu a makročástice kovového železa lze porovnáním s experimenty prováděnými za působení elektromagnetického pole pozorovat vyšší pokles v případě nepřítomnosti elektromagnetického pole. Hodnota koncentrace kontaminantu je ve vzorcích s mikročásticemi kovového železa B1+ a B1- téměř identická a nejnižší ze všech použitých částic. Pro nanočástice kovového železa lze potvrdit degradaci kontaminantu při porovnání A1- s A1+ z hodnoty 0,99 na 0,79  $\mu\text{g/g}$  a pro nanočástice kovového železa v sedimentu v zavodněném kontaminovaném sedimentu se sníženým pH vody (S1-, S1+) z hodnoty 0,97 na 0,85  $\mu\text{g/g}$ .



**Obrázek 44** – Grafické znázornění vývoje naměřených a zprůměrovaných koncentrací kontaminantu před (viz. vzorek Pa-c) a po experimentu v sedimentu s kontaminantem a s jednotlivými typy částic v závislosti na typu použitých částic změřené bez působení elektromagnetického pole (A1-, B-, atd.) a při hodnotě sekundárního proudu 610 A (A1+, B1+, atd.), obojí při koncentraci částic 50 g/l (označení jednotlivých vzorků viz. tabulka 10).

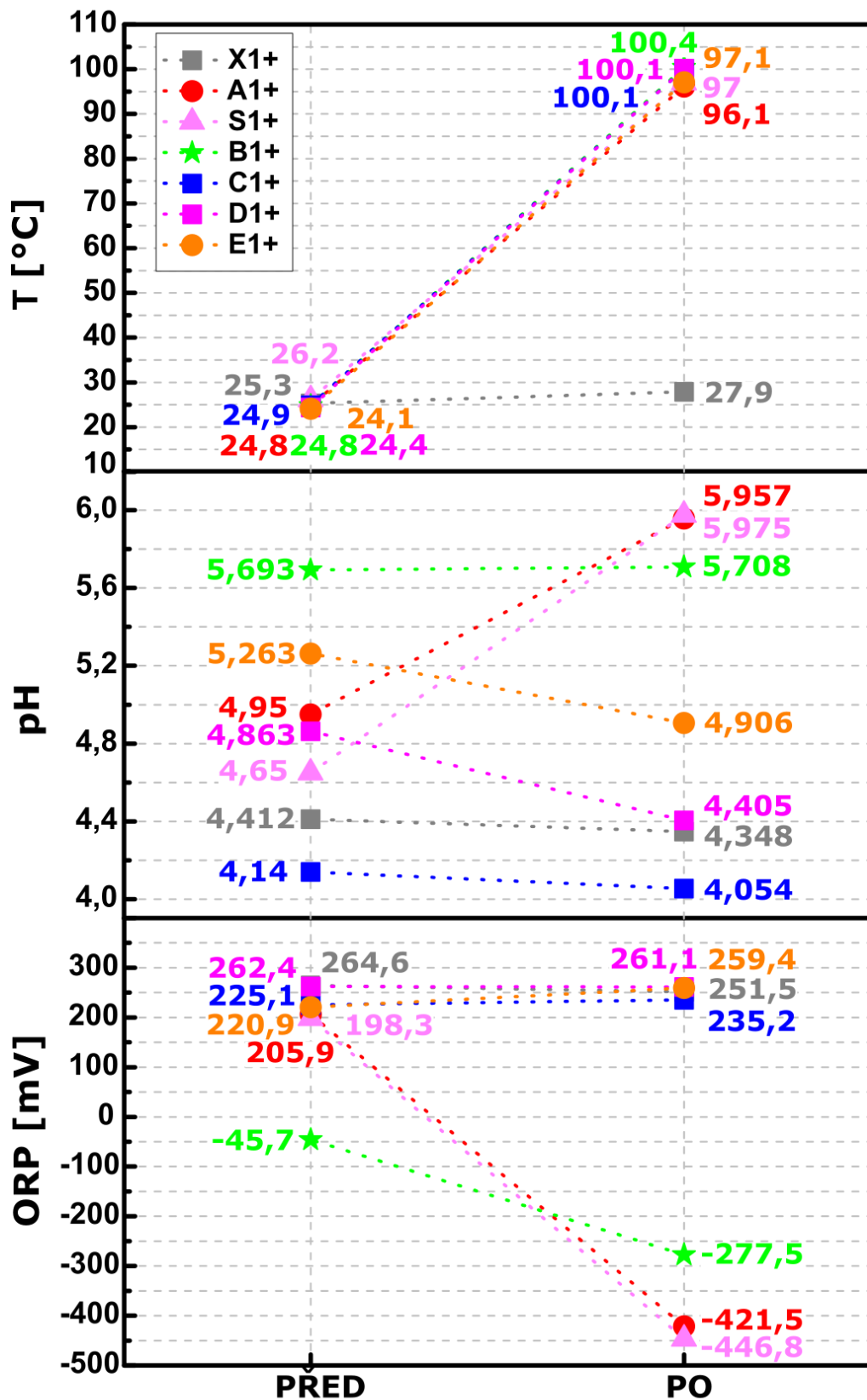
Naměřené hodnoty teplot, pH a ORP pro kontaminované sedimenty s jednotlivými typy kovových částic bez aplikace elektromagnetického pole jsou vypsány v tabulce 11 a zobrazeny na obrázku 45. Teplota v sedimentech nepřesáhla hodnotu 28 °C a hodnoty pH jsou téměř neměnné. Hodnota pH vzrostla pouze pro kontaminovaný sediment s nanočásticemi kovového železa, který byl zavodněn vodou se sníženým pH (4,019). Ke změnám v hodnotě oxidačně-redukčního potenciálu došlo v případě vzorku S1- (zvýšení z 6,2 na 179,1 mV) a také pro mikročástice kovového železa, kde se hodnota ORP rovněž zvýšila (pro B1- z -339,8 na -224,8 mV). Pro ostatní typy kovových částic zůstal redoxní potenciál s menšími odchylkami zachován.



Obrázek 45 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s kontaminantem a s jednotlivými typy částic v závislosti na typu použitých částic změřené bez aplikace elektromagnetického pole a při koncentraci částic 50 g/l (označení jednotlivých vzorků viz. tabulka 10).

V případě experimentů, které proběhly za působení elektromagnetického pole s nastavením sekundárního proudu 610 A, lze na obrázku 46 sledovat dosažení teploty bodu varu vody u všech použitých typů částic vyjma nanočástic kovového železa. Všechny ostatní experimenty byly z toho důvodu předčasně ukončeny (časy jsou vypsány v tabulce 10). Hodnoty pH pro nanočástice kovového železa (A1+, S1+) vykazují hodnoty vyšší než na začátku experimentu. Pro nanočástice (D1+) a mikročástice magnetitu (E1+) hodnota pH v průběhu experimentu klesla. U ostatních typů částic zůstala hodnota pH téměř neměnná. Oxidačně-redukční potenciál v kontaminovaném sedimentu s nanočásticemi kovového železa výrazně poklesl z hodnot 205,9 a 198,3 mV na -421,5 a -446,8 mV. Pokles ORP je rovněž zjevný u mikročástic kovového železa. Hodnota ORP se pro makročástice kovového železa a pro nanočástice a mikročástice magnetitu téměř neměnila.





*Obrázek 46 – Grafické znázornění vývoje naměřených hodnot teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s kontaminantem a s jednotlivými typy částic v závislosti na typu použitých částic změřené při hodnotě sekundárního proudu 610 A a při koncentraci částic 50 g/l (označení jednotlivých vzorků viz. tabulka 10).*

*Tabulka 10 - Tabulka s parametry naměřenými při experimentech s kontaminantem.*

	Typ vzorku	t [min]	Před experimentem			Po experimentu		
			T [°C]	pH	ORP [mV]	T [°C]	pH	ORP [mV]
<b>Pa</b>	písek	0				-		
<b>Pb</b>	písek	0				-		
<b>Pc</b>	písek	0				-		
<b>PP1a</b>	písek po týdnu	0				-		
<b>PP1b</b>	písek po týdnu	0				-		
<b>PP1c</b>	písek po týdnu	0				-		
<b>PP2a</b>	písek po týdnu	0				-		
<b>PP2b</b>	písek po týdnu	0				-		
<b>PP2c</b>	písek po týdnu	0				-		
<b>X1+</b>	bez částic	60	25,3	4,412	264,6	27,9	4,348	251,5
<b>X2+</b>	bez částic	60	24,7	4,508	229,9	27,9	4,443	213,3
<b>Y1+</b>	bez částic	60	24,6	4,822	208,4	28,3	4,375	252
<b>Y2+</b>	bez částic	60	23,8	4,735	233,4	28	4,233	281,4
<b>A1+</b>	NanoFe	60	24,8	4,95	205,9	96,1	5,957	-421,5
<b>A2+</b>	NanoFe	60	25	4,95	15,7	96,7	6,618	-402,9
<b>A1-</b>	NanoFe	60	25,4	4,988	51,2	26	5,017	24,9
<b>A2-</b>	NanoFe	60	25,5	4,72	40,8	26	5,116	-282,6
<b>S1+</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	60	26,2	4,65	198,3	97	5,975	-446,8
<b>S2+</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	60	25,9	4,737	192	94,3	6,127	-364,1
<b>S1-</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	60	25,3	4,608	6,2	26,3	4,929	179,1
<b>S2-</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	60	25,9	4,736	27,3	26,4	4,771	142,1
<b>B1+</b>	MikroFe	36	24,8	5,693	-45,7	100,4	5,708	-277,5
<b>B2+</b>	MikroFe	31	24,9	4,848	-482,1	100,3	5,662	-316,8
<b>B1-</b>	MikroFe	36	24,9	6,132	-339,8	26,5	6,169	-224,8
<b>B2-</b>	MikroFe	31	25	5,453	-550,2	25,9	5,491	-577,6
<b>C1+</b>	MakroFe	20	24,9	4,14	225,1	100,1	4,054	235,2
<b>C2+</b>	MakroFe	24	24,9	4,371	109	96,6	3,964	155,4
<b>C1-</b>	MakroFe	20	25	4,258	234,6	25,8	4,252	240,3
<b>C2-</b>	MakroFe	24	24,9	4,316	193,7	25,7	4,217	207,7
<b>D1+</b>	NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30	24,4	4,863	262,4	100,1	4,405	261,1
<b>D2+</b>	NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30	24,3	4,793	248,3	100,1	4,442	266,1
<b>D1-</b>	NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30	25	4,633	273,4	25,2	4,643	265,5
<b>D2-</b>	NanoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30	24,3	4,736	247,8	25	4,606	260,5
<b>E1+</b>	MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	24,1	5,263	220,9	97,1	4,906	259,4
<b>E2+</b>	MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	27,4	5,177	268,7	99,9	4,711	266,4
<b>E1-</b>	MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	26,7	5,178	225,4	26,8	5,043	228,3
<b>E2-</b>	MikroFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	26,4	4,761	261,7	27	5,035	281,3

(*T* – teploty naměřené před a po experimentu, *pH* – hodnoty *pH* před a po experimentu, *ORP* – hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu před a po experimentu, *t* – doba trvání experimentu).

*Tabulka 11 - Tabulka s parametry naměřenými při experimentech s kontaminantem.*

	<b>Typ vzorku</b>	<b>c [ug/g]</b>	<b>Průměr c [ug/g]</b>	<b>SD</b>	<b>RSD[%]</b>
<b>Pa</b>	písek	1,049735717	1,040552227	0,03235	3,10906
<b>Pb</b>	písek	1,06731901			
<b>Pc</b>	písek	1,004601954			
<b>PP1a</b>	písek po týdnu	1,097678794	0,937230561	0,14619	15,5983
<b>PP1b</b>	písek po týdnu	0,902441642			
<b>PP1c</b>	písek po týdnu	0,811571248			
<b>PP2a</b>	písek po týdnu	0,864330205	0,947552384	0,14739	15,5543
<b>PP2b</b>	písek po týdnu	1,117724401			
<b>PP2c</b>	písek po týdnu	0,860602545			
<b>X1+</b>	bez částic	0,939296992	0,870813063	0,09685	11,1219
<b>X2+</b>	bez částic	0,802329135			
<b>Y1+</b>	bez částic	1,046464854	1,018118329	0,04009	3,93746
<b>Y2+</b>	bez částic	0,989771803			
<b>A1+</b>	NanoFe	0,689208898	0,790819634	0,1437	18,1709
<b>A2+</b>	NanoFe	0,892430369			
<b>A1-</b>	NanoFe	0,986584792	0,99036456	0,00535	0,53974
<b>A2-</b>	NanoFe	0,994144327			
<b>S1+</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	0,99418903	0,855038436	0,19679	23,0152
<b>S2+</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	0,715887843			
<b>S1-</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	0,968008869	0,967199219	0,00115	0,11838
<b>S2-</b>	NanoFe (pH <sub>vody</sub> = 4,019)	0,966389568			
<b>B1+</b>	MikroFe	0,595441233	0,616264462	0,02945	4,77855
<b>B2+</b>	MikroFe	0,637087691			
<b>B1-</b>	MikroFe	0,59572537	0,60462675	0,01259	2,08202
<b>B2-</b>	MikroFe	0,61352813			
<b>C1+</b>	MakroFe	1,064342368	0,923153107	0,19967	21,6293
<b>C2+</b>	MakroFe	0,781963846			
<b>C1-</b>	MakroFe	0,787491858	0,842265945	0,07746	9,19689
<b>C2-</b>	MakroFe	0,897040031			
<b>D1+</b>	NanoFe3O4	0,874607844	0,919569429	0,06359	6,91468
<b>D2+</b>	NanoFe3O4	0,964531014			
<b>D1-</b>	NanoFe3O4	0,823750284	0,826011287	0,0032	0,38711
<b>D2-</b>	NanoFe3O4	0,828272289			
<b>E1+</b>	MikroFe3O4	0,744029826	0,80042703	0,07976	9,96439
<b>E2+</b>	MikroFe3O4	0,856824234			
<b>E1-</b>	MikroFe3O4	0,812418713	0,68513549	0,18001	26,273
<b>E2-</b>	MikroFe3O4	0,557852266			

(*c* – koncentrace kontaminantu ve vzorku, *SD* – odchylka, *RSD* – relativní odchylka).

### 3.5.5. Dílčí závěr

U nanočástic kovového železa (vzorky A a S) byla předpokládána nejvyšší schopnost degradace kontaminantu pod vlivem jejich ohřevu pomocí elektromagnetického pole a ta byla těmito experimenty potvrzena. Pro mikročástice je finální koncentrace kontaminantu ve vzorcích B přibližně 0,6 µg/g, avšak tato hodnota je identická i pro vzorky, na které nebylo aplikováno elektromagnetické pole. Z tohoto důvodu nelze v tomto případě jednoznačně určit vliv ohřevu mikročástic kovového železa pomocí elektromagnetického pole na degradaci kontaminantu. Dále by hodnota koncentrace kontaminantu ve vzorku X1+ měla být přibližně stejná jako výchozí koncentrace (tedy 1,04 µg/g). Koncentrace kontaminantu ve vzorcích C-, D- a E- jsou nižší než pro předpokládané vzorky C+, D+ a E+. Toto neočekávané chování je přisuzováno zprůměrování více naměřených hodnot, jejichž hodnoty se v některých případech mezi sebou výrazně lišily (viz. relativní směrodatná odchylka v tabulce 11). Svou roli mohly hrát i rozdílné doby trvání experimentu a také možné nedokonalé extrakce vzorků v procesu zrychlené extrakce rozpouštědlem.

Naměřené hodnoty teplot, pH a ORP pro kontaminované sedimenty s jednotlivými typy kovových částic bez aplikace elektromagnetického pole potvrzují očekávanou žádnou nebo velmi malou změnu v těchto hodnotách. V případě vzorků S-ke zvýšeným hodnotám pH na konci experimentu došlo nejspíš v důsledku vyrovnávání pH s křemenným pískem a nanočásticemi kovového železa, jelikož je naměřená hodnota (4,929 pro S1-) srovnatelná pro sediment s nanočásticemi kovového železa beze změny pH vody (tzn. 5,017 pro A1-).

V případě většiny experimentů byla dosažena teplota varu vody a tyto experimenty musely být z tohoto důvodu předčasně ukončeny. Podle očekávání byla hodnota pH pro nanočástice kovového železa (A1+, S1+) na konci experimentu vyšší. Pro tento druh částic redoxní potenciál v průběhu experimentu výrazně poklesnul. Vzrůst pH a výrazný pokles ORP je u nanočástic kovového železa předpokladem pro degradaci perzistentních látek a byl v této práci potvrzen.

## 4. Diskuze výsledků

### Vliv nízkofrekvenčního elektromagnetického pole na reaktivitu nanočástic kovového železa

V práci [7] Phenrat a spol. využívali vlivu nízkofrekvenčního (150 kHz) elektromagnetického pole (EMP) na ohřev nanočástic kovového železa pro zvýšení účinnosti odstraňování trichlorethylenu (TCE) z modelového sedimentu. Nanočástice se v elektromagnetickém poli zahřívají, protože jsou feromagnetické (dochází k indukčnímu ohřevu). Zahřátím částic je zvýšena jejich reaktivita a zároveň usnadněna desorpce kontaminantu z půdy, na kterou je kontaminant sorbován (tzn. jedná se o proces termické desorpce). V uvedené práci se podařilo dosáhnout teplot až 120 °C během 20-ti minut. Experimenty byly prováděny mimo jiné s nanočásticemi kovového železa Nanofer 25 (NANOIRON, s.r.o) a nanočásticemi magnetitu. V reakční vialce o objemu 20 ml bylo 10 ml kapaliny s nanočásticemi v koncentraci 10 g/l a kontaminantem (TCE) v koncentraci 50 mg/l. Experiment probíhal v 5-ti cyklech po 2 hodinách – 60 minut aplikace EMP s měřením teploty na konci, 60 minut bez EMP na třepačce. Zdroj elektromagnetického pole byl sestaven v laboratoři a produkoval elektromagnetické pole o velikosti proudu 15 A s frekvencí 150 kHz. Experimenty byly uskutečněny i bez EMP se zahříváním vialky na stejnou teplotu jako v experimentech s EMP. Byla sledována hodnota ORP. Pro sledování dechlorace a desorpce TCE ze zeminy byly experimenty provedeny i v kontaminovaném sedimentu. Bylo připraveno 8 ml zvodnělého písku (sedimentu) s TCE v koncentraci 100 mg/l a 50 dnů ponecháno na třepačce. Poté byla ověřena koncentrace kontaminantu a přidány nanočástice kovového železa v koncentraci 10 g/l. Experimenty s EMP proběhly v sedmi cyklech po 2 hodinách. Práce potvrdila urychlení desorpce TCE a zvýšení účinnosti dechlorace díky působení EMP na nanočástice. V [54] proběhla podobná studie s využitím nanočástic kovového železa modifikovaných polystyren-sulfonátem. Takto modifikované nanočástice byly rovněž účinnou remediační technologií pro TCE.

V porovnání s experimenty v této diplomové práci se v práci [7] podařilo dosáhnout během 35 minut teploty přibližně 70 °C (hodnota odečtena z grafu Figure 1), zatímco v této diplomové práci byla teplota v čase 35-ti minut 78,1 °C (viz. Tabulka X4). Bylo sice dosaženo vyšších teplot, avšak tyto experimenty nelze jednoduše srovnávat hned z několika důvodů: Zásadním rozdílem je frekvence EMP - zatímco v článku využívali zdroj o frekvenci 150 kHz, v této práci byl k dispozici zdroj o frekvenci 50 kHz. Rovněž může hrát roli velikost reakční nádoby - v [7] experimenty probíhaly v 20 ml uzavřené vialce, zatímco zde v 250 ml otevřeném vysokém odměrném válci. Podstatná je také koncentrace nanočástic (10 g/l a 50 g/l). V této práci bylo při koncentraci nanočástic 10 g/l dosaženo během 60-to minut pouhých 38 °C.

### Účinnost redukce PFOS pomocí nanočástic kovového železa

V článcích [55, 56] se Arvaniti a spol. zabývali odstraňováním perfluorovaných sloučenin (PFC - perfluorinated compounds) z vodního prostředí. Využívali k tomu nanočástice kovového železa s povrchovou vrstvou MgAC (Mg-aminoclay) a nanočástice bez povrchové modifikace, které si připravili v rámci předchozích studií a komerční nanočástice stabilní na vzduchu NANO FER STAR (NANO IRON, s.r.o). Experimenty byly prováděny v roztoku nanočástic kovového železa o koncentraci 1 g/l a PFC o koncentraci 200 µg/l v objemu 100 ml (80 ml [56]). Nádoba s roztokem

byla umístěna na laboratorní třepačku po celou dobu experimentu. Byl sledován vliv změny pH, teploty a koncentrace nanočástic na účinnost odstraňování kontaminantu. Experimenty prováděli i s polutantem PFOS a s nanočásticemi kovového železa stabilními na vzduchu NANOFER STAR stejně jako v této diplomové práci. Pro tyto nanočástice nebyla pozorována změna koncentrace PFOS, kdežto u nanočástic povrchově modifikovaných MgAC byla účinnost odstranění PFOS z reakčních roztoků při pokojové teplotě kolem 90 % a při 55 °C přibližně 30 % [55]. Odstraňování kontaminantu bylo účinnější se zvyšující se koncentrací nanočástic, s nízkými hodnotami pH a nízkými teplotami. Bylo prokázáno odstranění polutantu jak ve formě sorpce, tak jeho degradace.

Porovnání s pracemi [55, 56] lze sledovat vliv EMP na účinnost redukce kontaminantu (PFOS) pomocí nanočástic kovového železa. Zatímco byla v těchto pracích použita vyšší koncentrace PSOF (200 µg/l = 2 ppm) a stejný reakční čas (60 minut), nebyl pozorován pokles koncentrace PFOS. Oproti tomu v této diplomové práci byla koncentrace kontaminantu nižší (1 ppm) a došlo k poklesu koncentrace kontaminantu přibližně o 20 %. Zásadním rozdílem je velký rozdíl v použitých koncentracích nanočástic kovového železa (1 g/l a 50 g/l) a v reakčním prostředí (vodný roztok a zavodněný sediment). I přes tyto rozdíly lze říci, že aplikací elektromagnetického pole lze zvýšit účinnost odstranění perzistentních polutantů.

## Závěr

Cílem diplomové práce bylo zavedení metodiky pro indukční ohřev především nanočástic kovového železa. Bylo navrženo experimentální uspořádání a byla diskutována studie vlivu nízkofrekvenčního elektromagnetického pole na reaktivitu nanočástic kovového železa. Studie byla navíc doplněna experimenty i s dalšími typy částic a jejich kompletní fázovou a strukturní charakteristikou. Pro účely sledování redukční účinnosti částic v daném experimentálním systému byly sledovány fyzikálně-chemické parametry (T, pH a ORP) a pro ověření, zda je metoda účinná i v procesu degradace perzistentních látek, byly na závěr provedeny experimenty s vybraným modelovým kontaminantem (PFOS).

Experimenty byly prováděny s nano-, mikro- a makročásticemi kovového železa a s nano- a mikročásticemi magnetitu. Pro všechny typy částic byla ověřena teplotní závislost na nastavení hodnoty sekundárního proudu (310, 450 a 610 A) a na čase experimentu a byl potvrzen indukční ohřev částic. Při srovnání teplot dosažených v sedimentu při nejvyšší hodnotě sekundárního proudu lze částice od nejvýkonnějších (tedy zahřívajících sediment na nejvyšší teplotu) seřadit následovně: mikročástice magnetitu, makro-, mikro- a nanočástice kovového železa a nanočástice magnetitu. Byly naměřeny hysterezní smyčky a z jejich obsahu vypočteny ztrátové výkony částic. Podle vypočtených hodnot jsou nejvýkonnější nanočástice kovového železa a mikročástice magnetitu. Nesrovnalosti naměřených a vypočtených hodnot mohou být mimo jiné způsobeny především účinností přenosu tepla z částic do okolí, kdy je u větších částic předpokládána větší účinnost.

V průběhu experimentu může povrch částic kovového železa oxidovat. Pro analýzu tohoto jevu byly u nano- a mikročástic kovového železa provedeny tříhodinové experimenty s ohřevem v elektromagnetickém poli na teplotu 58,1 °C pro nanočástice a na teplotu bodu varu vody pro mikročástice kovového železa zakončené porovnáním difrakčních záznamů částic před a po skončení experimentu. Experimenty prokázaly, že u těchto částic nedošlo k pozorovatelné oxidaci.

V další sérii experimentů byly kromě teploty navíc sledovány hodnoty pH a redoxního potenciálu, a to v závislosti na koncentraci částic (50, 25, 10 a 5 g/l) a na velikosti hodnoty nastavení sekundárního proudu. Nejvyšší dosažené teploty pro všechny druhy částic byly naměřeny pro nejvyšší hodnotu sekundárního proudu. U nanočástic kovového železa byl potvrzen trend klesajícího ORP a zvyšující se hodnoty pH, který je očekáván při jejich reaktivitě ve vodném prostředí.

Experimenty s modelovým kontaminantem posloužily k demonstraci metodiky využívající indukční ohřev za účelem řízení reaktivity částic. Schopnost degradace kontaminantu pod vlivem elektromagnetického pole byla potvrzena u nanočástic kovového železa. U ostatních typů částic nelze diskutovat vliv elektromagnetického pole na degradaci PFOS, jelikož naměřené hodnoty koncentrace kontaminantu jsou v případě experimentů bez působení elektromagnetického pole stejné, ne-li nižší než při působení pole. Tyto nesrovnalosti mohou být způsobeny například nedokonalou extrakcí vzorku.

Tato metodika by mohla najít své uplatnění v rámci doplnění stávajících sanačních technologií, zejména dekontaminace kalů a půd se specifickým typem kontaminace.





## Seznam použitých zdrojů

- [1] ZOU, Yidong, Xiangxue WANG, Ayub KHAN, Pengyi WANG, Yunhai LIU, Ahmed ALSAEDI, Tasawar HAYAT a Xiangke WANG. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, **50**(14), 7290–7304. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b01897
- [2] FAN, Dimin, Denis O'CARROLL, Daniel W. ELLIOTT, Zhong XIONG, Paul G. TRATNYEK, Richard L. JOHNSON a Ariel Nunez GARCIA. Selectivity of Nano Zerovalent Iron in In Situ Chemical Reduction: Challenges and Improvements. *Remediation Journal* [online]. 2016, **26**(4), 27–40. ISSN 1051-5658. Dostupné z: doi:10.1002/rem.21481
- [3] O'CARROLL, Denis, Brent SLEEP, Magdalena KROL, Hardiljeet BOPARAI a Christopher KOCUR. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* [online]. 2013, **51**, 104–122. ISSN 03091708. Dostupné z: doi:10.1016/j.advwatres.2012.02.005
- [4] QU, Xiaolei, Pedro J J ALVAREZ a Qilin LI. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research* [online]. 2013, **47**(12), 3931–3946. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2012.09.058
- [5] MATĚJŮ, Vít. *Integrované sanační technologie*. B.m.: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim, 2016. ISBN 978-80-86832-91-3.
- [6] TANG, Samuel C N a Irene M C LO. Magnetic nanoparticles : Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research* [online]. 2013, **47**(8), 2613–2632. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2013.02.039
- [7] PHENRAT, Tanapon, Thippawan THONGBOOT a Gregory V. LOWRY. Electromagnetic Induction of Zerovalent Iron (ZVI) Powder and Nanoscale Zerovalent Iron (NZVI) Particles Enhances Dechlorination of Trichloroethylene in Contaminated Groundwater and Soil: Proof of Concept. *Environmental Science and Technology* [online]. 2016, **50**(2), 872–880. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.5b04485
- [8] FU, Fenglian, Dionysios D DIONYSIOU a Hong LIU. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment : A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2014, **267**, 194–205. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.062
- [9] ČERNÍK, Miroslav a KOLEKTIV. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. B.m.: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2010. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [10] NURMI, James T, Paul G TRATNYEK, James E AMONETTE, Klaus PECHER, Chongmin WANG, John C LINEHAN, Dean W MATSON, R L E E PENN a Michelle D DRIESSEN. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles : Spectroscopy , Electrochemistry , and Kinetics [online]. 2005, 1221–1230. Dostupné z: doi:10.1021/es049190u

- [11] STEFANIUK, Magdalena, Patryk OLESZCZUK a Yong Sik OK. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016, **287**, 618–632. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.11.046
- [12] SOUKUPOVA, Jana, Radek ZBORIL, Ivo MEDRIK, Jan FILIP, Klara SAFAROVA, Radim LEDL, Miroslav MASHLAN, Jaroslav NOSEK a Miroslav CERNIK. Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface and site application. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **262**, 813–822. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.10.024
- [13] LI, Lingyun, Jiwei HU, Xuedan SHI, Mingyi FAN, Jin LUO a Xionghui WEI. Nanoscale zero-valent metals: a review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2016, **23**(18), 17880–17900. ISSN 16147499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-016-6626-0
- [14] KOLEKTIV. *Kompendium sanačních technologií*. B.m.: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim, 2006. ISBN 80-86832-15-5.
- [15] NĚMEČEK, Jan, Petr POKORNÝ, Ondřej LHOTSKÝ, Vladislav KNYTL, Petra NAJMANOVÁ, Jana STEINOVÁ, Miroslav ČERNÍK, Alena FILIPOVÁ, Jan FILIP a Tomáš CAJTHAML. Combined nano-biotechnology for in-situ remediation of mixed contamination of groundwater by hexavalent chromium and chlorinated solvents. *Science of the Total Environment* [online]. 2016, **563–564**, 822–834. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.019
- [16] RIBAS, D., M. ČERNÍK, J. A. BENITO, J. FILIP a V. MARTI. Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **320**, 290–299. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.03.056
- [17] VERMEULEN, F. a B. MCGEE. In situ electromagnetic heating for hydrocarbon recovery and environmental remediation. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. 2000, **39**(8), 24–28.
- [18] SRIRATTANA, Supawan, Kitsanateen PIAOWAN, Gregory V. LOWRY a Tanapon PHENRAT. Electromagnetic induction of foam-based nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles to thermally enhance non-aqueous phase liquid (NAPL) volatilization in unsaturated porous media: Proof of concept. *Chemosphere* [online]. 2017, **183**, 323–331. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.114
- [19] MUELLER, Nicole C., Jürgen BRAUN, Johannes BRUNS, Miroslav ČERNÍK, Peter RISSING, David RICKERBY a Bernd NOWACK. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2012, **19**(2), 550–558. ISSN 09441344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-011-0576-3
- [20] TOSCO, Tiziana, Marco PETRANGELI, Carolina CRUZ a Rajandrea SETHI. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2014, **77**, 10–21. ISSN 0959-6526.

Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2013.12.026

- [21] CRANE, R A a T B SCOTT. Nanoscale zero-valent iron : Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, **211–212**, 112–125. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.073
- [22] FILIP, Jan, František KARLICKÝ, Zdeněk MARUŠÁK, Petr LAZAR, Miroslav ČERNÍK, Michal OTYEPKA a Radek ZBOŘIL. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, **118(25)**, 13817–13825. ISSN 19327455. Dostupné z: doi:10.1021/jp501846f
- [23] FAN, Dimin, Graham O'BRIEN JOHNSON, Paul G. TRATNYEK a Richard L. JOHNSON. Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR). *Environmental Science and Technology* [online]. 2016, **50(17)**, 9558–9565. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b02170
- [24] FARAJI, M, Y YAMINI a M REZAEI. Iranian Chemical Society Magnetic Nanoparticles : Synthesis , Stabilization , Functionalization , Characterization , and Applications. 2010, **7(1)**, 1–37.
- [25] STANICKI, Dimitri, Luce Vander ELST, Robert N MULLER a Sophie LAURENT. ScienceDirect Synthesis and processing of magnetic nanoparticles. *Current Opinion in Chemical Engineering* [online]. 2015, **8**, 7–14. ISSN 2211-3398. Dostupné z: doi:10.1016/j.coche.2015.01.003
- [26] BITTOVÁ, Barbara. *Superparamagnetism in nanomaterials*. B.m., 2008. Charles University in Prague.
- [27] MOHAMMED, Leena, Hassan G GOMAA, Doaa RAGAB a Jesse ZHU. Particuology Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications : A review. *Particuology* [online]. 2017, **30**, 1–14. ISSN 1674-2001. Dostupné z: doi:10.1016/j.partic.2016.06.001
- [28] JILES, D. C. a D. L. ATHERTON. Theory of ferromagnetic hysteresis (invited). *Journal of Applied Physics* [online]. 1984, **55(6)**, 2115–2120. ISSN 00218979. Dostupné z: doi:10.1063/1.333582
- [29] SUN, Yuan-pang, Xiao-qin LI, Jiasheng CAO, Wei-xian ZHANG a H Paul WANG. Characterization of zero-valent iron nanoparticles [online]. 2006, **120**, 47–56. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2006.03.001
- [30] SUN, Sheng Nan, Chao WEI, Zan Zan ZHU, Yang Long HOU, Subbu S. VENKATRAMAN a Zhi Chuan XU. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications. *Chinese Physics B* [online]. 2014, **23(3)**. ISSN 16741056. Dostupné z: doi:10.1088/1674-1056/23/3/037503
- [31] MAHMOUDI, Morteza, Shilpa SANT, Ben WANG, Sophie LAURENT a Tapas SEN. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2011, **63(1–2)**, 24–46. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2010.05.006

- [32] FILIP, Jan. *RTG prášková difrakce a RTG flourescenční spektroskopie v (nano)materiálovém výzkumu* [online]. nedatováno. Dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/download/2010/03-ws/difrakce.pdf>
- [33] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. *Transmisní elektronová mikroskopie nanopráškových materiálů*. B.m., 2010. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [34] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie*. B.m.: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN 978-80-244-2739-3.
- [35] *Katalog RCPTM - PPMS* [online]. Dostupné z: [https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp3\\_Katalog\\_RCPTM\\_ppms\\_cs.pdf](https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp3_Katalog_RCPTM_ppms_cs.pdf)
- [36] MAŠLÁŇ, Miroslav. *Mössbauerova spektroskopie*. B.m.: Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, 1993. ISBN 80 – 7067 – 269 - 2.
- [37] VÍCHOVÁ, Viktorie. *In-situ vysokoteplotní mössbauerovská studie krystalizace amorfního Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. B.m., 2017. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [38] KEPOVÁ, Lucie. *EXTRAKCE PEVNOU FÁZÍ V ANALÝZE VYBRANÝCH SYNTETICKÝCH INHIBITORŮ FOSFODIESTERÁZY PDE-5 METODOU HPLC/MS*. B.m., 2013. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [39] RICHTER, Bruce E, Brian A JONES, John L EZZELL, Nathan L PORTER, Dionex CORPORATION, Titan WAY a P O BOX. Accelerated Solvent Extraction : A Technique for Sample Preparation [online]. 1996, **68**(6), 1033–1039. Dostupné z: doi:10.1021/ac9508199
- [40] LLORCA, Marta, Marinella FARRÉ, Yolanda PICÓ a Damià BARCELÓ. Development and validation of a pressurized liquid extraction liquid chromatography – tandem mass spectrometry method for perfluorinated compounds determination in fish [online]. 2009, **1216**, 7195–7204. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2009.06.062
- [41] *Liquid chromatography-mass spectrometry* [online]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_chromatography-mass\\_spectrometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_chromatography-mass_spectrometry)
- [42] NIESSEN, Wilfries M. A. *Liquid chromatography-mass spectrometry*. 3. vyd. B.m.: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 978-0-8247-4082-5.
- [43] *NANOFER STAR* [online]. Dostupné z: <http://nanoiron.cz/cz/produkty/nanozelezo/nanofer-star>
- [44] *C100.29 - Iron Powder for Flame Cutting* [online]. Dostupné z: [https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/sharepoint/brochures-and-datasheets---all-documents/c10029\\_iron\\_powder\\_for\\_flame\\_cutting.pdf](https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/sharepoint/brochures-and-datasheets---all-documents/c10029_iron_powder_for_flame_cutting.pdf)
- [45] JIRICEK, Marek, Ondra SRACEK a Vaclav JANDA. Removal of chlorinated solvents from carbonate-buffered water by zero-valent iron [online]. 2007, **5**(1), 87–106. Dostupné z: doi:10.2478/s11532-006-0071-8
- [46] *FEPREN B630* [online]. Dostupné z: <https://www.precheza.cz/root/ke-stazeni/TDL/tdl-fepren-b630.pdf>
- [47] *Katalog RCPTM - SEM* [online]. Dostupné z: <https://www.rcptm.com/wp->

content/uploads/2015/12/vp2\_Katalog\_RCPTM\_sem\_cs.pdf

- [48] *Katalog RCPTM - TEM* [online]. Dostupné z: [https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp2\\_Katalog\\_RCPTM\\_tem\\_cs.pdf](https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp2_Katalog_RCPTM_tem_cs.pdf)
- [49] *Katalog RCPTM - XRD* [online]. Dostupné z: [https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp7\\_Katalog\\_RCPTM\\_xrd\\_cs.pdf](https://www.rcptm.com/wp-content/uploads/2015/12/vp7_Katalog_RCPTM_xrd_cs.pdf)
- [50] PECHOUSEK, J, R PROCHAZKA, D JANCIK, J FRYDRYCH a M MASHLAN. Universal LabVIEW-powered Mössbauer spectrometer based on USB , PCI or PXI devices [online]. 2010. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/217/1/012006
- [51] PECHOUŠEK, J, D JAN, J FRYDRYCH, J Ě NAVA a P NOVÁK. Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM [online]. 2012, **193**, 186–193. Dostupné z: doi:10.1063/1.4759489
- [52] KŘESINOVÁ, Zdena, Lucie LINHARTOVÁ, Klára PETRŮ, Lucie KREJČOVÁ, Kamila ŠRÉDLOVÁ, Ondřej LHOTSKÝ, Zdeněk KAMENÍK a Tomáš CAJTHAML. Method for analysis of psychopharmaceuticals in real industrial wastewater and groundwater with suspended organic particulate matter using solid phase extraction disks extraction and ultra-high performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectro. *Journal of Chromatography A* [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2016.02.035
- [53] KAŠLÍK, Josef, Jan KOLAŘÍK, Jan FILIP, Ivo MEDŘÍK, Ondřej TOMANEC, Martin PETR, Ondřej MALINA, Radek ZBOŘIL a Paul G TRATNYEK. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal [online]. 2018, **354**(August), 335–345. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.08.015
- [54] PHENRAT, Tanapon a Itsaraphong KUMLOET. Electromagnetic induction of nanoscale zerovalent iron particles accelerates the degradation of chlorinated dense non-aqueous phase liquid: Proof of concept. *Water Research* [online]. 2016, **107**, 19–28. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2016.10.035
- [55] ARVANITI, Olga S., Yuhoon HWANG, Henrik R. ANDERSEN, Thomaidis S. NIKOLAOS a Stasinakis S. ATHANASIOS. Removal of Perfluorinated Compounds From Water using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Singapore international Water Week* [online]. 2014. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Henrik\\_Andersen/publication/262913903\\_Removal\\_of\\_Perfluorinated\\_Compounds\\_From\\_Water\\_using\\_Nanoscale\\_Zero-Valent\\_Iron/links/02e7e539311d9a88b8000000/Removal-of-Perfluorinated-Compounds-From-Water-using-Nanoscale-Zero-V](https://www.researchgate.net/profile/Henrik_Andersen/publication/262913903_Removal_of_Perfluorinated_Compounds_From_Water_using_Nanoscale_Zero-Valent_Iron/links/02e7e539311d9a88b8000000/Removal-of-Perfluorinated-Compounds-From-Water-using-Nanoscale-Zero-V)
- [56] ARVANITI, Olga S., Yuhoon HWANG, Henrik R. ANDERSEN, Stasinakis S. ATHANASIOS, Thomaidis S. NIKOLAOS a Maria ALOUPI. Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **262**(February), 133–139. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.09.079



## Seznam použitých symbolů a zkratek

EMP – elektromagnetické pole

TCE – trichlorethylen

$U_e$  – elektromotorické napětí

$\frac{d\Phi}{dt}$  – časová změna celkového magnetického toku

SPIONs – Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (superparamagnetické nanočástice oxidu železa)

$M$  – magnetizace

$H$  – intenzita magnetického pole

XANES – X-ray absorption near edge structure

HR-XPS – High resolution X-ray photoelectron spectroscopy

BET – Brunauerova, Emmetova a Tellerova teorie

XRD – X-ray powder diffraction (rentgenová prášková difrakce)

$n$  – řád difrakce ( $n \in Z$ )

$\lambda$  – vlnová délka dopadajícího záření

$d_{hkl}$  – mezivětrinná vzdálenost mezi strukturálními rovinami

$\theta$  – úhel mezi strukturálními rovinami a směrem difraktovaného záření

SEM – Scanning electron microscopy (skenovací elektronová mikroskopie)

TEM – Transmission electron microscopy (transmisní elektronová mikroskopie)

OM – Optická mikroskopie

PPMS – Physical Properties Measurement System (systém pro měření fyzikálních vlastností)

VSM – Vibrating sample magnetometer (magnetometr s vibrujícím vzorkem)

MS – Mössbauerova spektroskopie

ASE – Accelerated Solvent Extraction (zrychlená extrakce rozpouštědlem)

PLE – Pressurized liquid extraction

LC-MS – Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (Kapalinová chromatografie s hmotnostním spektrometrem)

LC – Liquid chromatography (kapalinová chromatografie)

HPLC-MS – High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (vysokoučinná chromatografie s hmotnostním spektrometrem)

1 ppm = 1 mg/l

$\alpha$ -Fe – železo v nulamocném stavu ( $Fe^0$ )

$\delta$  – izomerní posun

$\Delta E_Q$  – kvadrupólové štěpení

$\varepsilon_Q$  – kvadrupólový posun

$B_{hf}$  – hyperjemné magnetické pole

RA – relativní zastoupení plochy spekter

$M_S$  – saturační magnetizace

$M_R$  – remanentní magnetizace

$H_C$  – koercitivita



## Přílohy

### Příloha 1

V laboratoři byla sestavena měřicí soustava (Obrázek X1). Pro experimenty byly použity dvě různé cívky:

Cívka	Výška [mm]	Průměr cívky [mm]	Průměr drátu [mm]
1	165	44	1
2	185	80	1,4

*Tabulka X1- Parametry cívek.*

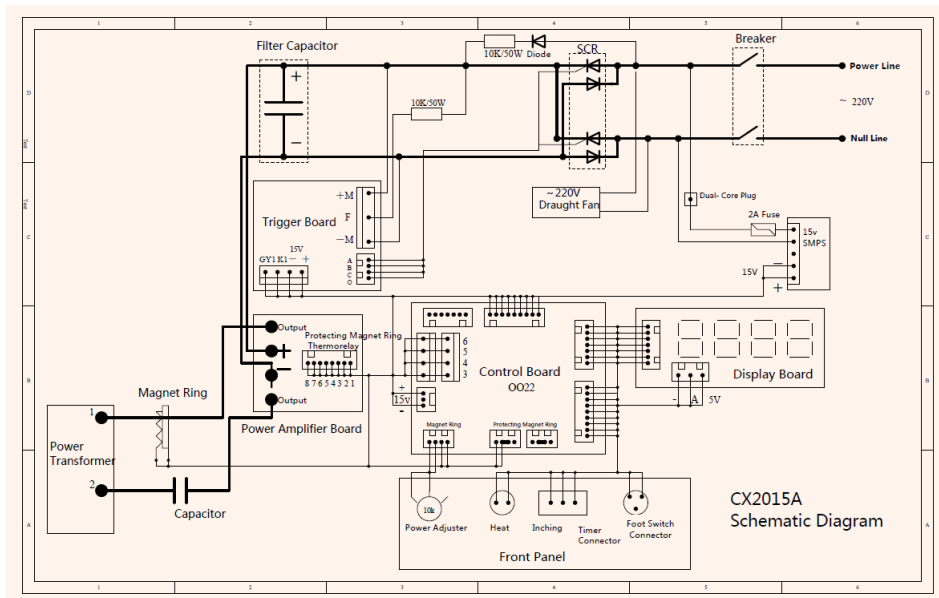
V obou případech byl jako generátor signálu použit digitální generátor GFG8210, který generoval obdélníkový signál o frekvenci 150 kHz. Pro zesílení byly použity výkonové tranzistory IRFP240. Menší cívka byly napájena z laboratorního zdroje XEL 30 – 3DP, který dodává proud maximálně 3 A. Pro větší cívku laboratorní zdroj však nebyl dostačující, a proto byl použit napájecí zdroj SP-320-15, který dodává proud až 20 A.



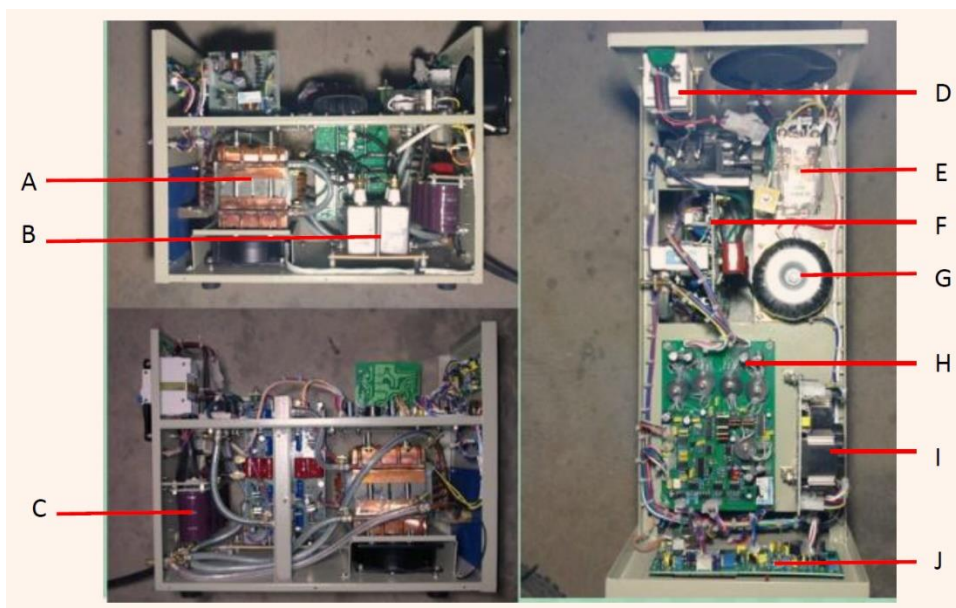
*Obrázek X1 – Měřicí soustava sestavená v laboratoři.*

Ve výše zmíněné experimentální soustavě proběhlo několik experimentů, ale žádný z nich nevykazoval očekávané výsledky. Neúspěšnost experimentů byla přisouzena malým proudům, které byly laboratorními zdroji poskytovány. Na základě těchto poznatků byl pro další experimenty zvolen komerční přístroj.

## Příloha 2



**Obrázek X2** - Schéma elektronických obvodů přístroje pro indukční ohřev CX-2015A (Chengdu Jinkezhhi Electronic Co., Ltd) (převzato z manuálu od výrobce).



<b>A</b>	Výstupní transformátor	<b>E</b>	Relé	<b>I</b>	Zdroj
<b>B</b>	Kondenzátor	<b>F</b>	Výkonový zesilovač	<b>J</b>	Displej
<b>C</b>	Elektrolytický kondenzátor	<b>G</b>	Napájecí transformátor		
<b>D</b>	Chladič	<b>H</b>	Řídící deska		

**Obrázek X3 a tabulka X2** - Fotografie s popisem vnitřních částí přístroje pro indukční ohřev CX-2015A (Chengdu Jinkezhhi Electronic Co., Ltd) (převzato z manuálu od výrobce).

### Příloha 3

**Tabulka X3** – Naměřené hodnoty teploty v sedimentu a chladicí vody vytékající z přístroje v průběhu času experimentu pro jednotlivá nastavení sekundárního proudu.

t [min]	310 A		450 A		615 A	
	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]
0	22,9	10,1	21,3	12	23,6	10,5
5	22,2	12,9	20,9	14,7	23,4	27
10	21,6	13	20,7	14,8	24,1	23,1
15	21	13	20,5	14,8	24,8	23,4
20	20,5	13	20,4	15	25,3	23,8
25	20,1	13,1	20,2	14,9	25,9	23,8
30	19,7	13	20,1	14,9	26,1	23,6
35	19,4	13,1	19,9	15	26,5	23,9
40	19,2	13	19,9	15	26,7	24,1
45	18,9	13,2	19,7	15	27	23,8
50	18,8	13,1	19,6	15	27,3	23,9
55	18,5	13	19,6	15	27,3	24,1
60	18,4	13,1	19,5	14,9	27,5	24,2

(*t* – čas experimentu, *T* – teplota přibližně v polovině sedimentu, *T<sub>v</sub>* – teplota chladicí vody vytékající z přístroje)

**Tabulka X4** – Naměřené hodnoty teploty v sedimentu s nanočásticemi kovového železa v koncentraci 50 g/l a teploty chladicí vody vytékající z přístroje v průběhu času experimentu pro jednotlivá nastavení sekundárního proudu.

t [min]	310 A		450 A		615 A	
	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]
0	24,6	10	22,9	10,1	24,3	8,4
5	26,3	12,8	29,1	13,6	38	16,9
10	27,6	13	33,6	13,7	49,2	17,1
15	28,3	12,9	37,4	13,8	57	17,1
20	28,9	12,9	40,4	13,9	65	17,2
25	29,6	13,1	42,3	13,9	70,8	17,3
30	30,1	13	44,5	13,9	74,1	17,5
35	30,6	13	47,3	13,9	78,4	17,7
40	30,7	13,1	49,6	14,1	82,2	17,8
45	30,8	13,1	51,1	13,9	84,9	17,8
50	31,5	13,2	51,6	13,9	87,5	17,8
55	31,6	13,1	52,3	13,9	88,4	17,8
60	32	13,1	53,5	14	87,7	17,9

(*t* – čas experimentu, *T* – teplota přibližně v polovině sedimentu, *T<sub>v</sub>* – teplota chladicí vody vytékající z přístroje)

**Tabulka X5** – Naměřené hodnoty teploty v sedimentu s mikročásticemi kovového železa v koncentraci 50 g/l a teploty chladicí vody vytékající z přístroje v průběhu času experimentu pro jednotlivá nastavení sekundárního proudu.

t [min]	310 A		450 A		615 A	
	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]
0	24,2	18,1	23	18,2	24,6	18,1
5	32,9	20	37,1	22	49,6	24,6
10	39,8	20,1	50,8	22	65,4	24,9
15	45,9	20,2	57,9	22,1	79,7	24,9
20	49,4	20,1	69,3	22	92,2	25,1
25	53,2	20,1	75,9	22	98	25,1
30	56,2	20,2	78,1	22,1		
35	61,1	20,1	83,2	22,2		
40	59,9	20,1	85,8	22,2		
45	62,9	20	88,8	22,1		
50	66,7	19,9	91,8	22,2		
55	64,6	20,1	94,8	22,1		
60	67,4	20	98	22		

(t – čas experimentu, T – teplota přibližně v polovině sedimentu, T<sub>v</sub> – teplota chladicí vody vytékající z přístroje)

**Tabulka X6** – Naměřené hodnoty teploty v sedimentu s makročásticemi kovového železa v koncentraci 50 g/l a teploty chladicí vody vytékající z přístroje v průběhu času experimentu pro jednotlivá nastavení sekundárního proudu.

t [min]	310 A		450 A		615 A	
	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]
0	24	10,1	22,7	10,1	22,4	11
5	33,6	14,2	42,1	16,3	58	19
10	40,1	14,4	55	16,4	81,2	19
15	45,7	14,5	63,5	16,7	95	19,1
20	49,5	14,4	70,8	16,7		
25	50,8	14,3	76,3	17		
30	55,1	14,5	80	17,2		
35	57,7	14,7	86,1	17		
40	59,3	14,7	85,8	17,2		
45	60,7	14,7	90,5	17,3		
50	60,5	14,8	92,8	17,4		
55	62,7	15	93,2	17,4		
60	63,2	14,9	93,4	17,4		

(t – čas experimentu, T – teplota přibližně v polovině sedimentu, T<sub>v</sub> – teplota chladicí vody vytékající z přístroje)

**Tabulka X7** – Naměřené hodnoty teploty v sedimentu nanočásticemi magnetitu v koncentraci 50 g/l a teploty chladicí vody vytékající z přístroje v průběhu času experimentu pro jednotlivá nastavení sekundárního proudu.

t [min]	310 A		450 A		615 A	
	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]
0	24,5	10,2	21,5	11,1	21,6	11,2
5	25	11,9	26,2	14,7	38,7	18,2
10	25,9	12,1	31,5	15	50	18,3
15	26	12	33,8	15	65,9	18,5
20	26,2	12	36,1	15,1	77,3	18,5
25	26,6	12	38,4	15	91	18,6
30	26,7	12,2	40,4	15,1	98	18,5
35	26,7	12,3	42,5	15,1		
40	27	12,2	43,9	15		
45	26,8	12,1	46,1	15,1		
50	27	12,1	46,7	15,1		
55	26,9	12,3	49,5	15,1		
60	27,4	12,3	50,3	15,2		

(t – čas experimentu, T – teplota přibližně v polovině sedimentu, T<sub>v</sub> – teplota chladicí vody vytékající z přístroje)

**Tabulka X8** – Naměřené hodnoty teploty v sedimentu mikročásticemi magnetitu v koncentraci 50 g/l a teploty chladicí vody vytékající z přístroje v průběhu času experimentu pro jednotlivá nastavení sekundárního proudu.

t [min]	310 A		450 A		615 A	
	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]	T [°C]	T <sub>v</sub> [°C]
0	21,6	11	21,7	9,8	24,3	12
5	30,2	11,4	51,1	13,9	98	18
10	39	11,5	86,3	14		
15	44,8	11,7	98,5	14		
20	48,5	11,7				
25	53,2	11,8				
30	56,8	11,8				
35	60,4	11,8				
40	61,2	11,8				
45	64,3	11,8				
50	62,5	11,9				
55	64,1	11,9				
60	65	11,9				

(t – čas experimentu, T – teplota přibližně v polovině sedimentu, T<sub>v</sub> – teplota chladicí vody vytékající z přístroje)

#### Příloha 4

*Tabulka X9 – Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s nanočásticemi kovového železa v závislosti na koncentraci NanoFe při hodnotě sekundárního proudu 610 A.*

610 A	50 g/l		25 g/l		10 g/l		5 g/l	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	23,1	91,8	23,5	59,9	23,4	38	24,1	32,6
pH	4,74	5,588	4,96	4,566	4,602	4,421	4,463	4,498
ORP [mV]	198	-362,9	111,4	186,2	197,6	203,8	203,2	206,8

*Tabulka X10 – Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s mikročásticemi kovového železa v závislosti na koncentraci MikroFe při hodnotě sekundárního proudu 610 A.*

610 A	50 g/l (40 minut)		25 g/l		10 g/l		5 g/l	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	23,2	100,5	23,5	65,6	23,1	33,7	23,1	32
pH	5,104	5,884	4,913	5,736	5,65	5,791	4,865	4,732
ORP [mV]	183,2	-340,9	207,4	-234	189,4	-561,9	213,5	31,4

*Tabulka X11 – Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s makročásticemi kovového železa v závislosti na koncentraci MakroFe při hodnotě sekundárního proudu 610 A.*

610 A	50 g/l (20 minut)		25 g/l		10 g/l		5 g/l	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	23,5	83,5	23,3	83,7	23,7	45,7	23,2	40,4
pH	4,313	4,128	4,649	4,105	4,571	4,211	4,481	4,217
ORP [mV]	260,9	282,1	263,4	167,9	258,6	281,5	259,6	291,8

*Tabulka X12 – Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s nanočásticemi magnetitu v závislosti na koncentraci NanoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> při hodnotě sekundárního proudu 610 A.*

610 A	50 g/l (31 minut)		25 g/l		10 g/l		5 g/l	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	23,4	81,9	24	62,7	22,7	36,7	22,9	30,5
pH	4,788	4,416	4,803	4,275	4,488	4,277	4,468	4,38
ORP [mV]	229,4	228,7	210,3	240,3	224,9	263,1	248,7	242

**Tabulka X13** – Naměřené hodnoty teplot, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s mikročásticemi magnetitu v závislosti na koncentraci MikroFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> při hodnotě sekundárního proudu 610 A.

610 A	50 g/l (4 minuty)		25 g/l (10 minut)		10 g/l (30 minut)		5 g/l	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	22,3	97,8	22,3	97,3	22,3	87	23,2	64,3
pH	5,283	4,76	4,845	4,207	4,758	4,069	4,436	4,197
ORP [mV]	185,8	211,2	197,6	238,8	192	238,8	264,2	274,7

**Tabulka X14** – Naměřené hodnoty teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu v závislosti na hodnotě sekundárního proudu.

50 g/l	310 A		450 A		610 A	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	25,6	38	25,9	28	25,2	30,3
pH	4,29	5,209	4,181	4,175	4,236	4,16
ORP [mV]	304	189,9	323,6	311,2	331,6	312,4

## Příloha 5

*Tabulka X15 – Naměřené hodnoty teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s jednotlivými kovovými částicemi v závislosti na typu použitých částic změřené při hodnotě sekundárního proudu 310 A a při koncentraci částic 50 g/l.*

310 A	NanoFe		MikroFe		MakroFe		NanoFe3O4		MikroFe3O4	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	25,2	34,5	23,9	59,8	23,1	60,2	23,4	27,5	22,4	67
pH	4,752	4,936	4,968	5,388	4,806	4,193	4,764	4,78	4,915	4,596
ORP [mV]	64,4	207,6	135,7	-616,1	228,2	262,4	234,9	243,7	214	223,9

*Tabulka X16 – Naměřené hodnoty teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s jednotlivými kovovými částicemi v závislosti na typu použitých částic změřené při hodnotě sekundárního proudu 450 A a při koncentraci částic 50 g/l.*

450 A	NanoFe		MikroFe		MakroFe		NanoFe3O4		MikroFe3O4 (14 minut)	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	22,7	49,1	23,1	79,6	23,4	93,2	23,4	42,6	22,2	97,8
pH	5,116	4,775	5,001	5,755	4,452	4,185	4,629	4,685	4,863	4,631
ORP [mV]	-18,2	148,2	-295,4	-9,3	278,4	284,1	231,3	231,2	185,8	230,3

*Tabulka X17 – Naměřené hodnoty teploty, pH a redoxního potenciálu před a po experimentu v sedimentu s jednotlivými kovovými částicemi v závislosti na typu použitých částic změřené při hodnotě sekundárního proudu 610 A a při koncentraci částic 50 g/l.*

610 A	NanoFe		MikroFe (40 minut)		MakroFe (20 minut)		NanoFe3O4 (31 minut)		MikroFe3O4 (4 minuty)	
	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO	PŘED	PO
T [°C]	23,1	91,8	23,2	100,5	23,5	83,5	23,4	81,9	22,3	97,8
pH	4,74	5,588	5,104	5,884	4,313	4,128	4,788	4,416	5,283	4,76
ORP [mV]	198	-362,9	183,2	-340,9	260,9	282,1	229,4	228,7	185,8	211,2