

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Studium stabilizace nanočástic nulamocného
železa pomocí biopolymerů**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Bc. Tomáš Steklý
Studijní program:	N 1407 Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Soukupová, Ph.D.

OLOMOUC 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Všechny literární prameny a informace, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 9. května 2016

.....

Podpis

Děkuji především vedoucí mé diplomové práce RNDr. Janě Soukupové, Ph.D. za konzultace, poskytnuté materiály, za ochotu a velmi trpělivý přístup. Dále chci poděkovat RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D., Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., Claudii Apricio Ordonez, Ph.D., Mgr. Ivo Medříkovi a dalším akademickým a výzkumným pracovníkům z Katedry fyzikální chemie Univerzity Palackého a Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů za pomoc v experimentální části a při interpretaci dat. V neposlední řadě patří velký dík mé rodině, kamarádům a zejména mé přítelkyni za neustálou a upřímnou podporu během této etapy mého života.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Tomáš Steklý
Název práce:	Studium stabilizace nanočástic nulamocného železa pomocí biopolymerů
Typ práce:	Magisterská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Jana Soukupová, PhD.
Rok obhajoby práce:	2016
Abstrakt:	<p>V této diplomové práci byla cílem příprava a modifikaci nanočástic nulamocného železa (NZVI), materiálu s velkým potenciálem v sanačních technologiích. Systémy NZVI byly podrobeny modifikaci kvůli zajištění agregační a sedimentační stability a zachování reaktivity. Dvěma postupy syntetizované nanočástice byly modifikovány biokompatibilním polymerem - karboxymethylcelulosou (CMC). Charakterizace modifikovaných disperzí proběhla několika měřicími technikami. Nejslibnější vlastnosti vykazovaly NZVI modifikované během syntézy. Výsledky tohoto typu nanočástic potvrdily pozitivní vliv stoupajícího množství CMC na agregační i sedimentační stabilizaci, velikost a zachování reaktivity při stárnutí materiálu.</p>
Klíčová slova:	NZVI, modifikace, CMC
Počet stran:	78
Počet příloh:	0
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Tomáš Steklý

Title: Stabilization study of zerovalent iron nanoparticles (NZVI) using biopolymers

Type of thesis: Diploma

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: RNDr. Jana Soukupová, PhD.

The year of presentation: 2016

Abstract: The aim of this diploma thesis was preparation and modification of nanoscale zerovalent iron (NZVI), material with great potential in water treatment technologies. NZVI systems were modified to ensure stability against aggregation, sedimentation and system reactivity. Two types of synthesized nanoparticles were modified by biocompatible polymer - carboxymethylcellulose (CMC). Modified dispersions were characterized by number of measurement techniques. The most promising properties showed NZVI modified during the synthesis. Results of this NZVI type have confirmed positive effect of increasing of CMC for aggregation and sedimentation stabilization, size and preservation of reactivity during material aging.

Keywords: NZVI, modification, CMC

Number of pages: 78

Number of appendices: 0

Language: Czech

OBSAH

1	Úvod	- 7 -
	Teoretická část	- 9 -
2	Nanotechnologie.....	- 10 -
3	Nanomateriály a nanočástice.....	- 11 -
4	Kovové nanočástice	- 12 -
4.1	Elektrické vlastnosti povrchu nanočástic	- 14 -
4.2	Povrchová struktura a stabilita	- 14 -
5	Nanočástice nulamocného železa	- 17 -
5.1	Příprava NZVI	- 18 -
5.1.1	Fyzikální metody.....	- 18 -
5.1.2	Chemické metody.....	- 19 -
5.1.2.1	Redukce v plynné fázi	- 20 -
5.1.2.2	Redukce v kapalně fázi	- 21 -
5.2	Reaktivita NZVI	- 21 -
5.2.1	Redukční mechanismus NZVI	- 23 -
5.2.2	Bimetalické nanočástice	- 24 -
5.3	Stabilizace NZVI	- 25 -
5.3.1	Povrchové modifikátory	- 27 -
5.4	Aplikace NZVI	- 29 -
5.4.1	Sanace pomocí NZVI	- 31 -
	Experimentální část	- 33 -
6	Experimentální techniky	- 34 -
6.1	Měření dynamického rozptylu světla (DLS)	- 34 -
6.2	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	- 34 -
6.3	Rentgenová prášková difrakce (XRD)	- 35 -
6.4	Měření reaktivity NZVI	- 35 -
7	Použité chemikálie.....	- 36 -
8	Syntéza NZVI.....	- 36 -
8.1	Modifikace NZVI	- 37 -
9	Výsledky a diskuse	- 41 -
9.1	Velikostní charakterizace a morfologie NZVI	- 41 -
9.1.1	Nemodifikované NZVI.....	- 42 -
9.1.2	Modifikované NZVI pomocí AG při syntéze	- 44 -
9.1.3	Modifikované NZVI pomocí AG po syntéze	- 46 -
9.1.4	Modifikované NZVI pomocí CMC při syntéze	- 47 -
9.1.5	Modifikované NZVI pomocí CMC po syntéze	- 51 -
9.2	Sedimentační stabilita NZVI	- 55 -
9.3	Charakterizace pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD)	- 59 -
9.4	Kinetika reakce odbourávání TCE.....	- 65 -
10	Závěr	- 69 -
11	Summary	- 71 -

1 Úvod

Zájem o nanočástice a nanomateriály, tedy struktury složené z objektů, které mají alespoň v jedné dimenzi rozměr menší než 100 nm, prudce vzrostl spolu s rozvojem instrumentálního vybavení v 80. letech minulého století. Výkonná transmisní a skenovací elektronová mikroskopie, vývoj skenovací tunelovací mikroskopie, mikroskopie atomárních sil a dalších přístrojů umožňujících detailní studium a manipulaci s materiály na úrovni nanorozměrů dovolil vznik samostatného vědního oboru - nanotechnologie. Ta v sobě zahrnuje přípravu, charakterizaci a aplikaci nanomateriálů a využívá metod a poznatků studia napříč oblastmi fyziky, chemie a biologie. Částice rozměrů v řádech 10^{-9} m vykazují unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti a často naprosto odlišné od materiálů s makroskopickými rozměry. U nanočástic se navíc mohou objevit vlastnosti zcela nové, nepozorované u makroskopické látky. Výzkum a poptávka po nových nanomateriálech požadovaných specifických vlastností stále stoupá a oblasti jejich použití se stále rozrůstají. [1]

Moderní doba s sebou přináší poptávku po stále efektivnějším a zároveň co nejšetrnějším řešení problémů se znečištěním podzemních vod pocházejícím z doby, kdy dostatečně nefungovala ekologická likvidace nebezpečných látek. Velká pozornost se v poslední době upírá, v tomto směru, k nanočásticím nulavocného železa (zkráceně NZVI, z anglického nanoscale zerovalent iron). Tyto nanočástice mají velkou reaktivní plochu povrchu, vykazují vysokou redukční aktivitu, jsou netoxické, navíc ve spojení s vhodnou povrchovou modifikací vykazují biokompatibilitu a stabilitu vůči agregaci. Díky svým rozměrům dokážou podloží migrovat, a proto je možné je vpravit přímo do podloží, kde mají reagovat. Studie prokázaly, že NZVI dokážou úspěšně degradovat a inaktivovat více jak 70 různých látek, které obvykle způsobují znečištění podzemních vod. [2] Všechny tyto vlastnosti NZVI předurčují k širšímu použití při sanacích podzemních vod. Efektivita účinnosti NZVI je závislá na velikosti, tvaru, stabilitě a povrchových vlastnostech těchto nanočástic. Povrchová modifikace NZVI je důležitou součástí přípravy. Prostřednictvím povrchové modifikace je možné stabilizovat připravovaný systém vůči agregaci či ovlivnit další požadované povrchové vlastnosti (např. hydrofobicita, hydrofilita). [3]

Na základě výše uvedeného se předmětem předkládané diplomové práce stala studie stability nanočástic nulamocného železa. Nanočástice nulamocného železa budou připraveny kondenzační cestou a jejich povrch bude dále modifikován pomocí biopolymeru s cílem stabilizace připravených nanočástic vůči agregaci. Samotná modifikace bude provedena ve dvou variantách, jednak přidavkem polymeru v průběhu syntézy NZVI, a také přidavkem polymeru až po samotné syntéze NZVI. Modifikační účinky polymeru budou sledovány s ohledem na systém nemodifikovaný a vzájemně porovnány v závislosti na typu a koncentraci použitého modifikátoru. Vliv polymeru na změnu základních vlastností nanočástic bude monitorován pomocí několika měřicích technik. Jako stěžejní metody charakterizace NZVI budou použity následující metody: dynamický rozptyl světla (DLS), transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a rentgenová prášková difrakce (XRD). Dále bude sledována sedimentační stabilita NZVI v čase a také vliv modifikátoru na reaktivitu NZVI spolu s trichlorethenem pomocí plynové chromatografie (GC).

Teoretická část

2 Nanotechnologie

Nanotechnologie jsou interdisciplinárním oborem využívajícím poznatků chemie, fyziky, biologie a techniky. Tento obor se zabývá studiem struktury, vlastností, přípravou a použitím nanomateriálů. Za nanomateriály se dnes konvenčně považují takové objekty hmoty, které mají rozměr alespoň v jedné dimenzi menší než 100 nm. [1] Takové objekty jsou svojí velikostí na pomezí mezi látkou v makroskopickém stavu (např. krystaly) a jednotlivými atomy. [4] Podstatou nanotechnologií je schopnost pracovat s částicemi na „nano“ úrovni a vytvářet z nich struktury s jedinečnými vlastnostmi a molekulární organizací. Nanostruktury jsou v podstatě nejmenšími člověkem vyrobenými objekty a často vykazují velmi zajímavé fyzikální, chemické a biologické vlastnosti a fenomény. [5]

Samotné nanostruktury ale nejsou jen uměle připravené nanomateriály. V přírodě jich existují spousta už od počátku historie lidstva, podrobnějšího výzkumu se jim však dostalo až ve druhé polovině minulého století, spolu s vývojem stále dokonalejší přístrojové techniky a nových experimentálních metod. Milníky v této oblasti představovalo sestavení prvního elektronového mikroskopu v roce 1931, ale zejména vynález skenovací tunelovací mikroskopie v roce 1981. [6] Zaslouženou pozornost k němu také upoutala slavná přednáška amerického vědce Richarda Feynmana v Kalifornském technologickém institutu (Caltech) v roce 1959 s názvem „There’s plenty of room at the bottom“ (pozn. v překladu „Ještě je spousta místa tam dole“). Právě touto přednáškou otevřel nový směr vědeckého zájmu, který od té doby zaznamenal ohromný rozvoj. [6] Nanotechnologie, jako nové samostatné vědecké odvětví, začalo psát významnou kapitolu hlavně v posledních třech desetiletích a zájem o studium nanosystémů stále neupadá, ba naopak, což se promítá i v objemu finanční podpory na příslušný výzkum a vývoj. Odhady obratu globálního trhu s nanotechnologiemi se pohybovaly v roce 2010 v řádu bilionu dolarů a každoročně se předpokládá další růst. [1]

Nanotechnologie vytváří důležitý příspěvek dalšímu vývoji mnoha současných technologií. Schopnost řízení stavby hmoty už na úrovni nanorozměrů představuje důležitou roli v celé škále vědeckých oborů jako fyzika, chemie, materiálové vědy, biologie, medicína, počítačové simulace a mnoha dalších technických odvětví. [5]

3 Nanomateriály a nanočástice

Pro úplnost popisu historie vývoje představ týkajících se nanomateriálů je nutné zmínit i samotný význam chemie koloidních částic, kam se nanočástice také řadí. Nanočástice jsou totiž v podstatě jen koloidními částicemi menších rozměrů. Zatímco mezi koloidní struktury se řadí objekty velikosti cca 1 – 1000 nm, nanočástice mají užší velikostní rozmezí, a to jen 1 – 100 nm. [7] Počátky koloidní chemie se píší kolem poloviny 19. století. Název získala podle řeckého názvu pro klíž - kolla, který poprvé v tomto spojení použil anglický chemik Thomas Graham během studia difúze různých látek skrz pergamenovou membránu. Mezi prvními, kdo se věnovali studiu koloidních soustav, byli italský chemik Francesco Selmi nebo Angličan Michael Faraday. [8] Od té doby si samozřejmě prošla koloidní chemie dlouhým vývojem v oblasti experimentálního vybavení i v důsledku pokroku teoretických poznatků, až se z něj postupně vyčlenilo samostatné odvětví zabývající se studiem nanočástic, tedy nanomateriálová chemie. [7]

Termín nanočástice se dnes užívá pro objekty, které se svými vlastnostmi odlišují od makroskopických soustav stejného složení. Tyto vlastnosti jsou výrazně ovlivněny velikostí částic v řádech jednotek až stovek nm, kdy se promítá do jejich chování povrchové a zároveň objemové působení sil mezi atomy. S tím souvisí velice rozměrná plocha fázového rozhraní, což se projevuje zvýrazněním povrchových efektů. [6] Cíleným vytvářením nanostruktur je možné ovlivňovat optické, fyzikálně-chemické, magnetické či elektrické vlastnosti nanomateriálů. V nanosvětě je dokonce možné připravovat i úplně nové formy materiálů s unikátním uspořádáním a vlastnostmi, což je případ dnes intenzivně studovaných alotropů uhlíku - fullerenu, nanotrubiček, kvantových teček či grafenu. [7]

Je nutno zdůraznit, že nanomateriály nemusí být pouze laboratorně nebo průmyslově připravené, naopak nanočástice se vyskytují v přírodě zcela přirozeně. Už lidské tělo je v podstatě protkané nanomateriály, jelikož obsahuje struktury v řádech nanometrů, jako proteiny, sacharidy, tuky či viry. Klasickým příkladem nanočástic může být železo inkorporující protein ferritin, který si tělo produkuje. Vytváření nanočástic není jevem pouze u vyšších organismů. Pokud se podíváme na nižší organismy, nalezneme nanočástice železa v magnetotaktických bakteriích. Tyto bakterie si nanočástice na bázi oxidů železa samy syntetizují, kde pospojované tvoří v jejich těle řetězce a používají je k určování polohy těla v zemském geomagnetickém poli. [6]

Přirozeným producentem nanočástic je sopečná činnost, lesní požáry nebo uvolňování aerosolu při mořské hladině. Stejně tak jsou produkty velikosti nanorozměrů pravidelným produktem mnoha lidských činností. Nanočástice se uvolňují z brzdových destiček při brzdění vozidel, vznikají při spalování v elektrárnách, teplárnách nebo ve spalovacích motorech, při zpracování železa v ocelárnách a ve spoustě dalších případech. [1, 6]

Nanočástice našly široké uplatnění například v medicíně, ale důležitý význam mají nanomateriály v mechanice, optice, při výrobě senzorů, při katalýze, v kosmetickém a textilním průmyslu, ve výpočetní technice nebo při výrobě a úpravě chemických a biologických materiálů. [1]

Nanomateriály mají obecně velký potenciál významně ovlivnit stav ochrany životního prostředí skrze pochopení a kontrolu emisí z různých zdrojů znečištění. Může přispět ke vzniku nových šetrnějších technologií, čímž minimalizují produkci nežádoucího znečištění a odpadů. Dává prostor pro rozvoj nových metod eliminace nejzávažnějších kontaminantů z vodních zásob a polutantů z ovzduší. I přesto samotné nanočástice technologie představují potenciální riziko pro životní prostředí a lidské zdraví a mělo by být věnováno neméně pozornosti i výzkumu jejich ekotoxikologického působení. [5]

4 Kovové nanočástice

Významnou skupinu nanomateriálů tvoří nanočástice a kompozity na bázi kovů a jejich oxidů. Výzkumy prokázaly, že mnohé z unikátních vlastností kovových nanočástic závisí na jejich struktuře a velikosti a s jejich změnou dochází k signifikantním změnám ve fyzikálních a chemických vlastnostech, kdy se může například zvyšovat povrchová reaktivita, katalytická účinnost, měnit koercivita magnetických materiálů nebo mechanické vlastnosti materiálu. [2] Kromě struktury jsou extrémně důležité i povrchové efekty, které se postupně mění spolu s klesajícím rozměrem částic až do nano oblasti. Obrovská specifická povrchová plocha v důsledku malé velikosti způsobuje, že u nanočástic kulového tvaru o velikosti 3 nm se vyskytuje okolo 50% všech atomů právě na povrchu. To dovoluje u těchto malých částic manipulovat s objemovými vlastnostmi prostřednictvím úpravy povrchových struktur. [9]

Nanočástice se dnes připravují z celé škály ušlechtilých i neušlechtilých kovů. Potenciálně zajímavé uplatnění nabízí hlavně nanočástice stříbra, zlata, železa, mědi, titanu a v menší míře dalších kovů, například zinku, india a dalších. [10] Kromě kovových nanočástic monometalického složení mohou být připraveny i bimetalické nanočástice či nanokompozity, které jsou tvořeny více strukturními identitami nanočásticového charakteru. Takové struktury pak nejen kombinují vlastnosti jednotlivých nanomateriálů, ale často vykazují vyšší aktivitu a lepší selektivitu ve srovnání s monometalickými částicemi či mohou vykazovat vlastnosti, které nejsou charakteristické pro samostatné komponenty tvořící tyto nové vícesložkové systémy. [3, 10]

Portfolio potenciálního využití je pro kovové nanočástice neméně široké. Antibakteriální účinky nanočástic stříbra se využívají na úpravu povrchu kloubních náhrad, katetrů, obvazů a dalších zdravotnických materiálů. [11] Nanokompozitní materiály obsahující nanočástice mědi nebo stříbra vykazující antibakteriální účinky mají slibné vyhlídky pro použití v biotechnologických aplikacích. [12] Nanočástice zlata se využívají v nanomedicině, sensorice nebo při katalýze. [13] Nanočástic na bázi oxidů železa existuje rovnou několik typů - oxidy, hydroxidy a oxohydroxidy, které zahrnují ještě jejich různé polymorfní modifikace s mnohdy odlišnými vlastnostmi. [2]

Velký význam mají nanočástice oxidů železa (zejména Fe_2O_3) při léčbě nádorových onemocnění, kdy je používána metoda tzv. hypertermie, což je nefyziologické zahřátí organismu, při němž dojde k lokálnímu zvýšení teploty vlivem externího střídavého magnetického pole a následné nekróze poškozené tkáně v místě, kam byli vpraveny magnetické nanočástice. Dále se magnetické nanočástice oxidů železa využívají při cílené dopravě léčiv, kdy se na magnetický nosič naváže léčivo, které je pomocí magnetické síly dopraveno do místa jeho uvolnění, nebo jako kontrastní látky při magnetické rezonanci či molekulovém značení. [1, 6] Od nanočástic oxidů železa, které vynikají právě díky svým výborným magnetickým vlastnostem, se dostáváme až k těm, které jsou v této práci stěžejní - nanočástice elementárního nulavocného železa (nanoscale zerovalent iron, zkráceně NZVI). Tyto nanočástice svůj největší potenciál prokazují hlavně při sanaci podzemních vod od škodlivých organických i anorganických kontaminantů. [2] Mezi dalšími je třeba zmínit i slibně se rozvíjející výzkum použití NZVI při odstraňování přemnožených sinic z vodních ploch. [14]

4.1 Elektrické vlastnosti povrchu nanočástic

U kovových nanočástic se může v blízkosti jejich povrchu uspořádat dvojvrstva orientovaných molekul s prostorovým uspořádáním náboje. Na nanočásticích vzniká náboj ionizací jejich povrchových molekul nebo adsorpcí iontů z disperzního prostředí. Takto nabitý povrch částice k sobě přitahuje opačně nabitě molekuly disperzního prostředí. Strukturu utvářející se elektrické dvojvrstvy dosud nejlépe vyjadřuje Sternův model, kdy k povrchu částice těsně přiléhá vrstva iontů, ke které jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány opačně nabitě ionty. [15, 16] Bližší kompaktní vrstva protiiontů, se pohybuje společně s částicí. Vzdálenější vrstva protiiontů, přitahovaná slabšími elektrostatickými silami, tvoří difúzní vrstvu, která se spolu s částicí již nepohybuje. Hranici mezi pohyblivou a nepohyblivou částí elektrické dvojvrstvy tvoří tzv. pohybové rozhraní. Elektrický potenciál lokalizovaný na hranici pohybového rozhraní vztažený k hodnotě potenciálu v objemové fázi disperzního prostředí se označuje jako zeta-potenciál (ζ -potenciál nebo elektrokinetický potenciál). Jeho velikost závisí na typu adsorbovaných iontů a na iontové síle disperzního prostředí. Vzhledem k velkému povrchu nanočástic, ovlivňuje přítomnost elektrické dvojvrstvy agregační stabilitu nebo chování nanočástic v elektrickém poli. [15]

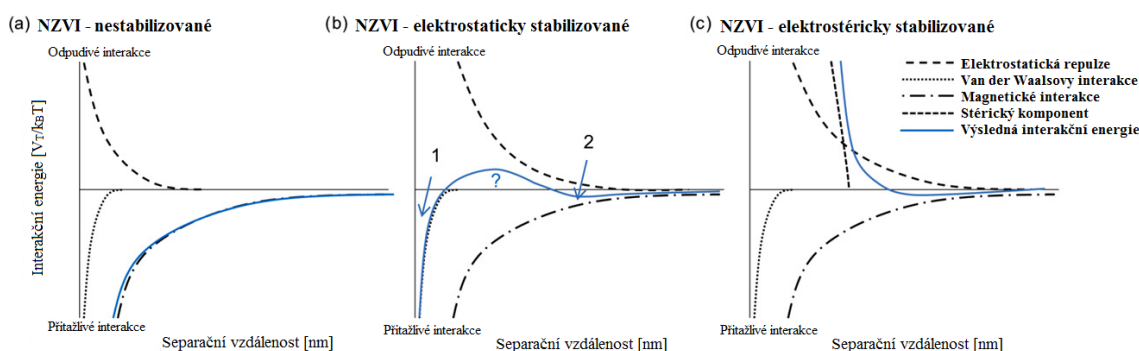
4.2 Povrchová struktura a stabilita

Díky malému rozměru a zároveň velkému povrchu fázového rozhraní se nanočástice nachází ve stavu se zvýšenou povrchovou energií, v metastabilním stavu. Aby mohly přejít do stavu s nižší povrchovou energií, je nutné překonat určitou energetickou bariéru. Celková energie potřebná k jejímu překonání se nazývá aktivační. U nanočástic pod 100 nm je tato energie velmi malá, často stačí k jejímu překonání i minimální kinetická energie Brownova pohybu. Nanočástice mají tendenci se přebytečné povrchové energie zbavit zmenšením svého rozměrného specifického povrchu, a to nejčastěji skrze aglomeraci (shlukování) nanočástic do větších útvarů. [16]

Mezi nanočásticemi současně působí přitažlivé (kohezní) síly, které jsou důsledkem jednak van der Waalsových interakcí, a v případě, že se jedná o kovové nanočástice, zahrnují i vliv magnetických interakcí. Odpudivé síly způsobují elektrostatické repulze. Výslednicí přitažlivých a odpudivých sil představuje křivka interakční energie. Její minimum (minima) reprezentuje stav, kdy nanočástice vlivem převažujících silných

přitažlivých sil agregují. Nejnižší energetické minimum na křivce odpovídá velkému přiblížení nanočástic, při kterém dochází k nevratné koagulaci nanočástic. V energetickém maximu převažují naopak mezi částicemi síly odpudivé a soustava se jeví stabilní a jeho energie odpovídá velikosti energetické bariéry. [8, 15]

Stabilita disperze nanočástic je definována jako schopnost odolávat agregaci nanočástic po určitou dobu. Pro zamezení nežádoucí spontánní agregace kovových nanočástic je nutné vytvořit dostatečnou energetickou bariéru, která by zamezila přiblížování a spojování částic a následnému poklesu povrchové energie. Toho můžeme účinně dosáhnout zvýšením působení odpudivých interakcí a vytvořením stabilizující vrstvy na povrchu nanočástic. Dle typu této ochranné vrstvy rozlišujeme stabilizaci elektrostatickou, stérickou nebo elektrosterickou. [8] Na Obr. 1 je uveden pro porovnání příklad křivek jednotlivých příspěvků přitažlivých a odpudivých sil a celkové interakční energie nestabilizovaných a stabilizovaných nanočástic nulamocného železa. [17]



Obr. 1: Model křivek interakčních sil mezi nanočásticemi nulamocného železa (NZVI) s různou povrchovou stabilizací: (a) NZVI bez stabilizace, (b) elektrostaticky stabilizované NZVI, (c) elektrostericky stabilizované NZVI. Body 1 a 2 znázorňují primární a sekundární energetické minimum.[17]

Elektrostatická stabilizace funguje na principu odpudivých elektrostatických sil mezi částicemi, které v daném disperzním prostředí vykazují stejný povrchový náboj. Jestliže se k sobě přiblíží dva stejně nabitě povrchy, začnou pronikat difúzními částmi svých elektrických dvojvrstev. V prostoru mezi povrchy se změní uspořádání iontů, hodnota potenciálu a hodnota hustoty náboje. Elektrostatické odpuzování dvou částic se stejným nábojem se zde uplatňuje silněji oproti přitažlivým interakcím, nanočástice se tedy odpuzují a k agregaci nedochází. Velký vliv na tuto stabilitu má řada faktorů,

např. množství elektrolytu v disperzi, teplota nebo koncentrace nanočástic. [7, 8] Fyzikální popis koagulace elektrostaticky stabilizovaných soustav poprvé provedli ruští vědci Derjagin a Landau a nezávisle na nich holanští vědci Verwey a Overbeek. Podle počátečních písmen jejich jmen se označuje jako DLVO teorie. Předpovídá, jak přidávkem elektrolytu v elektrostaticky stabilizované disperzi nanočástic dochází ke stlačení ochranné elektrické dvojvrstvy, snížení hodnoty ζ -potenciálu a tím k poklesu energetické bariéry, která shlukování částic brání. Nejnižší koncentrace elektrolytu, která je schopná vyvolat koagulaci se nazývá koagulační práh nebo také kritická koagulační koncentrace. [16]

Koagulaci způsobují opačně nabitě ionty adsorbované na povrchu částic, které tak snižují jejich povrchový náboj. S ním zároveň klesá i velikost odpudivých sil a částice se mohou pak více přibližovat a následně koagulovat. Koncentrační koagulace je způsobena poklesem ζ -potenciálu dispergovaných částic po přidávku elektrolytu, kde bylo dosaženo koagulačního prahu. [16] Koagulační práh závisí nejen na koncentraci přidaného elektrolytu, ale i na poloměru a náboji protiiontu. Pro koagulační práh (c_{krit}) v závislosti na náboji iontu (z) přidávaného elektrolytu byl odvozen vztah (1): [8]

$$c_{krit} \approx z^{-6} \quad (1)$$

Ten může být považován za potvrzení DLVO teorie, neboť souhlasí s experimentálně zjištěným Schulz - Hardyho pravidlem, které udává, že koagulační účinnost stoupá s mocenstvím protiiontu, který koagulaci způsobuje. Poměr zjištěných koagulačních prahů pro jedno-, dvoj- a trojmocné protiionty je přibližně 1 : 0,006 : 0,0015. Teorie DLVO vysvětluje hlavní zákonitosti koagulace částic elektrolyty a sjednocuje na obecném kvantitativním základě experimentální představy. [18]

Stabilizace stérická se provádí přidávkem látky schopné dostatečně silné adsorpce na povrchu nanočástic, kdy současně musí být tato látka dobře rozpustná v disperzním prostředí. Využívá se k ní vhodných makromolekulárních látek, které vytváří dostatečně silnou adsorbovanou vrstvu na celém povrchu lyofobních částic a brání tím jejich přiblížení na agregační vzdálenost. V praxi se hojně využívají neionické přírodní i syntetické polymery a surfaktanty. V případě nanočástic kovů nejlépe s vhodným heteroatomem (dusík), zajišťujícím dostatečně pevnou interakci mezi povrchem částice a polymerním řetězcem. [7, 8]

U elektrostéricky stabilizovaných kovových nanočástic je kombinován vliv obou předchozích stabilizujících mechanismů. Nanočástice jsou v tomto případě povrchově chráněny adsorpcí polymerních elektrolytů nebo ionogenních surfaktantů, které nesou elektrický náboj, popřípadě adsorpcí polymerů nebo surfaktantů bez náboje, kdy nabitá je samotná nanočástice. [8] Energetická bariéra stabilizace nanočástic pomocí elektrostérické repulze je naznačena na Obr. 1.

5 Nanočástice nulamocného železa

Nanočástice nulamocného železa jsou částice primárně složeny z jádra tvořeného atomy železa v oxidačním stavu Fe^0 a povrchového obalu různé tloušťky tvořeného oxidy (hydroxidy) železa. Tato struktura se nazývá jádro/slupka z užívaného anglického označení „core/shell structure“. Velikost částic se pohybuje v řádech 10^{-9} až 10^{-7} m. S klesajícím rozměrem nanočástic úměrně roste specifická plocha jejich povrchu. Složení nanočástic, výsledný rozměr i tvar závisí zejména na způsobu přípravy a jejich stabilizaci. NZVI mají silnou tendenci k přechodu do vyšších stabilnějších oxidačních stavů +II a +III a vykazují tedy silné redukční účinky. [19, 20]

Velká plocha specifického povrchu na fázovém rozhraní částic významně zvyšuje reaktivitu a adsorpční chování NZVI. Specifické vlastnosti NZVI oproti makroskopickému železu se odráží v jejich reálném chování. Aby se předcházelo rapidní agregaci a korozivním reakcím ve vodním prostředí je zpravidla nutná povrchová stabilizace NZVI nanočástic. Nanočástice jsou takto chráněny před limitovanou pohyblivostí a poklesem reaktivity. Tato stabilizace se provádí vhodným stabilizačním činidlem či dostatečnou oxidickou slupkou. [21]

Od přelomu tisíciletí jsou testovány aplikace NZVI především při likvidaci znečištění nebezpečnými odpadními látkami v konkrétních lokalitách. Používají se na širokou škálu kontaminantů, pro likvidaci chlorovaných alifatických uhlovodíků obsahujících jeden nebo dva atomy uhlíku. Studie prokázaly efektivní degradaci chlorovaných rozpouštědel, organických chlorovaných pesticidů, polychlorovaných bifenyly, organických barviv a zároveň anorganických polutantů jako nitrátů, perchlorátů nebo těžkých kovů. [22, 23] Výhoda nanočástic při srovnání s nulamocným železem o větších rozměrech částic, spočívá nejen ve větším měrném povrchu a tedy větší reaktivní dostupnosti materiálu, ale také v jejich dobré mobilitě horninovým

prostředím, která umožňuje přímou aplikaci vtláčením suspenze NZVI skrze vrty do kontaminovaného podloží. [19] Magnetické vlastnosti NZVI pak hrají důležitou úlohu při využití v magnetických kapalinách, katalýze nebo biomedicínálních aplikacích. [9]

5.1 Příprava NZVI

Nanočástic nulamocného železa (NZVI) lze syntetizovat různými způsoby, kdy určujícími faktory pro výběr metody jsou požadavky na velikost a tvar nanočástic. Studie potvrzují, že velikost, tvar, stabilita a další vlastnosti vznikajících nanočástic jsou závislé na experimentálních podmínkách, interakcích mezi kovovými ionty a redukcí látkami a na způsobu jejich stabilizace. Proto je metodám syntézy kovových nanočástic věnována tak významná pozornost. Výzkum v oblasti přípravy NZVI je zaměřen na výrobu nanočástic definovaného složení, velikostní distribuce a tvarů, vhodných pro konkrétní aplikace. Metody příprav NZVI můžeme rozdělit podle různých kritérií. [19]

Z hlediska počátečního rozměru částic prekurzoru železa lze reakce dělit na tzv. „top-down“ a „bottom-up“. Při „top-down“ reakcích se vychází z větších částic a působením síly se tyto dále fragmentují až do požadovaných nanorozměrů. U těchto metod často lze obtížně splnit požadavky úzké velikostní distribuce produkovaných nanočástic. Naopak při „bottom-up“ reakcích se nejčastěji vychází z roztoků nízkomolekulárních soustav, ve kterých kondenzací dochází ke vzniku nanočástic a postupnému nárůstu jednotlivých kovových jader a vhodnou volbou reakčních podmínek lze řídit přípravu nanočástic požadovaných parametrů. [7]

Podobně lze syntetické metody rozdělit dle převažujícího charakteru reakce na fyzikální, chemické a také biologické. Toto dělení samozřejmě není u všech procesů dost jednoznačné, přesnější by bylo souhrnné označení fyzikálně-chemické, protože ve spoustě fyzikálních metod dochází k chemické transformaci prekurzoru. [2] NZVI mohou být syntetizovány mnoha různými přístupy - mechanicky, sonochemicky, elektrochemicky, redukcí v plynné fázi a v kapalně fázi apod. [17]

5.1.1 Fyzikální metody

U fyzikálních metod příprav, které bývají často zároveň „top-down“ metodami, bývá nevýhodou proměnlivý rozptyl velikostí a tvarů vzniklých nanočástic a jejich větší

velikost. Příprava často probíhá působením fyzikálních sil na makroskopický prekurzor a uniformita nanočástic bývá obtížně reprodukovatelná. [19]

Mezi nejdůležitější fyzikální metody přípravy se řadí kondenzace nanočástic železa v inertním plynu, metoda těžké plastické deformace makrostruktur pod vysokým tlakem za nízkých teplot, vysokoenergetické kulové mletí hrubých kovových zrn až na částice nanorozměrů nebo ultrazvukovým brokováním, kdy se částice generují na povrchu vzorku pod dávkami vysokofrekvenčního ultrazvuku. [9] Například použitím ultrazvuku v kombinaci s chemickou redukcí v kapalně fázi může být efektivně řízena morfologii vznikajících NZVI. [24]

5.1.2 Chemické metody

Jako nejpoužívanější metody výroby se uvádí hlavně chemické syntézy, konkrétně redukce běžně dostupných oxidů železa. V naprosté většině chemických postupů se jedná o „bottom-up“ metody a výhodou většiny je dobrá reprodukovatelnost přípravy nanočástic. Nejčastěji se v praktické výrobě NZVI používá metod redukce v plynné fázi a redukce v kapalně fázi. [19]

Mezi chemické principy přípravy NZVI dále patří metoda odstranění ligandů z nulamocných organometalických sloučenin, například dekompozice pentakarbonylu železa. [2] Elektrochemické metody přípravy NZVI představují elektrochemická redukce kovových iontů nebo pulzní elektrodepozice pomocí elektrolytických pulzů vkládaných na železnou anodu a inertní titanovou katodu. [9, 19] Mezi dalšími metodami je třeba jmenovat sprejování tekutým plamenem, kdy se rozstříkuje tavenina prvku do plamene, či řízené chemické spolusrážení, kde se NZVI vytváří vhodným chemickým srážedlem při určitém pH. Zajímavou metodou je také produkce NZVI v prostředí reverzních micel (v mikroemulzích), kdy se uvnitř micel v nanoreakčním prostředí syntetizují nanočástice železa, které chrání tenká povrchová vrstva zlata. [9]

Novějším trendem v produkci nejenom kovových nanočástic je vývoj environmentálně akceptovatelných výrobních procesů. Takovéto syntézy nanočástic kovů zahrnují kroky k využívání rozpouštědel, redukčních činidel, prekurzorů a stabilizátorů, které jsou šetrné k životnímu prostředí a lidskému zdraví. Kritéria takovéto syntézy NZVI splňuje kupříkladu metoda redukce železnatých nebo železitých solí plynným vodíkem a jako vhodné stabilizátory nanočástic jsou většinou používány

ve vodě rozpustné biodegradabilní surfaktanty či polymery např. guarová guma, xanthanová guma, karboxymethylcelulosa (CMC), alginát, škroby, sojové proteiny apod. [25, 26] Metodou ideální zelené syntézy v kapalně fázi je postup využívající přirozené redukční účinky látek získaných extrakcí rostlinného materiálu. Typickou metodu představuje příprava NZVI za využití extraktu ze směsné drti listů dřevin a keřů. Listový extrakt tvořený především směsí polyfenolů funguje jako redukční činidlo a zároveň i stabilizuje vznikající nanočástice železa. [27, 28]

5.1.2.1 Redukce v plynné fázi

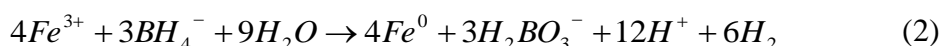
Principem metody je chemická redukce prekursoru, nejčastěji železnatých nebo železitých solí, silným redukčním činidla, které se nachází v plynném stavu. Jako redukční činidlo se ukázalo být výhodné zvolit plynný vodík za vysokých teplot. [19, 29] V praxi běžně dostupnými komerčně vyráběnými typy NVZI jsou Reactive Nanoscale Iron Particles (RNIP) vyráběné japonskou firmou Toda Kyogo Corp. a nanočástice NANOFER vyráběné firmou Nano Iron, s. r. o. [19]

Nanočástice RNIP jsou syntetizovány vysokoteplotní redukcí goethitu (FeOOH) nebo hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) v atmosféře vodíku za teplot v rozmezí 350–600°C. Po ochlazení a převedení vzniklých nanočástic do vodné suspenze, dochází k vytvoření oxidické ochranné slupky, která nanočástice ve vodném prostředí stabilizuje. Produkované NZVI se skládají z jádra Fe^0 a povrchové vrstvy tvořené Fe_3O_4 , kdy se obsah železa pohybuje nad 65% celkové hmotnosti, průměrná velikost nanočástic se pohybuje v intervalu 50–300 nm a měrný povrch 7–55 m^2/g . [9] Suspenze RNIP je výrobcem dodávána ve vodném roztoku a poměr složek se uvádí 70% Fe^0 a 30% Fe_3O_4 , avšak často bývá ve skutečnosti vlivem reakce s vodou při delším skladování obsah Fe^0 v suspenzi daleko nižší. [19]

Nanočástice typu NANOFER se připravují redukcí ve vodíkové atmosféře z oxidu železitého nebo přírodního ferrihydritu ($\text{Fe}_5\text{H}_8\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) za teplot okolo 600°C. [30] Volbou složení reakční atmosféry, teploty, tlaku nebo reakční doby lze dobře řídit proces vzniku nanočástic, hlavně tloušťku a složení stabilizující ochranné oxidické slupky. Velikost výsledných nanočástic se pohybuje v desítkách nanometrů. Zásadní vliv na konečnou podobu nanočástic má i druh prekursoru a roztok, v němž je připravené práškové NZVI rozdispergováno. [19, 30]

5.1.2.2 Redukce v kapaln  fázi

Principem p r pravy NZVI v kapaln  fázi je redukce roztoku obsahujícího  eleznat  nebo  elezit  soli p řidavkem silného redukčního činidla, k čemu   se b   n  vol  roztok tetrahydridoboritanu sodného (NaBH₄). Ten musí být p  reakci pou  it v dostate n m nadbytku, kter  zajist uje dostatečnou rychlost reakce a dobrou uniformitu utvářených nanočastic nulamocného železa. [31, 32] Takto p r praven  nanočastice b vaji označovány v literatuře Fe^{BH} a jako první metodu syntézy NZVI provedli a popsali v roce 1996 Wang a Zhang z Lehigh University v Pensylvánii. [20] Syntéza nanočastic nulamocného železa probíhá dle rovnice: [31]



P r praven  nanočastice je třeba rychle, nejlépe u   v reakčním roztoku, stabilizovat, aby neagregovaly a zachovaly si dobrou reaktivitu. Velikost Fe^{BH} se pohybuje nejčastěji v intervalu 1–100 nm, obsahují a   90% Fe⁰ v objemov  časti a na povrchu se utv r  vrstva p ev   n  z (hydr)oxidů železa. Velikost specifického povrchu NZVI bývá kolem 30 m²/g. [9, 33] Vykazují silnou reaktivitu, kterou lze je  t  zvy  it p řid n m malého množství dal  iho u  lechtil ho kovu (např. Pd). Vysok  reaktivita ov čem m  že být nev hodn , nebo   p  aplikaci takovýchto vysoce reaktivních nanočastic do kontaminovaného p střed  m  že docházet k velkému množství vedle  ších reak  a tím ke sn   en i činnosti odbourávání kontaminantů. Nano astice Fe^{BH} také mohou v ur it  míře obsahovat zbytky boru, kter  je ve v t  ším množství toxick . [9, 20]

5.2 Reaktivita NZVI

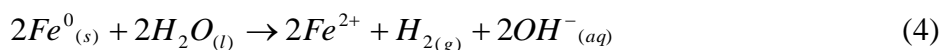
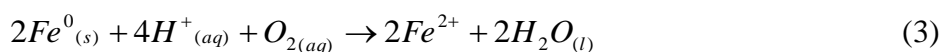
Reaktivita NZVI je řízena p edev  ším oxidací Fe⁰ jádra. Redukční potenciál železa má hodnotu –0,440 V, co   z něj d l  u  ite n  redukční kov. Díky malému rozměru a velkému specifickému povrchu se vysu  en  p a  skov  nano železo jev  pyroforick  p  styku se vzdu  n m kyslíkem. Prudce exotermicky oxiduje, neboli laicky ře eno shoří. V p řipad  NZVI se jedná o redukční činidlo generující elektrony a zároveň o katalyzátor, proto že nanočastice poskytují velk  měrný povrch pro reakce aktivn  slo  ky s okolím. [17, 19]

P r prava nanočastic elementárního železa ze solí či oxidů vy  žaduje dodání energie, díky čemu   mají vznikl  nanočastice nulamocného železa tendenci tuto energii opět uvolnit k návratu do p řirozen ho energetického stavu. Reakce v důsledku působení

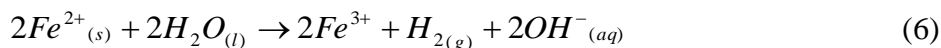
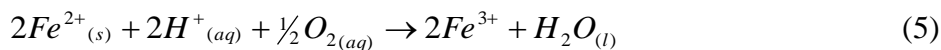
podmínek okolního prostředí na NZVI, které způsobují postupnou degradaci reaktivního materiálu, se označují korozivní. Takovéto reakce mohou být urychlovány nebo naopak inhibovány manipulací se složením a vlastnostmi reakčního prostředí nebo vlivem kompozice NZVI. [21, 33]

Korozivní reakce NZVI jsou považovány primárně za procesy řízené elektrochemicky. V důsledku silné afinity nanoželeza v nulamocném stavu k odevzdání elektronů a přechodu na vyšší oxidační stav, se na povrchu běžně produkovaných nanočástic vyskytuje povrchová vrstva z Fe^{2+}/Fe^{3+} oxidů či hydroxidů. Redukční aktivita NZVI je skrze elektronový transfer zajištěna i skrze tuto oxidickou vrstvu. Buď přímo přes defekty a perforace, nepřímo přenosem oxidickou skupinou nebo přes sorbovaný či strukturní Fe^{2+} . [17, 19]

V přírodních vodách jsou přirozenými reaktanty vstupujícími do korozivních reakcí rozpuštěný kyslík a voda. Reakce NZVI s těmito složkami probíhá dle rovnic: [33, 34]



Primárně vznikající železnaté ionty mohou poté procházet další oxidativní přeměnou až na ionty železité, dle rovnic: [33, 34]



Rovnice (3) a (5) představuje aerobní a rovnice (4) a (6) anaerobní přechody, které probíhají pomaleji. Vznikající kationy Fe^{2+} a Fe^{3+} se ve vodním prostředí vysráží ve formě nerozpustných hydroxid-oxidů, například $Fe(OH)_3$, $FeOOH$ apod. Oxidy a hydroxidy železa jsou sloučeniny běžně vyskytující se v horninovém prostředí, tudíž z tohoto pohledu netoxické. [19, 34] Důsledkem výše zmíněných reakcí je kromě oxidace NZVI i vzrůst pH reakčního prostředí, což bývá často dobře pozorováno především v laboratorních podmínkách. Současně je možné po přidavku NZVI do vodního prostředí považovat uvolňování H_2 za produkci vedlejšího redukčního činidla pro odstranění kontaminantů. [33]

Nulamocné železo je tedy obecně velmi citlivé k přechodu do vyšších oxidačních stavů, čímž ovšem ztrácí redukční vlastnosti. Při zamezení styku s kyslíkem a vlhkostí mohou NZVI existovat v inertním prostředí téměř bez povrchové oxidické vrstvy,

ovšem hlavně kvůli silným magnetickým přitažlivým interakcím mají sklon k agregaci a následné aglomeraci, čímž se stávají hmotnější a jsou tak ovlivněny jejich migrační vlastnosti. Z tohoto důvodu je patřičné všechny tyto systémy dodatečně vůči agregaci stabilizovat. Stabilizace NZVI musí vždy brát v potaz nutnost zachování reaktivity pro potřeby aplikací, kde je třeba využívat jejich specifických vlastností. Variabilita složení a tloušťky stabilizační vrstvy NZVI a jejího povrchového náboje, se odvíjí vždy od konkrétních případů. Je nutné vždy zohlednit zachování mobility NZVI, dobu po kterou bude stabilizační vrstva regulovat jinak intenzivní reaktivitu NZVI a současně zachovat dostatečnou účinnost NZVI v místě použití. [9, 17]

5.2.1 Redukční mechanismus NZVI

Silných redukčních schopností NZVI se využívá hlavně při sanacích vod. Mezi nejčastěji se vyskytujícími kontaminanty v našich lokalitách patří kromě anorganických sloučenin, jakými jsou těžké kovy a redukovatelné anionty, také zátěže ve formě mnoha organických halogenovaných sloučenin. [17, 19] Redukční schopnosti NZVI jsou zde účinně využívány při abiotické redukci halogenovaných (zejména polychlorovaných) uhlovodíků, které je nutné při procesech dekontaminace vod a půd odstranit. Mechanismus těchto reakcí popisuje rovnice:



kde R představuje uhlovodíkový zbytek a X halogen. [19]

Nanočástice nulamocného železa při přechodu do vyššího oxidačního stavu vystupují jako donor elektronů nutných k redukci kontaminantů. Aby byl takovýto přenos elektronů efektivní, musí dojít k dostatečně dlouhému kontaktu mezi molekulou kontaminantu a povrchem NZVI. Přesný mechanismus degradace halogenovaných uhlovodíků pomocí NZVI není sice detailně znám, ale existuje předpoklad, že k degradaci může docházet dvěma reakčními cestami, a to sekvenční hydrogenolýzou a β -eliminací. [17, 19]

Při sekvenční hydrogenolýze dochází v dostatečně silných redukčních podmínkách k nahrazení C-X vazbami C-H za uvolnění X^- . Obtížnost hydrogenolýzy obecně stoupá ve směru od alifatických k aromatickým uhlovodíkům, závisí vždy na složení a struktuře uhlovodíků. Sekvenční hydrogenolýzu obecně popisuje rovnice:



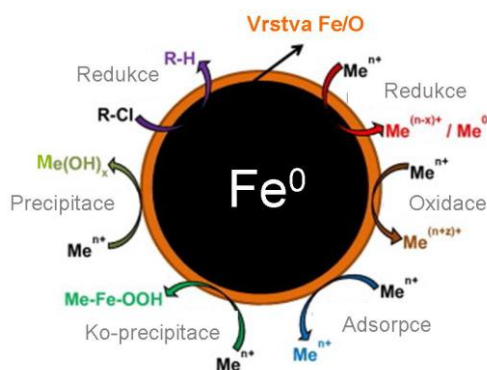
kde R představuje uhlovodíkový zbytek a X halogen. Předpokládá se, že tímto mechanismem se převážně řídí redukce u Fe^{BH} . [17, 19]

Reduktivní β -eliminace halogenovaných uhlovodíků předpokládá vytvoření násobné vazby mezi atomy uhlíku a eliminaci halogenových atomů z molekuly kontaminantu. Zde je zapotřebí, aby byly halogenované oba sousední uhlíkové atomy ve struktuře organické molekuly. Příkladem β -eliminace je redukce halogenovaného ethenu dle rovnice:



kde X představuje halogen. [17, 19]

Souhrn dalších reakčních mechanismů, které mohou probíhat na povrchu NZVI díky jejich vysoké reaktivitě, je uvedený na Obr. 2. NZVI působí nejen jako silně reduktivní látka, která odbourává jak anorganické látky, tak látky organické povahy. Sekundárně mohou rovněž odstartovat procesy, které jsou způsobené reaktivními radikály vznikajícími na jejich povrchu při korozi železa a mohou dále způsobovat oxidace organických i anorganických sloučenin. Kromě redukčních a oxidačních vlastností jsou NZVI schopné iniciovat na svém povrchu reakce vedoucí k precipitaci produktů a také dokážou adsorbovat na svůj povrch těžké kovy a tím je imobilizovat. [3]

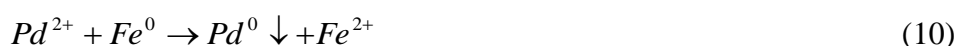


Obr. 2: Schéma různých mechanismů probíhajících na povrchu NZVI. [3]

5.2.2 Bimetalické nanočástice

V posledních letech dobře zdokumentovanou metodou, jak zvýšit chemickou reaktivitu nanočástic nulamocného železa, je jejich spojení do formy bimetalických nanočástic s dalším ušlechtilým kovem. Vzniklé nanočástice se skládají z jádra z korozivního materiálu Fe^0 a na povrchu je pokrývá nesouvislá vrstva ušlechtilého kovu, nejčastěji

palladia (Pd), platiny (Pt), niklu (Ni), stříbra (Ag) či mědi (Cu). [17, 19] Bimetalické nanočástice lze připravit několika způsoby, kdy se mohou holé NZVI louhovat v alkoholovém roztoku obsahujícím ušlechtilý kov či se přímo při syntéze NZVI přidává malé množství soli příslušného kovu (např. K_2PdCl_6). Příkladem je reakce vzniku bimetalických Fe/Pd nanočástic, kde dochází k redukci soli ušlechtilého kovu s Fe^0 a následné deposici Pd^0 na povrchu, kterou popisuje rovnice: [17]



Ušlechtilý kov na povrchu bimetalických nanočástic působí jako katalyzátor a výrazně zvyšuje reakční rychlost redukce s NZVI při dehalogenaci sloučenin při sanacích, které mají obvykle pomalou reakční dobu s NZVI (např. polychlorované bifenylly). V tomto ohledu vykazovaly nejslibnější výsledky Fe/Pd a Fe/Ni nanočástice, a to už v přídavicích ušlechtilého kovu 1–5% (w/w). [17] Vysoká reaktivita bimetalických nanočástic s polyhalogenovanými kontaminanty se dá přisuzovat více teoriím. Někteří autoři uvádí, že příčinou je vytváření galvanických cel na povrchu NZVI a urychlení transferu elektronů. Další zase uvádí posílení přechodu dehalogenace cestou rychlejší β -eliminace nebo utvářením reaktivního atomárního vodíku na povrchu pokrytém ušlechtilým kovem. [33]

Nevýhodou bimetalických nanočástic může být potenciálně krátká doba a dosah jejich redukčního účinku v podzemním prostředí. Krátký dosah je důsledkem právě vysoké reaktivity, kdy ihned v místě vypuštění do kontaminovaného prostředí dochází k brzké pasivaci povrchu nanočástic a ty pak nemohou účinně reagovat na větším prostoru. [17] Částečně tuto rychlou degradaci bimetalických nanočástic lze eliminovat přidávkou povrchového stabilizátoru, který chemickou reaktivitu zpomalí, podpoří agregační stabilitu a mobilitu částic. [10] Dále pak lze riziko spatřovat i v toxicitě kovů (Pd, Ni, atd.) pro organismy a životní prostředí, při jejich plošném vypouštění do sanovaného podloží. [17]

5.3 Stabilizace NZVI

Problematickou vlastností NZVI je jejich rychlá oxidace při kontaktu se vzdušným kyslíkem v důsledku vysoké reaktivity. Tomu lze předejít pasivací povrchu nanočástic, kdy se cíleně vytvoří už během syntézy na povrchu NZVI tenká ochranná oxidická slupka a také jejich uchováváním pod inertní atmosférou až do doby jejich aplikace. Ve

vodném prostředí se pak ovšem projevuje další negativní vlastnost, tedy tendence NZVI tvořit shluky - agregovat. [35]

Velmi důležité je zajistit stabilní disperzi nanočástic zejména při aplikaci NZVI během *in situ* odstraňování kontaminantů z horninového prostředí. Nanočástice musí vydržet stabilní od doby injektáže do aplikačního vrtu, přes transport porézním podložím až do místa kontaminace, kde teprve mají reagovat. [19] Agregace nanočástic výrazně snižuje jejich mobilitu prostředím, snižuje reaktivní povrch NZVI, zvyšuje sklon k ulpívání v podloží a tím eliminuje reaktivitu na co nejrozsáhlejší prostor. Proto se hledají nejúčinnější způsoby, kterými agregaci nanočástic co nejúčinněji omezit. [21]

Mnoho studií prokázalo, že NZVI bez povrchové stabilizační vrstvy v podmínkách vodného roztoku samovolně rapidně agregují. Zvyšují tím svůj hydrodynamický poloměr a hmotnost až do doby než gravitační působení začne převládat nad Brownovým pohybem nanočástic a shluky částic začnou sedimentovat, čímž postupně ztrácí schopnost transportu. U nemodifikovaných NZVI tato agregace probíhá velmi rychle, často do 15 min od dispergace nanočástic v roztoku a do 30 min pak aglomeráty sedimentují. Je tudíž nutné, aby se připravované nanočástice k potlačení těchto nežádoucích jevů povrchově stabilizovaly a mohly si tak zachovat své užitečné vlastnosti po dostatečně dlouhou dobu. [17, 36]

Jak již bylo uvedeno výše, platí, že je výsledná interakční energie určena sumou vlivu všech přitažlivých a odpudivých sil mezi částicemi, přičemž velikosti těchto sil závisí na mnoha faktorech, jako jsou rozměry částic, povrchový náboj částic nebo iontová síla roztoku. [31] V případě disperzí NZVI jsou přitažlivé síly mezi částicemi výsledkem působení van der Waalových sil a vnitřních magnetických momentů a opačně působící odpudivé síly jsou výsledkem elektromagnetických repulzí. [37] V případě přiblížení nanočástic NZVI na malou vzdálenost převládne u nich dominantní vliv právě přitažlivých magnetických interakcí. [17]

Strategií, jak nežádoucí agregaci předcházet, je jednak vytvoření ochranné elektrické dvojvrstvy zvýšením povrchového náboje NZVI (elektrostatická stabilizace), vytvoření povrchového makromolekulárního obalu, který zabrání nanočásticím přiblížit se na agregační vzdálenost (stérická stabilizace) nebo kombinací obou předchozích mechanismů (elektrostérická stabilizace). [37]

5.3.1 Povrchové modifikátory

Pro výběr vhodného stabilizujícího modifikátoru je podstatné, jaké parametry NZVI pro určitou aplikaci požadujeme. Ke stabilizaci poslouží i vytvoření tenké ochranné povrchové slupky z ušlechtilého kovu (zlato) či inkorporace NZVI do uhlíkových struktur. Ovšem tyto způsoby jsou vhodné spíše pro biomedicínské aplikace. [2] Při sanačních aplikacích ve znečištěných lokalitách se jeví vhodnější stabilizovat NZVI elektrostéricky nebo stéricky. Nejlepší výsledky v povrchové stabilizaci nanočástic zajišťuje dle studií modifikace NZVI pomocí organických polymerů a surfaktanů. [19] Povrchová vrstva polymeru nebo surfaktantu zvyšuje rychlost migrace, zabraňuje agregaci, prodlužuje reaktivitu a zlepšuje účinnost sanace kontaminantů ve vodách. Navíc umožňuje navázání vhodné biokompatibilní organické sloučeniny pro využití v biotechnologiích. [38]

Elektrostérická stabilizace, tedy modifikace povrchu nanočástic prostřednictvím adsorpce makromolekul s nábojem bývá nejčastěji využívaným a účinným nástrojem k posílení stability magnetických i nemagnetických nanočástic. Adsorpce nabitých makromolekul na povrch nanočástic je řízena molekulární hmotností, nábojem a lokalizací nabitých skupin stabilizujících makromolekul, dále polaritou a nábojem na povrchu nanočástic a iontovou silou prostředí. [21] Způsob ukotvení polymeru na povrch nanočástice může být uskutečněn buď fyzisorpcí makromolekul, kde interakce polymer - povrch probíhá formou fyzikálních sil, či chemisorpcí, kdy jde o kovalentní vazbu polymeru na povrch. V případě fyzisorpce se jedná o reversibilní vazbu, avšak často o vysokých adsorpčních energiích. [39] Stabilizace NZVI adsorbovanou vrstvou elektrostéricky stabilizujícího polymeru probíhá na bázi kombinace elektrostatického odpuzování (elektrická dvojvrstva) a stérického odpuzování (osmotická a elasticko-stérická repulze). [21] Schéma působících sil ovlivňujících elektrostérickou stabilizaci komerčních NZVI je popsán na Obr. 3.

kapsulaci NZVI ve vodní emulzi a další procesy. [36] Mezi polymery, polyelektrolyty a surfaktanty, které jsou dle studií často uváděnými typy modifikátorů NZVI, patří kyselina polyakrylová (PAA) [22, 40, 41], polystyren sulfonát (PSS) [21, 39], polyvinylpyrolidon (PVP) [42], dodecylbenzensulfonát sodný (SDBS) [43], monooleát polyoxyethylensorbitanu (TWEEN 20) [40], PV3A [22], triblokové kopolymery [19, 43], polyaspartát (PAP) [21, 39, 43], dále se velmi vhodné jeví biopolymery karboxymethylcelulosa (CMC) [21, 36, 39, 41, 44], škrob [40], guarová guma (GG) [38, 45], xanthanová guma (XG) [37, 46, 47], sojové proteiny [22], alginát [10, 45] či arabská guma (AG) jako obal kapsule s olejovou mikroemulzí NZVI ve vodě [48]. Výběr nejvhodnějšího dominantně využívaného modifikátoru k plošným dekontaminačním aplikacím stále probíhá a je předmětem intenzivního zkoumání mnoha institucí. [49]

Modifikátory mohou být aplikovány na nanočástice dvěma způsoby, a to buď následnou adsorpcí na povrch již syntetizovaných částic nebo přímo syntetizovat nanočástice v přítomnosti polymerního stabilizátoru. Právě způsob stabilizace může ovlivňovat výslednou reaktivitu nanočástic. Post-syntetická stabilizace v porovnání se stabilizací disperze již v průběhu syntézy, prokazovala určitý pokles reakční rychlosti a menší výsledný specifický povrch nanočástic, což by mohlo být připisováno blokaci dostupnosti povrchu adsorbovaným modifikátorem nebo částečným zachycováním produktů povrchových reakcí v ochranné polymerní vrstvě okolo nanočástic. [17]

Důležitým aspektem, který hraje významnou roli při výběru konkrétních modifikátorů pro úpravu NZVI u sanačních aplikací, je jejich biologická rozložitelnost a biotransformace v horninovém prostředí. Rheologické vlastnosti modifikované disperze by také měly podporovat a ne inhibovat podpovrchovou mobilitu NZVI. Dále by stabilizační činidla rozhodně měla splňovat podmínku ekonomické přijatelnosti a dobré dostupnosti, aby mohla být široce uplatňována při sanacích v rozsáhlých lokalitách. [19, 38]

5.4 Aplikace NZVI

Do popředí zájmu o výzkum aplikací nanočástic tohoto kovu se staví primárně jejich potenciál při likvidaci chemického znečištění půd a podzemních vod. Nanočástice nulamocného železa vykazují prokazatelné dekontaminační účinky vůči celé škále

organických i anorganických polutantů ze životního prostředí. Pro příklad ostatních aplikací se NZVI v menší míře uplatňují díky svému velkému měrnému reaktivnímu povrchu jako katalyzátor a adsorbent [2], v kompozitních iontoměničích na bázi kov - polymer [50] a hledají se stále další oblasti možného využití. Zajímavě se jeví studie selektivní toxicity NZVI pro sinice, které představují s rostoucím používáním průmyslových hnojiv v zemědělství velké riziko pro vodní plochy a potažmo člověka. Studie ukazují, že přidavek NZVI o nízké koncentraci, která se jeví netoxická pro vyšší vodní organismy, vede k účinnému odstranění dostupného fosforu z vodního prostředí, k destrukci buněk sinic a k imobilizaci jejich toxinu (mikrocystinu), který spolu s produktem přeměny nanočástic sedimentuje a zabraňuje tím jeho uvolnění zpět do vodního prostředí. [14]

Nanočástice nulamocného železa se staly součástí výzkumu v oblasti eliminace znečištění vod v 90. letech minulého století. V minulosti se bylo v řadě průmyslových podniků a jiných průmyslových areálech možné zbavovat všemožných chemických odpadních kapalin tím způsobem, že byly čerpadly pumpovány do podzemního podloží nebo díky špatnému a netěsnému uskladnění mohly volně odtékat z nádrží a vsakem unikat do podzemí. Odpadní usazeniny obsahující těžké kovy a různá organická rozpouštědla jsou nejčastějšími látkami, které těmito způsoby z průmyslových procesů unikaly. V podloží přitom tyto odpady můžou přetrvávat a migrovat po desetiletí a kontaminovat i poměrně vzdálené podzemní zdroje pitné vody a nejrůznější půdní mikroorganismy. [14]

V počáteční fázi výzkumu byly testovány dekontaminační metody s částicemi nulamocného železa hrubších zrnitostí (granulovaným železem čili ZVI), které byly instalovány v propustných reaktivních bariérách. Přestože tyto metody byly v určité míře účinné, měly jen velmi omezený dosah. S nástupem NZVI však došlo díky možným injektážím této suspenze přímo do kontaminovaného zdroje a jeho mobility prostředím k dopadu na mnohem rozsáhlejší kontaminovanou oblast. Ve většině případů tak byly NZVI vyhodnoceny jako účinnější metoda než bariéry ZVI. Nadále NZVI představují vzhledem ke svým unikátním vlastnostem novou generaci technologií na čištění a dezinfekci kontaminovaných vod. [2, 19]

V současné době je téma likvidace starých chemických zátěží nejen u nás, ale i ve světě, stále neméně aktuální. Jak již bylo popsáno výše, tyto nanočástice jsou vysoce

účinné při transformacích, odbourávání a imobilizaci řady nebezpečných látek. Proto se současně provádí výzkum zejména v testování efektivity odbourávání polutantů, přeměn a stability NZVI v průběhu sanace a schopnosti nanoželeza migrovat horninovým prostředím. Environmentální aplikace NZVI jsou navíc akceptovatelné řadou uživatelů a schvalovacích agentur, vzhledem k finanční nenáročnosti přípravy, široké aplikovatelnosti a protože produkty stárnutí tohoto materiálu jsou oxidy a (oxy)hydroxidy železa, které se běžně v životním prostředí nachází. [20]

5.4.1 Sanace pomocí NZVI

Donedávna bylo při nejčastějších postupech sanací znečištěných podzemních vod nutné kontaminované vody nejprve z podloží pomocí vrtů vyčerpat, následně je dekontaminačním procesem zbavit polutantů a poté je opět vpravit zpět do podloží. Tyto metody se souhrnně označují termínem ex situ sanace, zahrnují však řadu nevýhod. Vyžadují velkou časovou náročnost kvůli nutnosti čerpání vod z podzemí na povrch a zase zpět, náročnost na obsluhu a instrumentální vybavení a z toho vyplývající vyšší náročnost po stránce finanční. Ve většině případů se při sanacích navíc využívalo oxidačních metod a jako dekontaminační činidlo se používal manganistan draselný, který představuje z hlediska toxicity pro podzemní vody a organismy také riziko a možnou zátěž. [19]

Šetrnější metoda dekontaminace, při které se nanočástice nulamocného železa vpravují přímo na kontaminovaných lokalitách do horninového podloží a tam také přímo reagují, se nazývá in situ sanace. Jedná se o techniku, při které je vodná suspenze NZVI s koncentracemi v řádech jednotek až desítek gramů na litr za pomoci soustavy injektážních vrtů pod tlakem vtlačena do kontaminovaného prostředí. Za ideálních podmínek nZVI volně migruje dále podložím a zachovává si dobrou redukční schopnost v řádech týdnů, ovšem v reálných podmínkách je nutné monitorovat a eliminovat usazování suspenze už při aplikaci na stěnách a na dně vrtu. Negativním případem může být ucpání pórů v zemině bezprostředně u vrtů, nebo že NZVI kvůli agregaci, způsobené vlivem disperzního prostředí, sedimentuje a nemigruje. Proto se provádí nejprve laboratorní studie a sondy do podloží pro návrh aplikace konkrétních NZVI (typ, koncentrace, modifikace) pro jednotlivé lokality, aby došlo k dekontaminaci s požadovanou účinností. Předaplikační studie slouží také k odhadu délky procesu,

účinnosti mobility částic, zjištění kinetiky odbourávání a vlivu prostředí na reakce NVZI. Efektivita sanace se zvyšuje se vzrůstající dávkou nZVI, klesající počáteční koncentrací polutantů a průtokovou rychlostí vody podzemním horninovým prostředím. [17, 19]

I když jednotlivé částice NZVI mají velikost jen v řádech nanometrů, díky svému velkému měrnému povrchu a vysoké reaktivitě dovedou efektivně zasáhnout rozlehlou kontaminovanou oblast. Nezměrnou výhodou nanočástic je, že díky své velikosti dokážou migrovat podzemním porézním prostředím spolu s vodou a tak jsou schopny kopírovat cestu polutantů, které chceme z horninového prostředí odstranit. Studie dokazují, že NZVI dokáže významně odbourávat desítky různých anorganických a organických kontaminantů. Tyto kontaminanty dokáže NZVI degradovat na méně toxické nebo pro člověka netoxické látky díky své redukční reaktivitě či imobilizační schopnosti. [9]

Nanočástice nulamocného železa úspěšně transformují a dehalogenují nejběžnější organické polutanty na jednodušší organické uhlovodíky. Patří mezi ně především chlorované etheny (PCE, TCE, DCE, vinylchlorid) a ethany, chlorované methany (tetrachlormethan, chloroform, dichlormethan), organochlorované pesticidy (DDT), polychlorované bifenyly (PCB) a další halogenované uhlovodíky. [2, 9, 20, 26, 44, 48]

NZVI dokáže také účinně redukovat těžké kovy ve velkém množství a imobilizovat je adsorbováním v aglomerátech, aby se dále nevymývaly do vodního prostředí. Tento pozitivní vliv prokázaly studie s NZVI na toxické formy kovů jako As, Pb, Cr, U, Ni, Se, Cd, Co, Zn, Cu či Hg. [2, 9, 34, 42, 51] Silný redukční potenciál se uplatňuje také při odstraňování nežádoucích iontových sloučenin z vod, jako jsou dusičnany, fosforečnany nebo sírany. [2, 9, 33]

Experimentální část

6 Experimentální techniky

K charakterizaci studovaných nanosystémů byla v této diplomové práci se použita následující škála měřících technik. Jednalo se o stanovení NZVI metodami dynamického rozptylu světla (DLS), transmisní elektronovou mikroskopií (TEM), rentgenovou difrakcí (XRD) a měření reaktivity s TCE plynovou chromatografií.

6.1 Měření dynamického rozptylu světla (DLS)

Údaje o velikostní distribuci kapalných disperzí nanočásticových materiálů byly získány z měření na přístroji Zetasizer NanoZS (Malvern, UK), který pracuje na principu dynamického rozptylu světla (DLS - Dynamic Light Scattering). Tato metoda spočívá detekci Brownova pohybu částic a jeho převodu na odhad velikosti částic. Vztah mezi velikostí částice a rychlostí jejího pohybu v důsledku Brownova pohybu vyjadřuje Stokes - Einsteinova rovnice, která stanovuje hydrodynamický průměr D_H vztah:

$$D_H = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (11)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, f je součinitel tření částice, η je viskozita rozpouštědla a D je difúzní koeficient.

Model stanovení velikostní distribuce nanočástic funguje ve velikostním intervalu od 0,6nm do 6 μ m na principu detekce rozptýleného záření pod úhlem 173° (Non - Invasive Back Scatter Technology). Připravené disperze NZVI byly vždy 100krát zředěny destilovanou vodou pro potřeby měření. Měření probíhala v plastové kyvetě o objemu 3 ml, kam bylo umístěno cca 1,5 ml vzorku. Z analýzy vzorků metodou DLS byly získány údaje o hydrodynamické velikosti, polydisperzitě a případně ζ -potenciálu nanočástic nulamocného železa v disperzi.

6.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Měření na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) bylo prováděno na přístroji JEM 2010 (JEOL). TEM pracuje při urychlujícím napětí 80 až 200 kV a poskytuje zvětšení 1000x až 800000x a rozlišovací mez 0,19 nm. Jako zdroj elektronů je použit materiál LaB₆. Z měření byly získány informace o velikosti, morfologii a také vizualizace povrchové modifikace testovaných nanočástic elementárního železa. K charakterizaci připravených vzorků bylo použito napětí 200 kV s bodovým rozlišením

1,9 Å. Pro měření byly vzorky nakápnuty na podložní síťku s napařenou uhlíkovou fólií a byly ponechány k vyschnutí při pokojové teplotě a atmosféře. Ze vzorků byly pořízeny TEM snímky k analyzování morfologie, uspořádání povrchové vrstvy a velikosti NZVI.

6.3 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Monitorování pomocí rentgenové práškové difrakce bylo uskutečněno na difraktometru X'PertPRO MPD (PANalytical, NL). Rentgenka Co pracuje při 40 kV a 30 mA a generuje záření $K_{\alpha 1}$ o vlnové délce $1,789 \cdot 10^{-10}$ m. Experimenty byly provedeny v Bragg - Brentanově uspořádání. Rychlá detekce je zajištěna lineárně pozičním citlivým detektorem X'Celerator. Při měření nevysušených vzorků disperze NZVI v tenké vrstvě pod folií, byla použita metoda opakovaných skenů. Rozsah úhlů goniometru 2θ při jednom skenu byl 10° – 105° (s krokem $0,0334^\circ$ 2θ). Počet skenů byl 10 s časem měření kroku 12s, pod folií typu X-Ray Film Polyamide (Kapton) 9430 500 21011. Vzorky disperzí NZVI v této práci pro měření bez nutnosti folie byly po nanesení tenké vrstvy na podložní destičku vysušené pod vakuem. Jejich proměření proběhlo jedním skenem, a to při rozsahu úhlů 2θ skenu 20° – 105° (s krokem $0,0167^\circ$ 2θ) a s časem měření kroku 150 s. Ze všech vzorků nanočástic byla pořízena spektra ke kvalitativní analýze složení a fázového struktury NZVI. Provádí se srovnáním výsledků s databází difrakčních záznamů vyhledávaných pomocí programu X'Pert High Score Plus s databází PDF-4.

6.4 Měření reaktivity NZVI

Měření reaktivity NZVI s trichlorethenem (TCE) bylo uskutečněno ve spolupráci s RNDr. Evou Otyepkovou, Ph.D. z katedry fyzikální chemie UP v Olomouci. Cílem bylo porovnání reaktivity rozdílně modifikovaných vzorků NZVI. Princip metody vychází z měření koncentrací TCE plynovou chromatografií v modelovém vodném roztoku po přidání NZVI v časových intervalech podle rovnice:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (12)$$

kde c_0 je počáteční koncentrace TCE v roztoku před přidáním NZVI, k je zdánlivá rychlostní konstanta a c hodnoty okamžitých koncentrací TCE v čase t . Koncentrace byly uvedeny v jednotkách mg/dm^3 . Pro vyhodnocení kinetického testu byly stěžejní hodnoty okamžitých koncentrací TCE v roztoku (korigované vůči slepému vzorku

TCE), kterými byla proložena křivka lineární regrese. Hodnota směrnice této křivky odpovídala zdánlivé rychlostní konstantě reakce.

7 Použité chemikálie

Při laboratorních experimentech byly použity následující chemikálie od uvedených výrobců a v uvedené čistotě. Síran železnatý heptahydrát p. a. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Lach-ner s.r.o., >99%), tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4 ; Sigma-Aldrich, ReagentPlus 99%), karboxymethylcelulosa (CMC; Sigma-Aldrich, $M_w \sim 90000$.), arabská guma (AG; Sigma-Aldrich, $M_w \sim 250000$). Dále byl poskytnut Mgr. Ivo Medříkem z Regionálního centra pro výzkum pokročilých technologií a materiálů komerčně vyrobený práškový materiál pyroforického NZVI s označením Fe_4 a číslem šarže 367 (v inertní dusíkové atmosféře). Uvedené chemikálie byly používány bez dalšího přečišťování. Všechny roztoky byly připravovány s destilovanou vodou.

8 Syntéza NZVI

Předmětem diplomové práce byla příprava a modifikace suspenze nanočástic nulamocného železa. Proto byla důležitá volba vhodné metody syntézy a typu NZVI, která je dobře charakterizována a reprodukovatelná.

Pro syntézu pomocí redukce v kapalně fázi vybrána upravená metoda dle článku autorů Sun et al. [52] Reakce je založená na redukcí prekursoru - roztoku železnaté soli ve vodě, v tomto případě $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,18 \text{ mol/dm}^3$. Objem 5 ml prekursoru byl přidán ještě spolu s 2 ml vody, které posloužili k vyrovnání objemových fluktuací při modifikovaných přípravách, do reakční nádoby (šroubovaní skleněné vialky objemu cca 40 ml) umístěné v plastové kádince s drceným ledem, pevně upevněné v třepačce. Toto množství výchozího roztoku bylo poté redukováno 5 ml NaBH_4 o koncentraci $0,94 \text{ mol/dm}^3$, které bylo přidáváno po dobu cca 8 min po 30 μl kapkách za intenzivního třepání v mechanické třepačce IKA MS3 basic při 700 ot/min. Po přidání celého objemu redukčního činidla dobu byl reakční roztok míchán ještě po dobu 30 min za stálého chlazení v ledové lázni. Okamžitě po několika přidávcích redukčního činidla do reakční směsi se začaly objevovat černě zbarvené vznikající nanočástice a reakce byla doprovázena vývojem plynu (vodíku). Po dokončení reakce vznikla ze světle žlutozeleného zbarvení roztoku prekursoru disperze černých shluků

nanočástic železa, po jejich usazení v dobře rozpoznatelném mírně zakaleném disperzním prostředí. Výsledný objem 12 ml roztoku syntetizovaných nanočástic nulamocného železa byl po proběhnuté reakci ponechán v uzavřené skleněné nádobce i s reakčním roztokem a byl uchováván v lednici při teplotě 5°C pro další měření. Výsledná koncentrace Fe v disperzi NZVI po úplném zredukování prekursoru činila 4,2 g/dm³. Tímto způsobem připravené nanočástice nesou označení Fe^{BH}.

U přípravy disperze nanočástic syntetizovaných redukcí v plynném prostředí byl využit nestabilizovaný materiál nulamocného nanoželeza s výrobním označením Fe_4. Tento práškový NZVI byl po navážení pod inertní atmosférou uzavřen ve šroubovací skleněné vialce (20 ml) a injekcí skrz membránu ve víčku doplněn příslušným objemem vody na koncentraci 4,2 g/dm³ Fe, která odpovídala výše připravovaným nanočásticím Fe^{BH}. Po doplnění vodou byla vzniklá směs (cca 12ml) okamžitě dispergována pomocí homogenizátoru Ultraturrax (firma IKA WERKE) s S 25N nástavcem po dobu minimálně 3 min při 15000 ot/min. Výsledný objem disperze nanočástic nulamocného železa byl po dispergaci rovněž ponechán v uzavřené nádobce a uchováván v lednici při teplotě 5°C pro další zpracování a měření. Disperze nanočástic připravené touto metodou jsou označeny Fe^N.

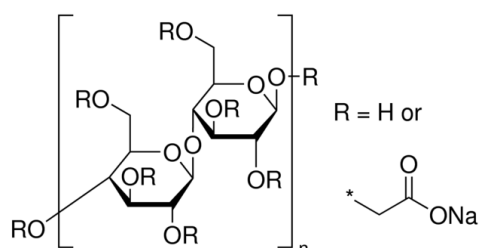
8.1 Modifikace NZVI

Připravené nanočástice nulamocného železa byly v experimentální části modifikovány přísádky biokompatibilního polymeru na polysacharidové bázi. Jako modifikátory byly primárně testovány různé polymery zmiňované v literatuře (např. bramborový škrob, alginát, želatina a další), přičemž nejslibnější výsledky pro důkladnější rozbor prokazovala částečně arabská guma (AG) a především karboxymethylcelulosa (CMC), které se tato práce věnuje převážně.

V případě arabské gumy se jedná o běžně dostupný přírodní polysacharid, který je získáván z dřevin rodu *Acacia*. Složen je z větvených polymerních řetězců, jejichž kostru tvoří články především z β -D-galaktopyranosylových jednotek a postranních řetězců dalších složek na sacharidové bázi a vykazuje slabě kyselý charakter. [53] Používá se hlavně v potravinářství, ale také v kosmetickém či farmaceutickém průmyslu. Jedná se o látku dobře rozpustnou ve vodě, stabilní vůči změnám pH, pro

životní prostředí a člověka netoxickou, s emulgačními, stabilizačními a antioxidačními účinky. [54]

V literatuře velmi často zmiňovanou látkou s výraznými stabilizujícími účinky na NZVI je karboxymethylcelulosa (CMC). CMC je anionický polysacharid, který se vyrábí chemickým procesem z celulózy. Jeho základní kostra se skládá z glukopyranosových jednotek, jak je zobrazeno na Obr. 4. CMC vykazuje dobrou stabilitu vůči změnám pH. [55] Tento ochotně ve vodě rozpustný polysacharid se díky svým vlastnostem uplatňuje v potravinářství jako přísada pro zahušťování nejrůznějších potravin a také v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. V laboratorním prostředí měřítku představuje CMC ideální uplatnění jako surfaktant, lubrikant, emulgátor, vazebný prostředník či stabilizátor při nejrůznějších procesech. Netoxicity, biodegradability a biokompatibilita dělá z CMC jeden z nejperspektivnějších uplatňovaných derivátů celulózy v mnoha oblastech současného výzkumu a aplikací. [56]



Obr. 4: Schéma strukturní jednotka karboxymethylcelulosy. [57]

Vlastní modifikace NZVI byla v této práci prováděna dvěma rozdílnými způsoby. Jednak bezprostředně po samotné syntéze nanočástic, tak i v rámci redukčního procesu, kvůli ucelenosti této studie. Při prvním způsobu modifikace lze očekávat dopad dodatečné stabilizace na povrch syntetizovaných nanočástic v disperzi. Ve druhém případě, kdy byly nanočástice železa formovány již v prostředí modifikátoru, lze předpokládat, že dojde k ovlivnění i samotné syntézy a výsledného systému oproti metodám předchozím.

Karboxymethylcelulosou byly modifikovány nanočástice Fe^{BH} i Fe^N a arabskou gumou pouze nanočástice Fe^{BH}. Modifikace disperzí NZVI byla prováděna tak, aby výsledné koncentrace modifikátoru v systému byly udávány vždy v hmotnostních

procentech (w/w). Modifikace připravovaných nanočástic Fe^{BH} byla prováděna oběma postupy, při syntéze i následně po syntéze, zatímco disperze Fe^N mohla být modifikována pouze postsynteticky.

Modifikace Fe^{BH} při syntéze pomocí AG byla prováděna tak, že do 5 ml prekurzoru FeSO₄·7H₂O o koncentraci 0,18 mol/dm³ byl za třepání při pokojové teplotě pomalu přidán odpovídající objem zásobního roztoku AG. Poté byl tento objem kapalného modifikátoru doplněn do celkově 2 ml objemu destilovanou vodou. Systém byl dále redukován 5 ml NaBH₄ o koncentraci 0,94 mol/dm³, který byl přidáván po dobu cca 8 min po 30 µl kapkách za intenzivního třepání v mechanické třepačce IKA MS3 basic při 700 ot/min. Po přidání celého objemu redukčního činidla dobu byl reakční roztok míchán ještě po dobu 30 min. Výsledná tmavá disperze NZVI byla uchovávána stejným způsobem jako bylo uvedeno výše u syntézy nemodifikovaných Fe^{BH}.

Modifikace Fe^{BH} při syntéze pomocí CMC byla prováděna tak, že opět do 5 ml prekurzoru FeSO₄·7H₂O o koncentraci 0,18 mol/dm³, byla postupně pomalu vsypána odpovídající navážka jemně rozetřeného práškového modifikátoru (CMC). Poté byla směs doplněna 2 ml destilované vody. Celý systém byl poté kvůli zajištění dobrého rozpuštění modifikátoru v prekurzoru homogenizován po dobu cca 3 min při 15000 ot/min pomocí homogenizátoru Polytron (firma Kinematica) PT 2500E s nástavcem PT-DA 12/2EC-E123. Po zhomogenizování směsi roztoku prekurzoru s modifikátorem, byl systém dále redukován za chlazení v ledu 5 ml NaBH₄ o koncentraci 0,94 mol/dm³, který byl přidáván po dobu cca 8 min po 30 µl kapkách za intenzivního třepání v mechanické třepačce IKA MS3 basic při 700 ot/min. Po přidání celého objemu redukčního činidla dobu byl reakční roztok míchán ještě po dobu 30 min. Výsledná tmavá disperze NZVI byla uchovávána stejným způsobem jako bylo uvedeno výše u syntézy nemodifikovaných Fe^{BH}.

Při modifikaci Fe^{BH} po syntéze byla nejprve připravena disperze nemodifikovaných nanočástic dle postupu v kapitole 8. Po úplném zreagování a vytvoření NZVI byl za chlazení do disperzního systému vsypán navážený přírůstek jemně rozetřeného práškového modifikátoru (CMC) a tato směs byla následně homogenizována po dobu cca 3 min při 15000 ot/min pomocí homogenizátoru Polytron (firma Kinematica) PT 2500E s nástavcem PT-DA 12/2EC-E123. Výsledná tmavá disperze NZVI byla

uchovávána stejným způsobem jako bylo uvedeno výše u syntézy nemodifikovaných Fe^{BH} .

U nanočástic Fe^{N} modifikace probíhala tak, že bylo nejprve do příslušného vypočítaného objemu vody vsypáno požadované množství modifikátoru. Tento roztok modifikátoru byl poté dispergován pomocí homogenizátoru Ultraturrax (firma IKA WERKE) s S 25N nástavcem po dobu minimálně 3 min při 15000 ot/min. Celý objem dispergovaného roztoku modifikátoru byl poté injekcí pomocí jehly převeden skrz septum v uzávěru skleněné vialky k navážce práškového materiálu Fe_4 pod inertní dusíkovou atmosférou. NZVI. Tato disperze byla poté ještě jednou homogenizována stejným způsobem na homogenizátoru po další minimálně 3 min při 15000 ot/min a uchovávána stejným způsobem jako bylo uvedeno výše u syntéz Fe^{BH} .

Modifikované nanočástice nulamocného železa nesou dále v textu pro zjednodušení zkrácené označení, které vyjadřuje konkrétní typ syntetizované nanočástice (Fe^{N} nebo Fe^{BH}), zda byl systém modifikován při syntéze (_S), postsynteticky (_P) nebo vůbec (_0), použitý modifikátor (_CMC či _AG) a hmotnostní koncentrace přidaného modifikátoru. Jako příklad lze uvést NZVI syntetizované redukcí NaBH_4 , modifikované při syntéze pomocí karboxymethylcelulosity o výsledném hmotnostním obsahu 1% (w/w), kdy je tento materiál označen ve tvaru $\text{Fe}^{\text{BH}}_{\text{S_CMC1.0}}$.

9 Výsledky a diskuse

Během přípravné fáze experimentálních úkonů bylo během primárního výběru vyzkoušeno několik železoobsahujících prekurzorů, typů modifikátorů i podmínek způsobů přípravy Fe^{BH} . Jako ideální prekurzor se lepšími výsledky na základě velikostní distribuce oproti FeCl_3 osvědčil FeSO_4 . Při testování stability bylo použito několik přirozeně biokompatibilních polymerů. Neideální vlastnosti produktů provázely modifikace syntézy nanočástic Fe^{BH} pomocí bramborového škrobu (špatná rozpustnost v reakčním prostředí), želatiny (výrazné pění při redukci prekurzoru), alginát (nízká agregační stabilita produktu) a 2-hydroxyethylcelulosa (také pění při reakci). Přijatelnější výsledky vykazovala arabská guma (AG), avšak nevýhodou byla nízká sedimentační stabilita produktu. Pro účely komplexní studie byla na základě experimentů vybrána jako nejvhodnější modifikátor zvolené metody přípravy nanočástic karboxymethylcelulosa (CMC).

Variabilitou experimentálních podmínek byly stanoveny ideální parametry pro samotné laboratorní přípravy a modifikace produktů. Nejlepší parametry vykazovaly nanočástice Fe^{BH} připravované z prekurzoru redukcí NaBH_4 při teplotě cca 1°C reakční směsi, které byli během přidávání redukčního činidla a následně po ukončení přidavků ještě 30 min ponechány reagovat za chlazené v ledové drti. Při pokojové teplotě přípravy Fe^{BH} byla reakce velmi dynamická a produkty také více aglomerovaly.

Při testování se při prováděných experimentech osvědčilo u AG modifikaci provádět přidavkem kapalného zásobního roztoku k prekurzoru. Naopak u modifikátoru CMC se jako výhodnější ukázalo přidávání v rozetřeném pevném stavu přímo do roztoku prekurzoru při modifikaci během syntézy. Vytváření shluků práškového modifikátoru se předcházelo použitím homogenizátoru. Výhodou použití materiálu CMC v pevném stavu v reakčním prostředí bylo, že pozvolněji docházelo k jeho polymeraci a zesíťování po dobu reakce a ustálenějšímu utváření povrchové vrstvy na nanočásticích.

9.1 Velikostní charakterizace a morfologie NZVI

Velikostní charakterizace produktu je základní metodou k ověření ideálního způsobu přípravy a modifikace NZVI. Mobilita těchto nanočástic v podloží spolu s prouděním podzemní vody je závislá na schopnosti částic procházet horninovým profilem a udržet

se ve vznosu co nejdlejší dobu, aby byly schopné migrovat a následně reagovat na co největší ploše. Migrační vlastnosti ovlivňuje sedimentační a agregační stabilita, které jsou přímo závislé na velikosti, povrchové modifikaci a tvaru nanočástic, na nich závisí efektivita dané aplikační metody.

Připravené modifikované i nemodifikované disperze byly charakterizovány pomocí DLS měření ke stanovení hydrodynamického poloměru částic. Pomocí TEM snímkování byla určena velikost, tvar, a pokud byla dobře rozlišitelná, tak i tloušťka obalové vrstvy nanočástic. Většina disperzních systémů vykazovala poměrně vysokou polydisperzitu, způsobenou slabší či silnější tendencí menších nanočástic formovat se do agregátů, vlivem silných přitažlivých mezičásticových interakcí a vysoké reaktivity. Z měření DLS byli údaje o hydrodynamické velikosti NZVI těmito většími útvary částečně zkreslené a výsledné velikosti částic byli tudíž nadhodnocené. Skutečným nejvíce zastoupeným velikostem připravovaných nanočástic odpovídalo pravděpodobněji rozdělení velikostní distribuce částic dle jejich počtu, než distribuce dle intenzity nebo objemu částic. Tento předpoklad ostatně potvrdily i TEM snímky. Při hodnocení výsledků je nutné zohlednit i to, že měřené systémy jsou statické a proto dochází ke shlukování nanočástic ve větší míře než je tomu v prostředí dovolující proudění kapalně fáze.

9.1.1 Nemodifikované NZVI

Nemodifikované nanočástice Fe^{BH} , již krátce po přípravě vizuálně vykazovaly velmi silnou tendenci ke shlukování menších nanočástic do větších útvarů a jejich postupné sedimentaci. U syntetizované tmavé disperze po krátké době stání zřetelně docházelo k oddělení disperzní fáze a disperzního prostředí, což bylo důsledkem agregační nestability Fe^{BH} . Toto chování bylo potvrzeno i analýzou DLS.

Z pořízených dat je patrné, že syntetizované nanočástice vykazují širokou velikostní distribuci. Nanočástice pod 100 nm, které nepodléhají sedimentačnímu vlivu a zůstávají vlivem Brownova pohybu ve vznosu, jsou bez přítomnosti stabilizační vrstvy strhávány k tvorbě agregátů velikostí až jednotek μm . Během stárnutí disperze se ještě růstem těchto útvarů přirozeně mění výsledné velikostní zastoupení dle počtu ve prospěch útvarů větších rozměrů, jak je patrné z Tabulky 1.

Tabulka 1: Monitorování velikostní distribuce nemodifikovaných Fe^{BH}_0 metodou DLS.

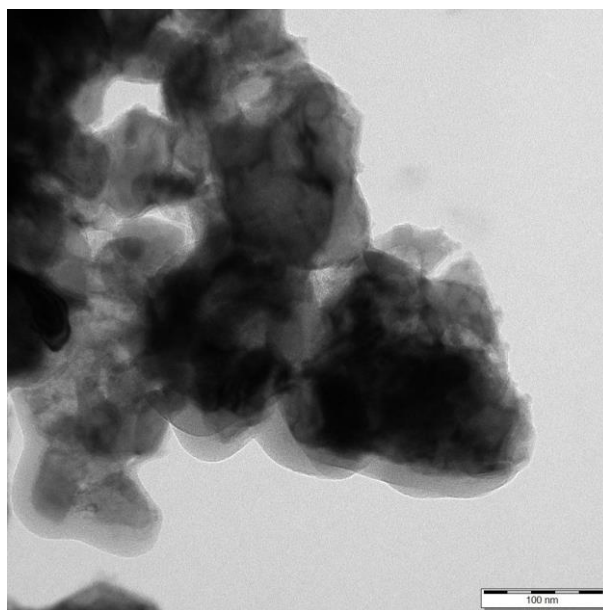
<i>Stáří vzorku</i> [hod]	<i>Z – average</i> [nm]	<i>PDI</i>	<i>INTENSITY PSD</i>		<i>NUMBER PSD</i>	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
Fe^{BH}_0						
0	733,1	0,667	694,7	62,6	31,87	99,5
			120,3	30,1	103,1	0,5
24	2298	0,780	806,5	100	776,6	100

Velikostní interval získaný z měření DLS připravených disperzí Fe^N_0 (Tabulka 2) dokládá, že i zde velkou roli hraje tendence systému k samsopřádání nanočástic do větších útvarů, jejichž velikosti dosahovali opět řádů jednotek μm. Při přípravě nemodifikovaných nanočástic z práškového prekurzoru, původně pod inertní dusíkovou atmosférou, se předpokládá při rozpouštění ve vodě rychlá oxidace povrchové vrstvy nanočástice a vytvoření pasivované slupky tvořené oxidy a hydroxidy železa.

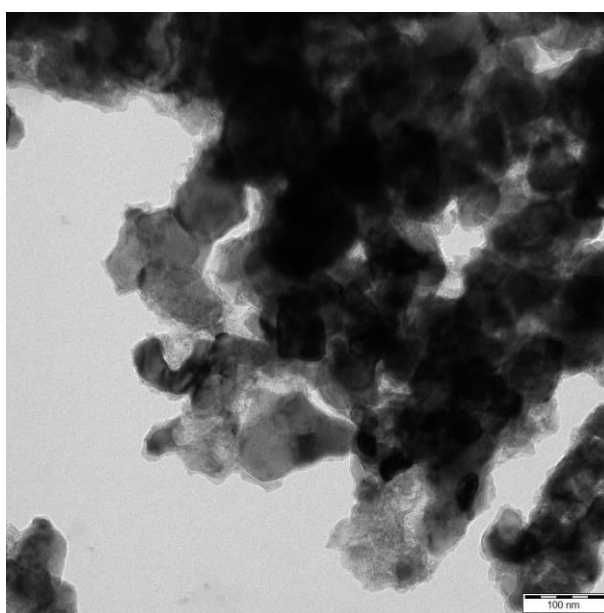
Tabulka 2: Monitorování velikostní distribuce nemodifikovaných Fe^N_0 metodou DLS.

<i>Stáří vzorku</i> [hod]	<i>Z – average</i> [nm]	<i>PDI</i>	<i>INTENSITY PSD</i>		<i>NUMBER PSD</i>	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
Fe^N_0						
0	2540	0,438	1447	100	1392	100
168	3515	0,418	2942	100	2863	100

Snímky z transmisního elektronového mikroskopu dobře zachycují vytvořenou povrchovou slupku nanočástic dobře Fe^N_0. Charakteristická struktura jádro/slupka je na Obr. 5 dobře patrná z linie tvořené kontrastem odstínů při vnějších okrajích částic. Tloušťka zoxidované vrstvy se dle snímků pohybovala okolo 15 nm. Příliš silná vrstva ovšem není požadovaná, protože deaktivuje reaktivní povrch materiálu a snižuje tak jeho redukční účinnost. Obr. 6 dobře ilustruje soubor nanočástic nepravidelného tvaru a velikostí, které se v disperzi vyskytují. Velikost Fe^N_0 se dle snímků z TEM pohybovala v rozmezí od 50 do 120nm.



Obr. 5: TEM snímek nemodifikovaných nanočástic Fe^N₀.



Obr. 6: TEM snímek nemodifikovaných nanočástic Fe^N₀.

9.1.2 Modifikované NZVI pomocí AG při syntéze

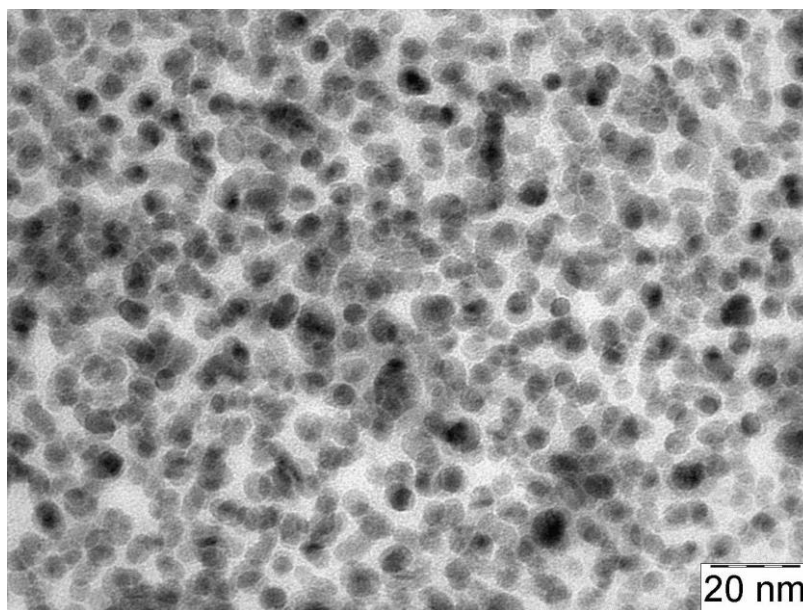
U disperzí modifikovaných během syntézy bylo limitující, že u vyšších koncentrací přidaného AG komplikovalo reakci s redukčním činidlem možné pění vzorku. Systémy Fe^{BH}_S_AG0.5 a Fe^{BH}_S_AG1 krátce po přípravě vykazovaly porovnatelně stabilnější vzhled, avšak disperzní fáze po několika desítkách minut stání opět podléhala sedimentaci. Se zvyšující se koncentrací je z pořízených dat možné vyvodit, že vyšší

podíl AG v systému měl na velikost syntetizovaných nanočástic pozitivní vliv. Jak je patrné z Tabulky 3, hydrodynamická velikost nanočástic se snižovala směrem k Fe^{BH}_S_AG1 a při stárnutí naopak Fe^{BH}_S_AG1 vykazovala nejmenší přírůstek velikosti a nejstabilnější chování.

Snímky z transmisního elektronového mikroskopu (Obr. 7) zachycují u Fe^{BH}_S_AG1 poměrně úzkou velikostní distribuci částic. Velikosti těchto nanočástic se dle snímků pohybují v rozmezí 5 – 40 nm, vykazují sférický tvar a lze na jejich povrchu při velkém přiblížení odhalit tenký povrchový obal tloušťky jednotek nm. Tento obal je předpokladem lepší stability částic v disperzi.

Tabulka 3: Monitorování velikostní distribuce nanočástic Fe^{BH} modifikovaných různými koncentracemi AG při syntéze metodou DLS.

<i>Stáří vzorku [hod]</i>	<i>Z – average [nm]</i>	<i>PDI</i>	<i>INTENSITY PSD</i>		<i>NUMBER PSD</i>	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
Fe^{BH}_S_AG0.1						
0	458,3	0,587	308,7	65,5	55,03	99,7
Fe^{BH}_S_AG0.5						
0	173,4	0,237	201,1	98,6	106,2	100
			5251	1,4		
24	601,3	0,410	675,0	90,5	74,90	97,4
			90,26	6,1	521,1	2,6
			5365	3,4		
48	886,9	0,586	1193	79,1	210,2	95,2
			244,4	20,9	779,1	4,8
Fe^{BH}_S_AG1						
0	163,9	0,371	219,7	95,6	64,88	100
			5037	4,4		
24	189,8	0,346	236,1	95,1	86,32	100
			4721	4,9		
48	239,0	0,358	317,1	95,8	16,99	99,7
			4780	2,9	60,17	0,3



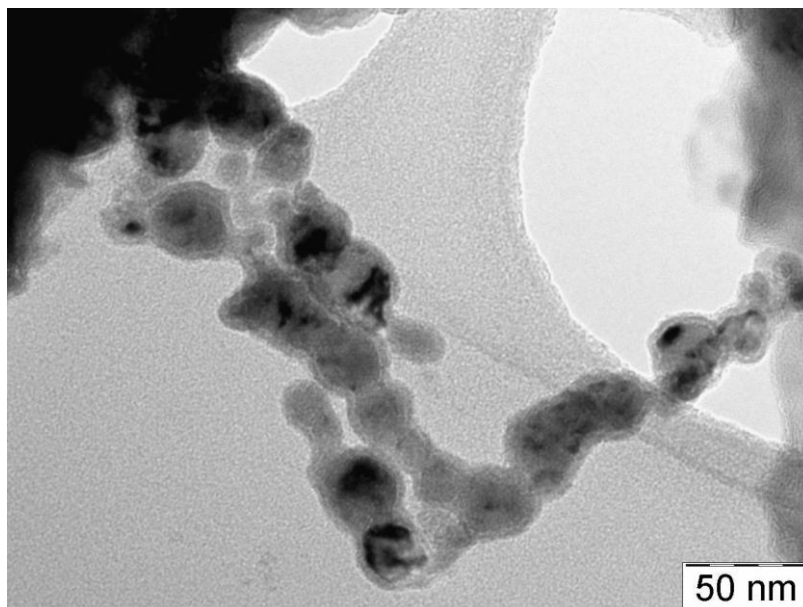
Obr. 7: TEM snímek nanočástic Fe^{BH}_S_AG1.

9.1.3 Modifikované NZVI pomocí AG po syntéze

Dle naměřených dat v Tabulce 4 se nanočástice modifikované po samotné syntéze svými výslednými charakteristikami poměrně podobaly výše uvedeným soustavám modifikovaným během syntézy. Stárnutím za 48 hod sice degradace materiálu ve prospěch větších útvarů proběhla, nárůst velikostí ale nebyl nijak skokový, což potvrzuje určité stabilizační účinky AG i v tomto modifikačním procesu. Na snímku z TEM (Obr. 8) je jednoznačně rozpoznatelná a kompaktní asi 3 – 5 nm široká povrchová slupka nanočástic Fe^{BH}_P_AG1, která jim poskytuje stérickou stabilizaci. Ze snímku je rovněž dobře patrné typické uspořádání nanočástic do řetízkovitých útvarů. Systém Fe^{BH}_P_AG1 obsahoval sférické částice velikostí v rozmezí 10–80 nm.

Tabulka 4: Monitorování velikostní distribuce nanočástic Fe^{BH} modifikovaných různými koncentracemi AG po syntéze metodou DLS.

Stáří vzorku [hod]	Z – average [nm]	PDI	INTENSITY PSD		NUMBER PSD	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
Fe^{BH}_P_AG0.5						
0	322,2	0,575	168,1	94,7	32,09	99,5
			35,06	5,3	148,5	0,5
48	657,7	0,646	202,5	93	24,62	100
			26,15	7	193,7	0
Fe^{BH}_P_AG1						
0	348,4	0,538	235,8	63,9	31,96	100
			35,20	18,7	193,7	0
			667,8	17,3		
48	283,3	0,585	392,7	72,1	49,55	99,9
			54,52	27,9	349,6	0,1



Obr. 8: TEM snímek nanočástic Fe^{BH}_P_AG1.

9.1.4 Modifikované NZVI pomocí CMC při syntéze

Nejobsáhlejší testování proběhlo na systémech modifikovaných karboxymethylcelulosou (CMC). Tento polymer byl používán v širší koncentrační škále, za účelem odhadu nejideálnějšího obsahu modifikátoru v systému pro aplikační srovnání a další testování.

Výsledky testování modifikace nanočástic při syntéze jsou shrnuty v Tabulce 5. Ukázaly pozitivní vliv zvyšující se koncentrace CMC na velikost nanočástic v disperzích. Nejzastoupenější velikostní frakce dle počtu částic se pohybuje od

jednotek μm u $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.1}$ po ty kolem 100 – 150 nm u $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC1}$. Hraniční se jeví $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.5}$, od této koncentrace výš se stárnutím zapříčiněný rostoucí rozměr nanočástic začal výrazně zpomalovat. Disperze $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC1}$ se projevovала již jako poměrně odolná vůči možné agregaci při stárnutí. S oběma těmito vzorky se proto postupovalo k podrobnějšímu zkoumání.

Tabulka 5: Monitorování velikostní distribuce nanočástic Fe^{BH} modifikovaných různými koncentracemi CMC při syntéze metodou DLS.

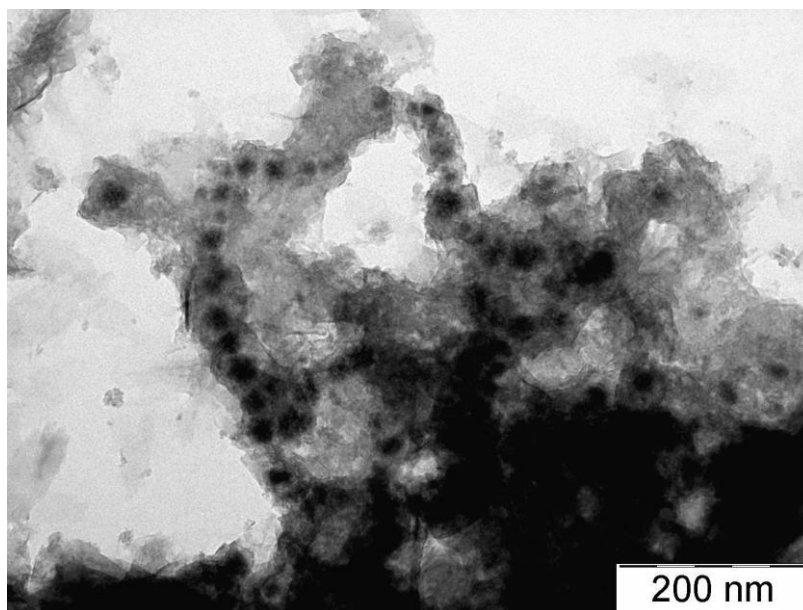
<i>Stáří vzorku [hod]</i>	<i>Z – average [nm]</i>	<i>PDI</i>	<i>INTENSITY PSD</i>		<i>NUMBER PSD</i>	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
$\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.1}$						
0	2277	0,315	2482	95,6	2182	100
			5195	4,4		
24	3998	0,412	1958	100	1852	100
48	3452	0,383	1930	90,3	1754	97,9
			5488	9,7	5504	2,1
72	4819	0,423	1457	94,4	1375	99,3
			5560	5,6	5590	0,7
$\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.3}$						
0	275,6	0,390	321,6	89,1	130,9	100
			4604	10,9		
			5544	1,6		
72	1394	0,853	1074	86,8	90,52	99,8
			99,17	13,2	868,8	0,2
$\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.5}$						
0	245,9	0,226	293,5	94,5	46,74	100
			4894	3,1		
			51,99	2,4		
24	296,4	0,480	202,4	56,0	110,4	100
			819,0	38,9		
			5059	5,1		
48	374,2	0,521	805,0	52,9	111,6	100
			164,9	34,1		
			4306	13,0		
72	640,4	0,660	1257	58,1	166,8	99,5
			2014	41,9	939,0	0,5
			3137	32,1		
168	672,7	0,654	534,7	82,7	80,35	98,9
			81,03	17,3	527,1	1,1
336	1378	1,000	1163	50,5	45,64	98,4
			151,6	30,7	129,2	1,6
			5560	11,5		

(pokračování na další straně)

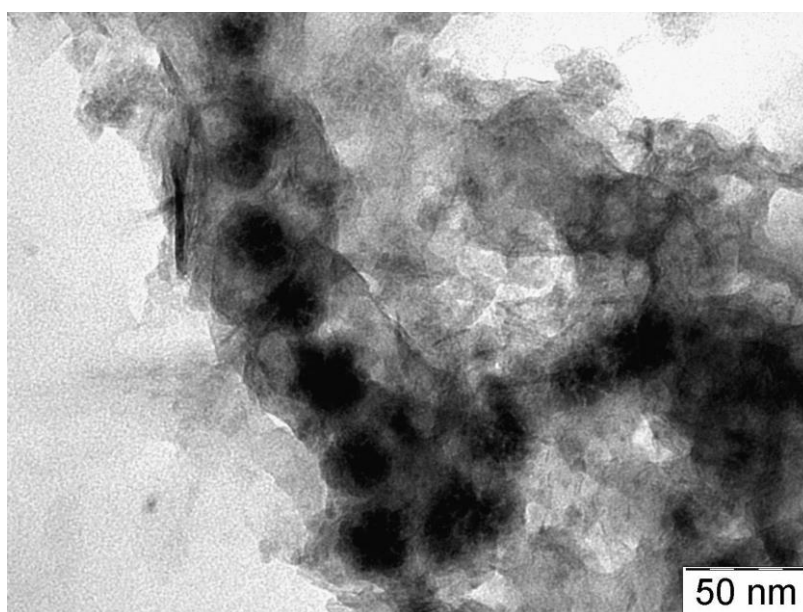
Tabulka 5 (pokračování): Monitorování velikostní distribuce nanočástic Fe^{BH} modifikovaných různými koncentracemi CMC při syntéze metodou DLS.

Stáří vzorku [hod]	Z – average [nm]	PDI	INTENSITY PSD		NUMBER PSD	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
Fe^{BH}_S_CMC0.7						
0	236,1	0,329	257,7	87,9	152,3	100
			3285	12,1		
72	299,2	0,577	204,4	62,3	106,7	100
			681,8	32,3		
			5322	5,4		
Fe^{BH}_S_CMC1						
0	245,0	0,287	292,7	97,2	137,8	100
			4938	2,8		
72	309,4	0,563	471,5	51,6	106,8	100
			161,2	45,3		
			5449	3,1		
168	869,9	0,717	692,6	70,8	119,7	97,3
			124,5	29,2	681,4	2,7
Fe^{BH}_S_CMC1.5						
0	217,1	0,201	246,5	98,7	167,2	100
			5087	1,3		
Fe^{BH}_S_CMC2						
0	220,3	0,202	268,1	100	182,6	100

Dle TEM snímků (Obr. 9 a Obr. 10) jsou dobře patrné řetězce, které se vytvořily u nanočástic Fe^{BH}_S_CMC0.5 po týdnu stárnutí. Pozorovaná struktura si zachovávala i po této době rozpoznatelnou vrstvu polymeru obalující její povrch, která se jevila nepravidelně široká s tloušťkou do 5 nm. Připravené nanočástice vykazovaly i po této době poměrně sférický tvar a velikostní rozsah 10 – 60nm.

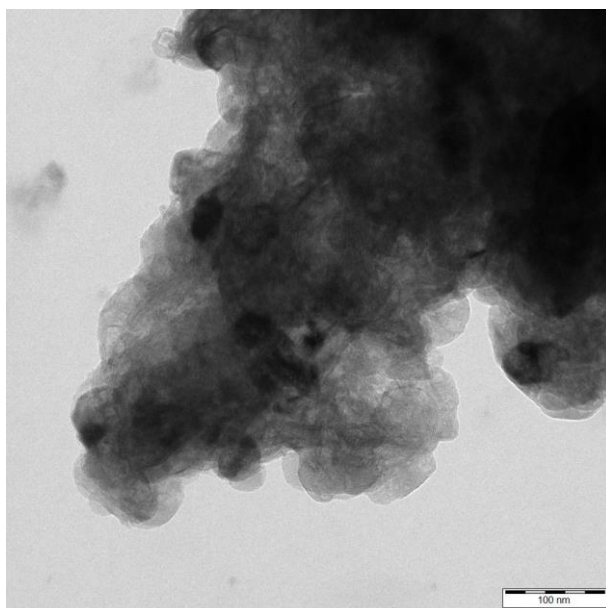


Obr. 9: Snímek z TEM nanočástic Fe^{BH}_S_CMC0.5 po 7 dnech stárnutí.

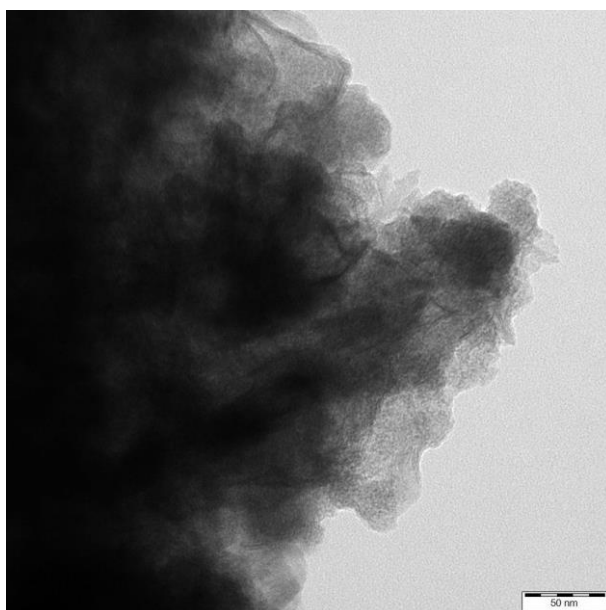


Obr. 10: Snímek z TEM nanočástic Fe^{BH}_S_CMC0.5 po 7 dnech stárnutí.

Snímky vzorku Fe^{BH}_S_CMC1 jsou zobrazeny na Obr. 11 a Obr 12. Nanočástice byly na nich částečně překryty vrstvou polymerního modifikátoru, který stínil lepšímu kontrastu. Přesto lze na těchto snímcích identifikovat obrysy jednotlivých nanočástic. Velikostně se pohybovaly v rozmezí 40 – 80 nm a při velkém přiblížení můžeme usuzovat tenký povrchový obal tloušťky jednotek nm. Tyto disperze s vysokým podílem polymeru vykazovaly již velmi dobré chování, co se týče agregační stability produktu.



Obr. 11: TEM snímek nanočástic Fe^{BH} modifikovaných při syntéze různými koncentracemi.



Obr. 12: TEM snímek Fe^{BH} modifikovaných při syntéze 1% (w/w) CMC.

9.1.5 Modifikované NZVI pomocí CMC po syntéze

V Tabulce 6 jsou uvedené hodnoty velikostí nanočástic Fe^{BH} modifikovaných přidavkem CMC následně po syntéze. Překážkou se ukázala být při tomto postupu vysoká agregační nestabilita produktů. Dle velikosti a svým chováním se podobaly disperzím nestabilizovaným, kdy ani následná modifikace a mechanická homogenizace

nezabránila intenzivnímu samovolnému shlukování nanočástic a sedimentaci disperzní fáze. Od dalšího testování těchto systémů bylo proto ustoupeno.

Tabulka 6: Monitorování velikostní distribuce nanočástic Fe^{BH} modifikovaných různými koncentracemi CMC po syntéze metodou DLS.

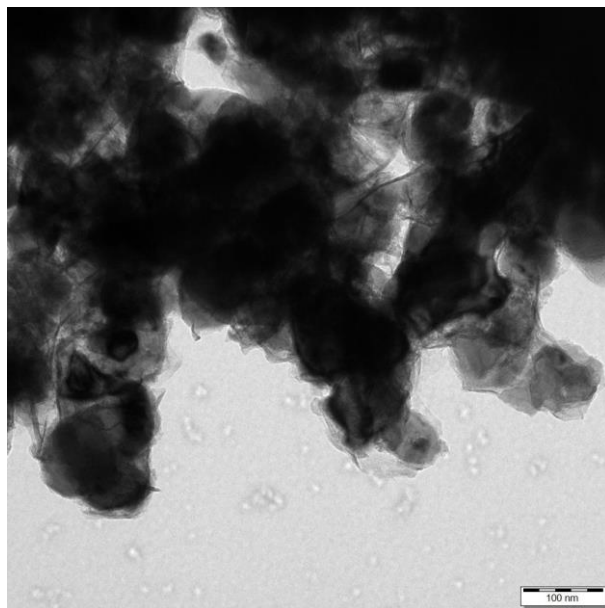
Stáří vzorku [hod]	Z – average [nm]	PDI	INTENSITY PSD		NUMBER PSD	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
Fe^{BH}_P_CMC0.5						
0	5325	0,591	708,2	91,3	57,17	99,8
			59,25	8,7	682,3	0,2
Fe^{BH}_P_CMC1						
0	5977	0,397	448,4	52,2	75,16	98,4
			5560	36,7	417,6	1,6
			85,39	11,1		

Ke sledování modifikace po syntéze a zároveň ke komparaci chování jiného modelového prekursoru bylo využito testování poskytnutého vzorku Fe^N, materiálu NZVI syntetizovaného pomocí vodíku v plynné fázi. I tento materiál byl modifikován následně po syntéze podobným způsobem jako výše uvedený Fe^{BH}. Suchý práškový materiál byl spolu s destilovanou vodou a práškovým modifikátorem opět mechanicky zhomogenizován. Vizually se u připravených disperzí při vyšších koncentracích modifikátoru projeví příznivější účinky na jeho sedimentační stabilitu. Naměřená velikostní distribuce pomocí DLS signalizovala v celé koncentrační škále poměrně stabilní trend a byla zatížena poměrně vysokou polydisperzitou. Hydrodynamická velikost čerstvě modifikovaných produktů se pohybovala kolem 1 μm. Stárnutím se u vzorků modifikovaných koncentrací 0,5% (w/w) CMC a vyšší objevily, při korekci dle počtu částic, útvary menších rozměrů kolem pod 100 nm, ale tyto údaje mohlo být zkreslené rychlou sedimentací velkých agregátů.

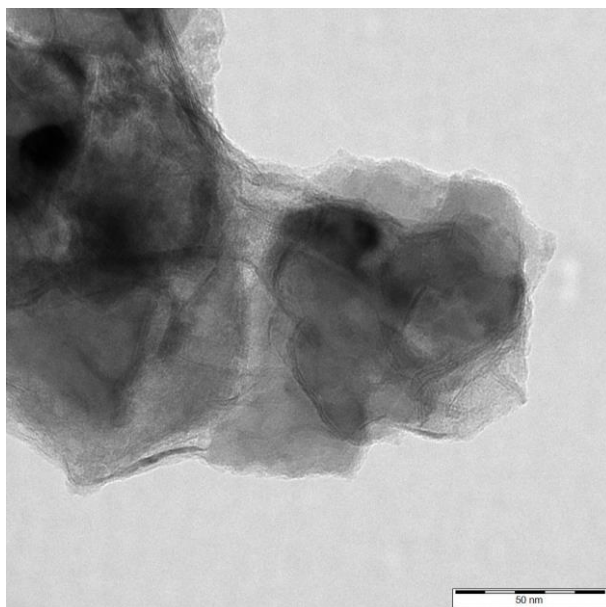
Tabulka 7: Monitorování velikostní distribuce nanočástic Fe^N modifikovaných různými koncentracemi CMC po syntéze metodou DLS.

<i>Stáří vzorku [hod]</i>	<i>Z – average [nm]</i>	<i>PDI</i>	<i>INTENSITY PSD</i>		<i>NUMBER PSD</i>	
			vel. [nm]	zast. [%]	vel. [nm]	zast. [%]
Fe^N_P_CMC0.1						
0	1758	0,644	972,8	100	951,6	100
168	1813	0,566	1406	100	1262	100
Fe^N_P_CMC0.3						
0	1813	0,515	1060	100	1041	100
168	1232	0,656	1275	89,5	109,4	99,6
			120,6	10,5	1031	0,4
Fe^N_P_CMC0.5						
0	1575	0,515	1264	100	1239	100
168	1494	0,640	962,9	94,7	51,71	100
			55,66	5,3	810,9	0
Fe^N_P_CMC0.7						
0	1419	0,537	918,8	100	883,7	100
168	1632	0,724	947,5	94,7	52,20	99,9
			54,20	5,3	799,5	0,1
Fe^N_P_CMC1						
0	1688	0,522	1230	100	1207	100
168	1907	0,656	1481	94,3	145,5	98,8
			157,0	5,7	1289	1,2

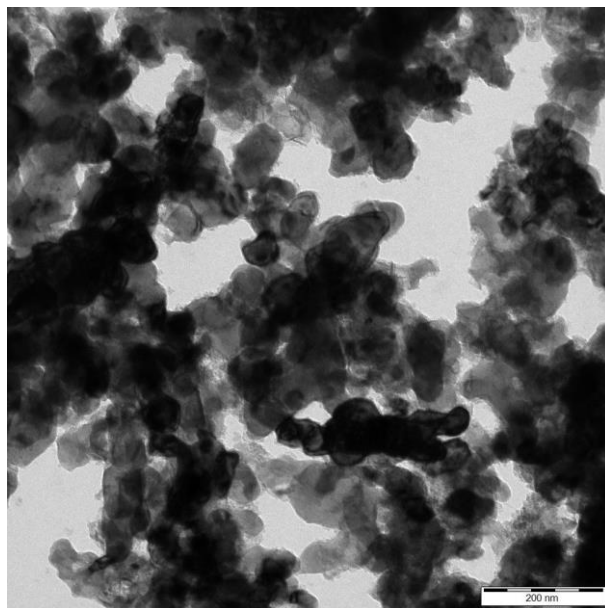
Z pořízených TEM snímků Fe^N_P_CMC0.5 (Obr. 13) a Fe^N_P_CMC1 (Obr. 15) jsou dobře viditelné formace nanočástic do větších útvarů a je možné z nich identifikovat jednotlivé nanočásticové objekty nepravidelných tvarů. Co se týče velikostního rozsahu, pohyboval se u Fe^N_P_CMC0.5 v širokém rozmezí 30 – 120 nm. Při detailnějším pohledu na částici Fe^N_P_CMC0.5 (Obr. 14) je zřetelný obal tvořený polymerní strukturou CMC. Tloušťka tohoto obalu se jeví řádově kolem 5 nm. Podobná 5 – 10nm vrstva modifikátoru se dle snímku vyskytovala i na povrchu Fe^N_P_CMC1 (Obr. 15). Velikostní distribuce Fe^N_P_CMC1 byla odhadnuta na 20 – 100 nm.



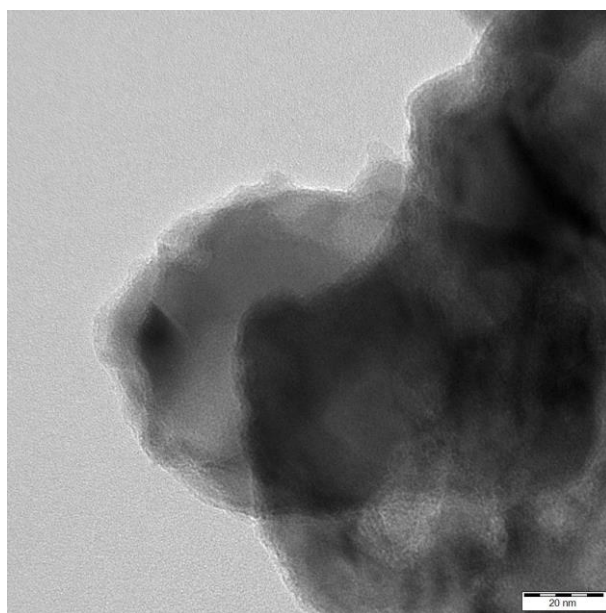
Obr. 13: TEM snímek nanočástic Fe^N_P_CMC0.5.



Obr. 14: TEM snímek nanočástic Fe^N_P_CMC0.5.



Obr. 15: TEM snímek nanočástic Fe^N_P_CMC1.



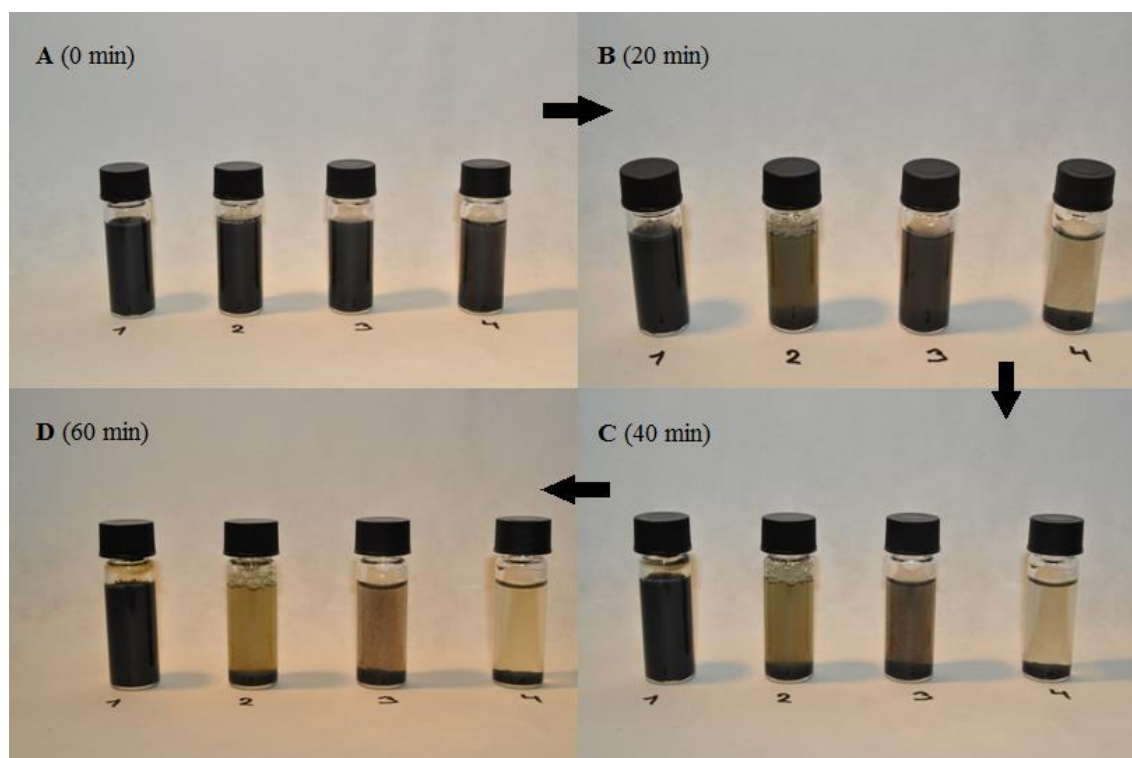
Obr. 16: TEM snímek nanočástic Fe^N_P_CMC1.

9.2 Sedimentační stabilita NZVI

Důležitým aspektem při posouzení účinnosti NZVI, ve smyslu zachování mobility nanočástic v kontaminované vodě při sanacích, je sedimentační stabilita soustavy. Při sedimentaci dochází vlivem gravitace k oddělení dispergovaných částic od disperzního prostředí a její rychlost závisí na velikosti a tvaru nanočástic, na jejich koncentraci v systému či na rozdílu hustot disperzní fáze a prostředí. Rychlost sedimentace NZVI

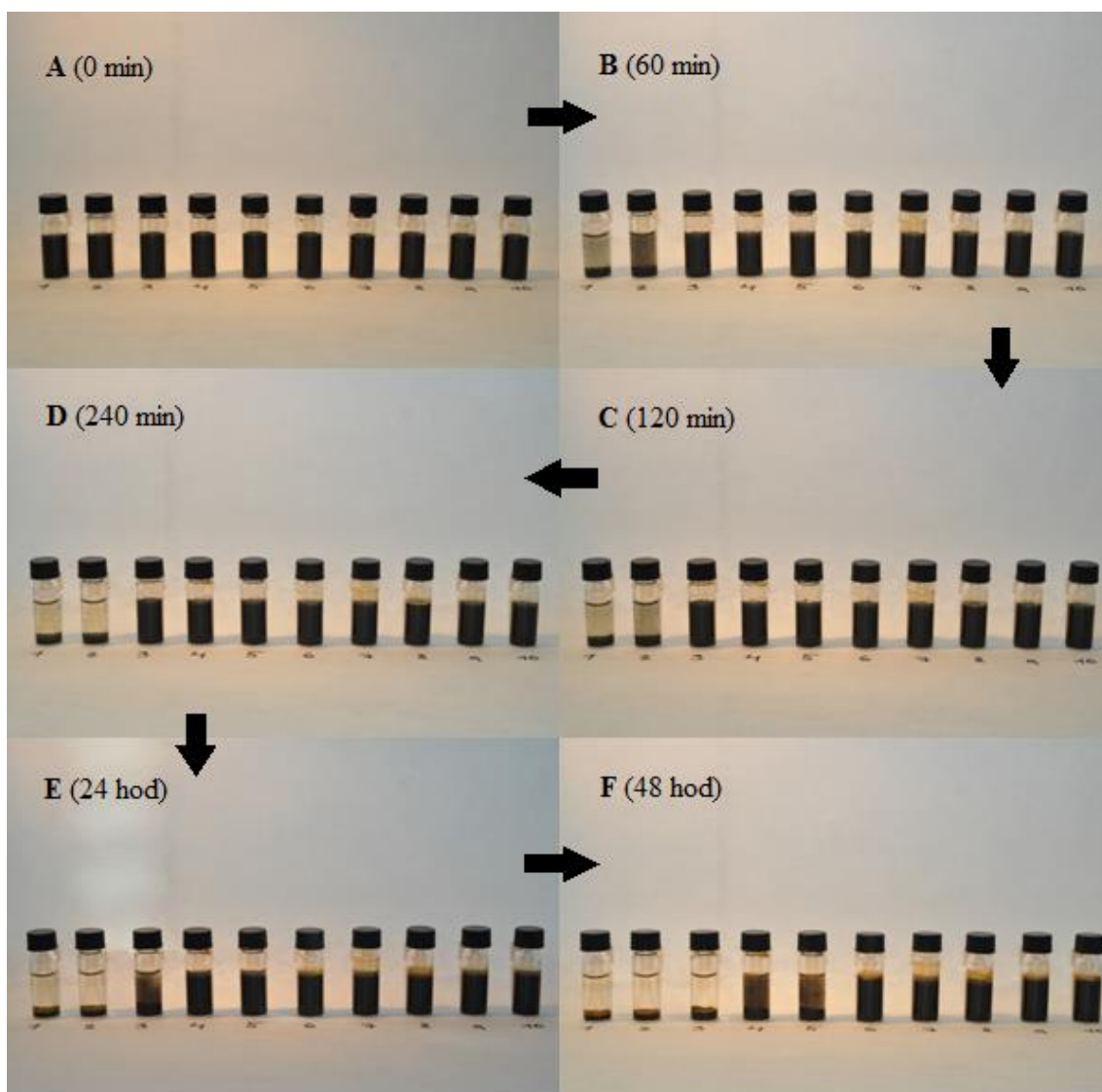
v disperzi úzce souvisí s rychlostí tvorby agregátů v soustavě, ovlivňuje ji tedy i agregační stabilita. Pro porovnání sedimentačního chování částic při použití dvou typů modifikátorů a dvou typů různě syntetizovaných nanočástic bylo využito monitorování pomocí fotografického snímkování v časových intervalech. Dodatečně neupravené očišované vzorky stejného objemu (2 ml) a o shodné koncentraci železa (4,2 g/l) byly ve skleněné vialce ve statické poloze ponechány na pevné podložce volně sedimentovat.

Na Obr. 16 je uvedeno srovnání sedimentačního chování disperzí modifikovaných při syntéze pomocí AG a CMC. Oba vzorky byly připraveny se dvěma koncentracemi modifikátoru a to 0,1% (w/w) a 0,5% (w/w). Jak je ze sekvence snímků patrné, u vzorků $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-AG0.1}$ a $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-AG0.5}$ účinky modifikátoru nedostatečně bránily rapidní sedimentaci dispergované fáze už po 20 min stání vzorku. Pozitivní účinky AG na sedimentační stabilitu se ukázaly být mizivé. Podobně se choval i vzorek $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.1}$, u něhož také byl po 40 min pozorován velký sedimentovaný podíl. Přijatelnou sedimentační stabilitu si po 60 min udržel vzorek $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.5}$ a potvrdil tak předpokládané pozitivní účinky CMC na modifikaci NZVI.



Obr. 16: Sekvence snímků porovnávající v čase sedimentační stabilitu nanočástic Fe^{BH} modifikovaných při syntéze. Vzorky odleva č. 1 - $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.5}$; č. 2 - $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-AG0.5}$; č. 3 - $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-CMC0.1}$; č. 4 - $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S-AG0.1}$.

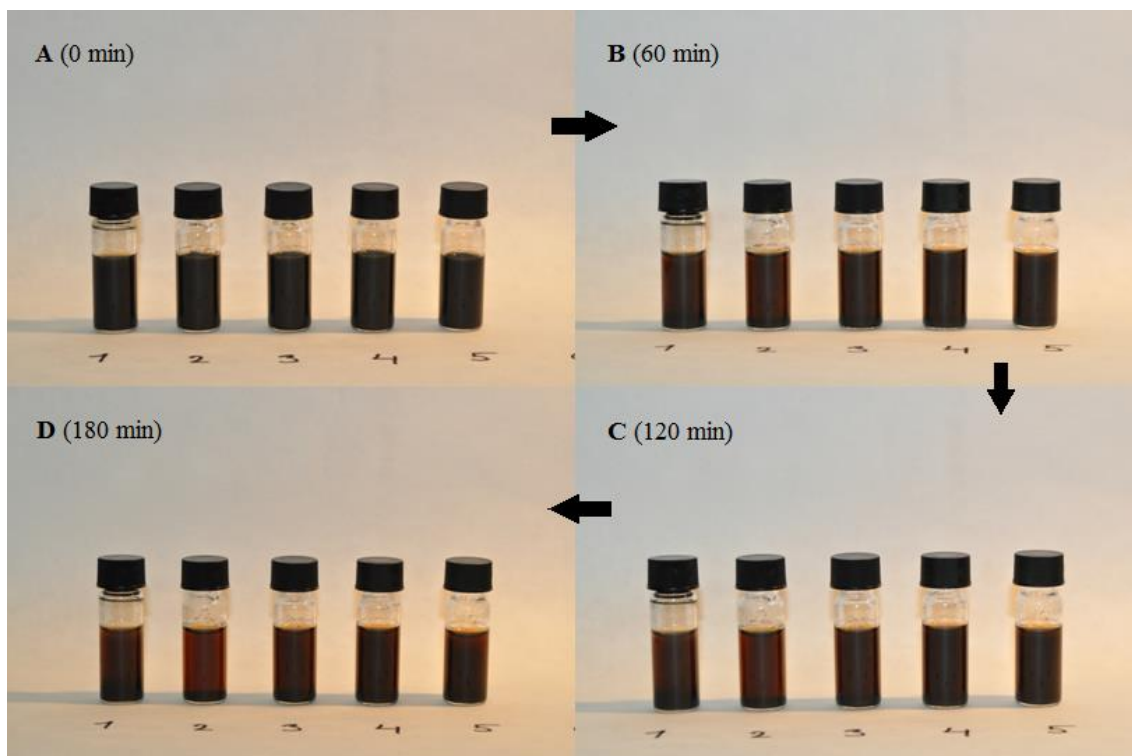
Pro další sledování sedimentační stability byla připravena sada vzorků Fe^{BH} modifikovaných při syntéze v koncentrační škále 0,1 – 1% (w/w) CMC v disperzi. Tento materiál byl pro lepší ilustraci sledován po prodloužený časový úsek, aby se lépe ukázaly stabilizační účinky jednotlivých množství modifikátoru. Ze souboru pořízených snímků (Obr. 17) je dobře patrný trend, při kterém disperze modifikované vyššími koncentracemi CMC vykazovaly postupný nárůst sedimentační stability v čase. V soustavách o systémových koncentracích CMC vyšších než 0,5% (w/w) byly i po 48 hodinách efektivně potlačeny sedimentační tendence. Vliv zvyšující se systémové koncentrace modifikátoru na sedimentační stabilitu byl v tomto případě potvrzen jako pozitivní.



Obr. 17: Sekvence snímků porovnávající v čase sedimentační stabilitu nanočástic Fe^{BH} modifikovaných při syntéze. Vzorky zleva: č. 1- Fe^{BH}_S_CMC0.1; č. 2 - Fe^{BH}_S_CMC0.2; č. 3 - Fe^{BH}_S_CMC0.3; č. 4 - Fe^{BH}_S_CMC0.4; č. 5 - Fe^{BH}_S_CMC0.1; č. 6 - Fe^{BH}_S_CMC0.6; č. 7 - Fe^{BH}_S_CMC0.7; č. 8 - Fe^{BH}_S_CMC0.8; č. 9 - Fe^{BH}_S_CMC0.9; č. 10 - Fe^{BH}_S_CMC1.

Obdobně byla pro ověření podmínek stabilizačního účinku CMC připravena také sada nanočástic Fe^N modifikovaných po syntéze v koncentrační škále 0,1 – 1% (w/w) CMC v disperzi. Sekvence je zachycena na Obr. 18. Při sledování chování těchto disperzí v čase nebyl pozitivní vliv rostoucí koncentrace na sedimentační stabilitu zcela patrný. U těchto postsynteticky modifikovaných nanočástic došlo postupně u všech vzorků po 180 minutách k zesvětlení objemového podílu a oddělení rozeznatelného

sedimentu na dně vialky. Větší míra zesvětlení byla pozorována zejména u $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{S_CMC0.3}}$ a v menší míře u $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{S_CMC0.1}}$. Je se tedy možné i u tohoto materiálu domnívat, že byl pozorován slabý pozitivní trend na sedimentační stabilitu v souvislosti s rostoucím množstvím CMC v disperzi, není ale zdaleka tak markantní jako u modifikace Fe^{BH} .



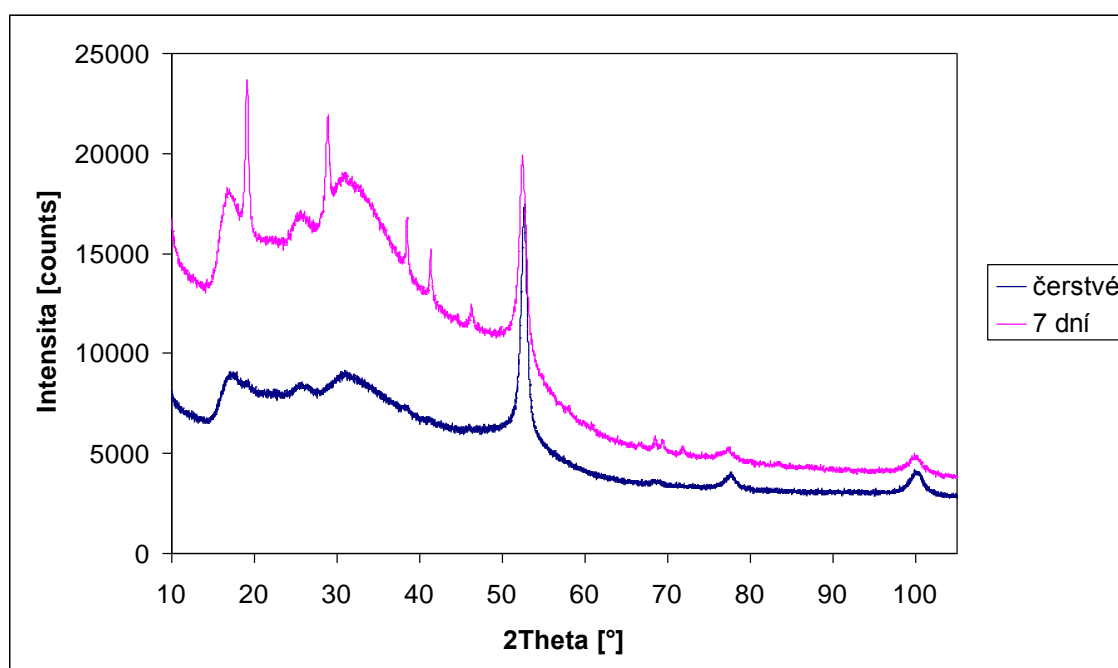
Obr. 18: Sekvence snímků porovnávající v čase sedimentační stabilitu nanočástic Fe^{N} modifikovaných při syntéze. Vzorky odleva č. 1 - $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{S_CMC0.1}}$; č. 2 - $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{S_CMC0.3}}$; č. 3 - $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{S_CMC0.5}}$; č. 4 - $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{S_CMC0.7}}$; č. 5 - $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{S_CMC1}}$.

9.3 Charakterizace pomocí rentgenové práškové difrakce (XRD)

Materiály Fe^{BH} i Fe^{N} byly podrobeny analýze základního krystalografického a fázového složení pomocí rentgenové práškové difrakce. U obou typů nanočástic železa se na záznamu objevují typické difrakční linie, které vypovídají o strukturní stavbě zkoumaných vzorků nanomateriálů. Byla rovněž sledována časová změna zastoupení jednotlivých složek obou typů nanočástic v době bezprostředně po syntéze a po 7 dnech stárnutí v chladu a temnu.

Na Obr 19 je difrakční záznam nestabilizovaných nanočástic Fe^{BH}_0 . Jak je z něj patrné, dominantní složku zastoupenou ve vzorku představuje dle píků v oblasti 52° ,

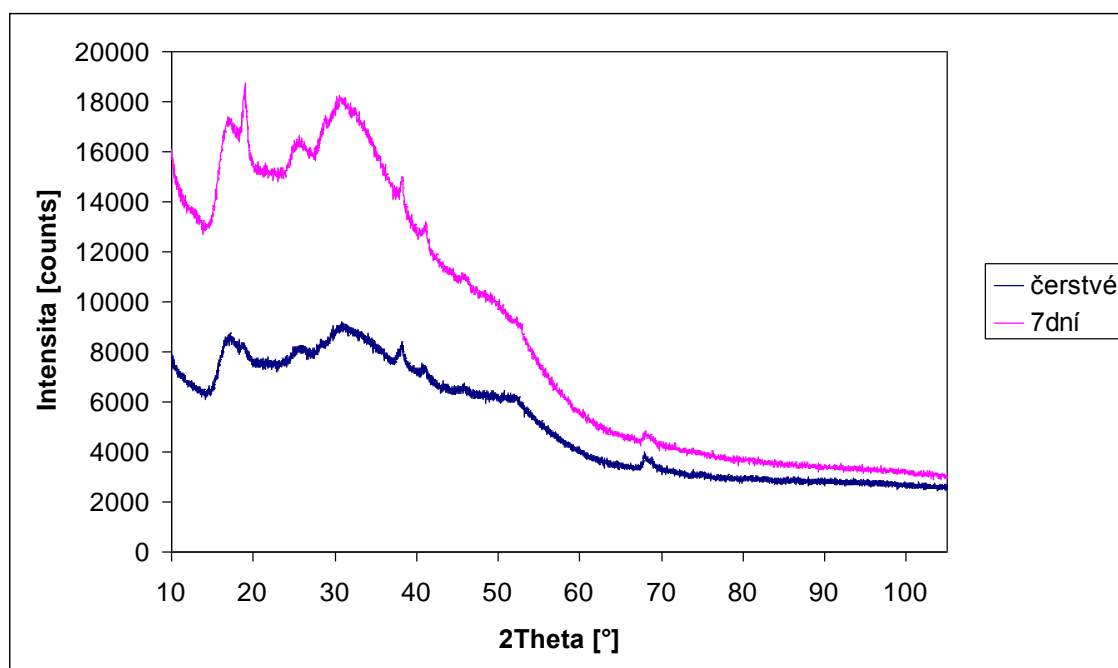
78°, 100° železo ve fázi $\alpha\text{-Fe}^0$, v malé míře lze dle malých píků v oblasti 39° a 42° odhadovat i přítomnost železa v malém množství ve fázi oxidu železitého. Záznam také potvrzuje amorfní charakter nanočástic. Dále se na záznamu nalézají píky odpovídající přítomnosti sloučenin utvářejících se v reakčním prostředí společně s Fe^{BH}_0 z jednotlivých reaktantů, a to konkrétně Na_2SO_4 (29°, 38°, 44° 68°, 69°) a B_6O (26°, 41°, 46°). Při stárnutí vzorku je po týdnu patrná větší diverzifikace píků oblastí Na_2SO_4 i B_6O , ale objevují se zde nové naznačující přítomnost NaFeS_2 (19°, 33°). Pro fázi $\alpha\text{-Fe}^0$ dochází po této době stárnutí k mírnému poklesu jejího obsahu ve vzorku.



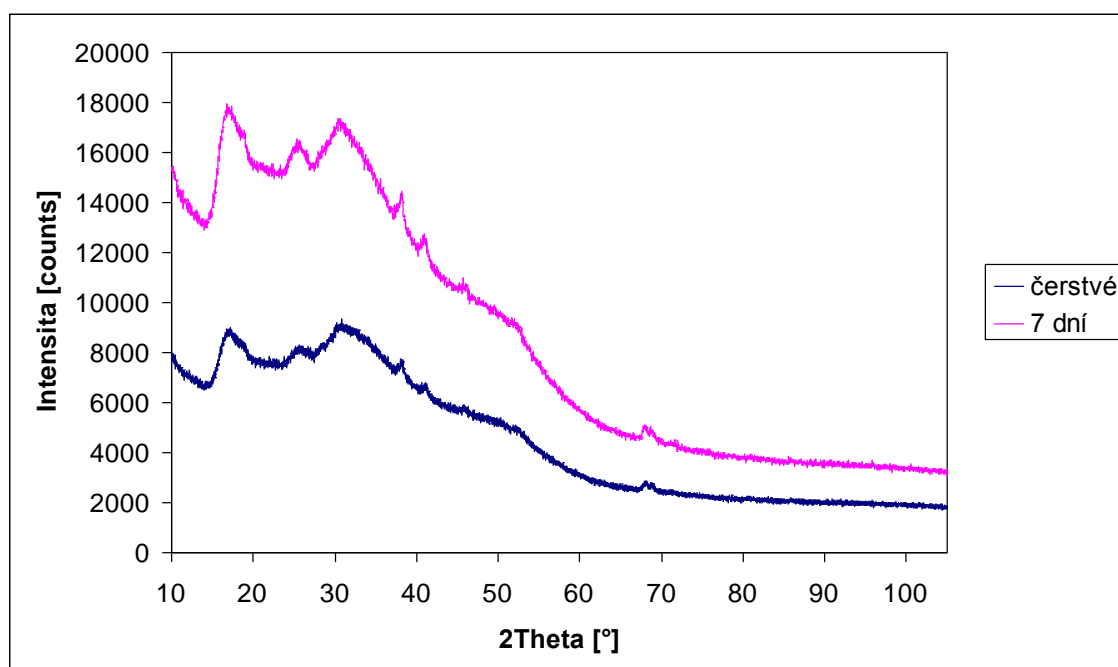
Obr. 19: Difrakční záznam nanočástic Fe^{BH}_0 po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno v tenké vrstvě pod folií.

U difrakčních záznamů $\text{Fe}^{\text{BH}}_S\text{CMC}0.5$ (Obr. 20) a $\text{Fe}^{\text{BH}}_S\text{CMC}1$ (Obr. 21) se výrazně projeví menší dimensionalita částic Fe^{BH} . Spektra jsou z části zatížena šumem a některé píky nejsou proto jednoznačně rozlišitelné. Výskyt železa ve fázi $\alpha\text{-Fe}^0$, jak zřetelně dokládá pík na hodnotě 52°, zůstává totožný i po týdnu stárnutí. Opět lze předpokládat přítomnost Na_2SO_4 a B_6O a NaFeS_2 , jejichž píky stárnutím spíše mírně rostou. Při detailnějším porovnání můžeme ze spekter usuzovat pozitivní vliv modifikátoru na stabilitu Fe^{BH} shodně u obou koncentrací CMC, jelikož nejsou patrné

transformace výchozího materiálu Fe^{BH} na produkty oxidace železa s jejich charakteristickými difrakčními intenzitami.

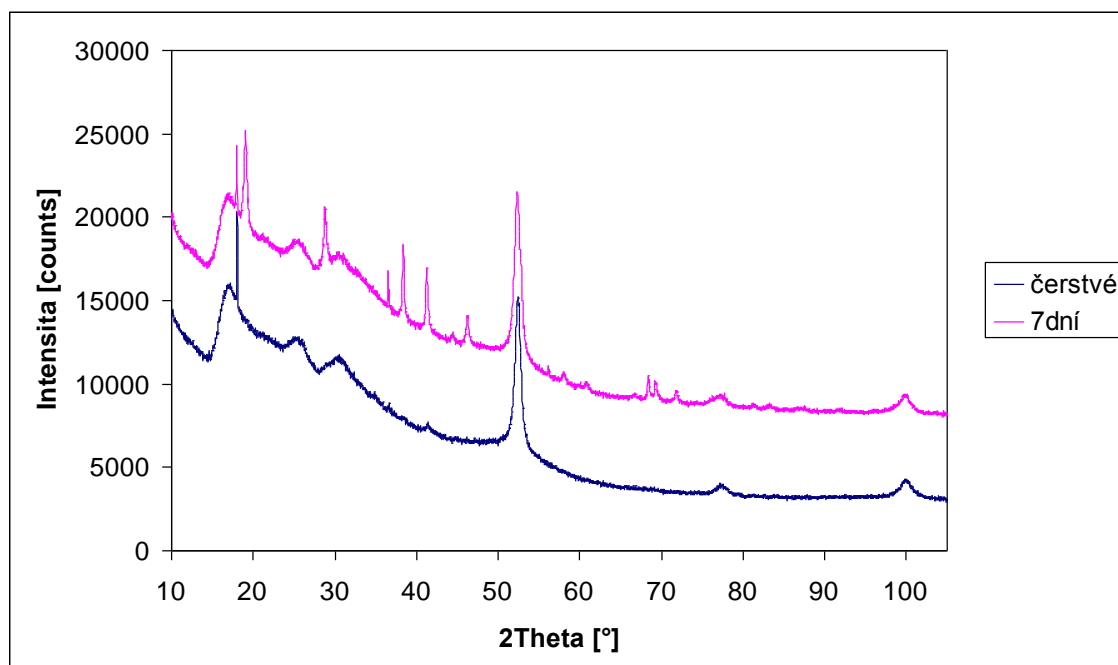


Obr. 20: Difrakční záznam nanočástic $\text{Fe}^{\text{BH}}_S\text{CMC}0.5$ po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno v tenké vrstvě pod folií.

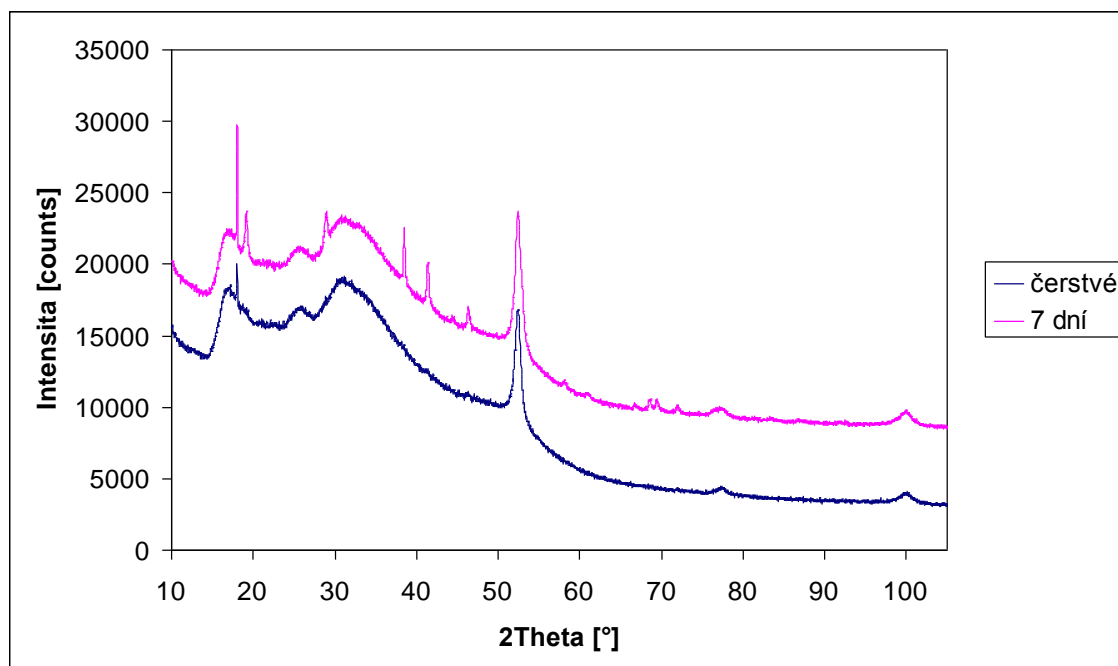


Obr. 21: Difrakční záznam nanočástic $\text{Fe}^{\text{BH}}_S\text{CMC}1$ po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno v tenké vrstvě pod folií.

Na rozdíl od systémů modifikovaných při syntéze nabízí difrakční spektra nanočástic modifikovaných po syntéze lepší rozlišení píků, což je způsobené nárůstem velikosti nanočástic. Složením difrakčních linií, se tyto materiály podobají spíše Fe^{BH} bez přítomnosti modifikátoru. U vzorku $\text{Fe}^{\text{BH}}_{\text{P_CMC0.5}}$ (Obr. 22) a $\text{Fe}^{\text{BH}}_{\text{P_CMC1}}$ (Obr. 23) nabývá intenzita píků železa ve fázi $\alpha\text{-Fe}^0$ velmi podobných hodnot u čerstvého vzorku i po týdnu jeho stárnutí. I skladbu dalších přítomných sloučenin mají tyto vzorky vesměs identickou s předešlými - Na_2SO_4 a B_6O a NaFeS_2 . Při sledování vlivu modifikátoru přidávaného po syntéze na stabilitu systémů nelze ani zde spatřovat po týdnu výrazné transformace výchozího materiálu na produkty oxidace železa.



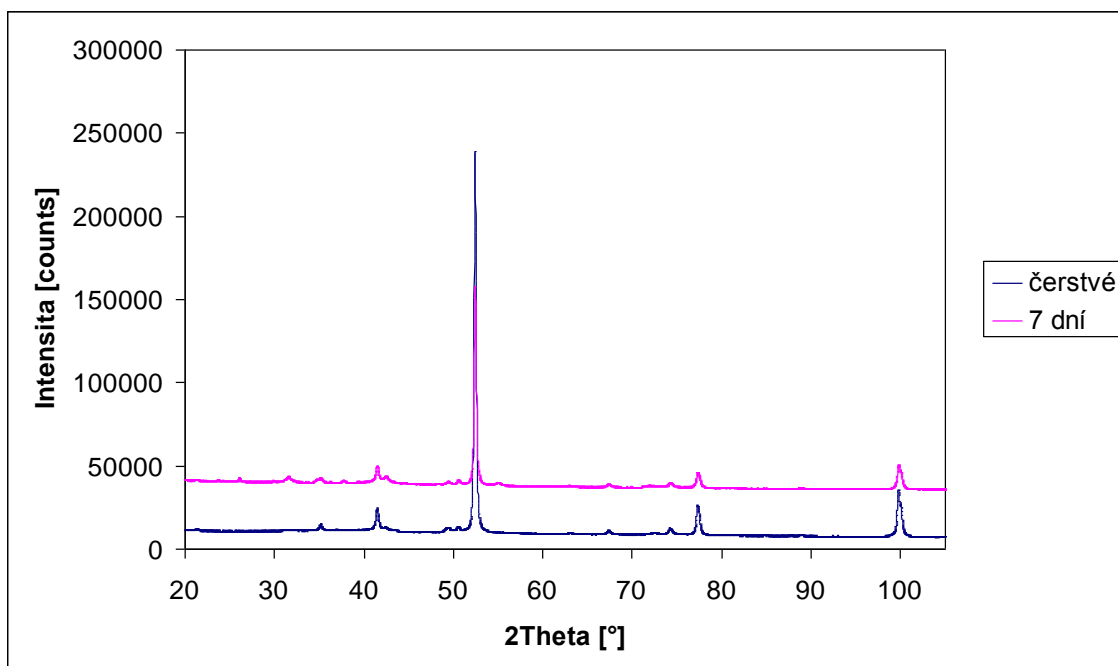
Obr. 22: Difrakční záznam nanočástic $\text{Fe}^{\text{BH}}_{\text{P_CMC0.5}}$ po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno v tenké vrstvě pod folií.



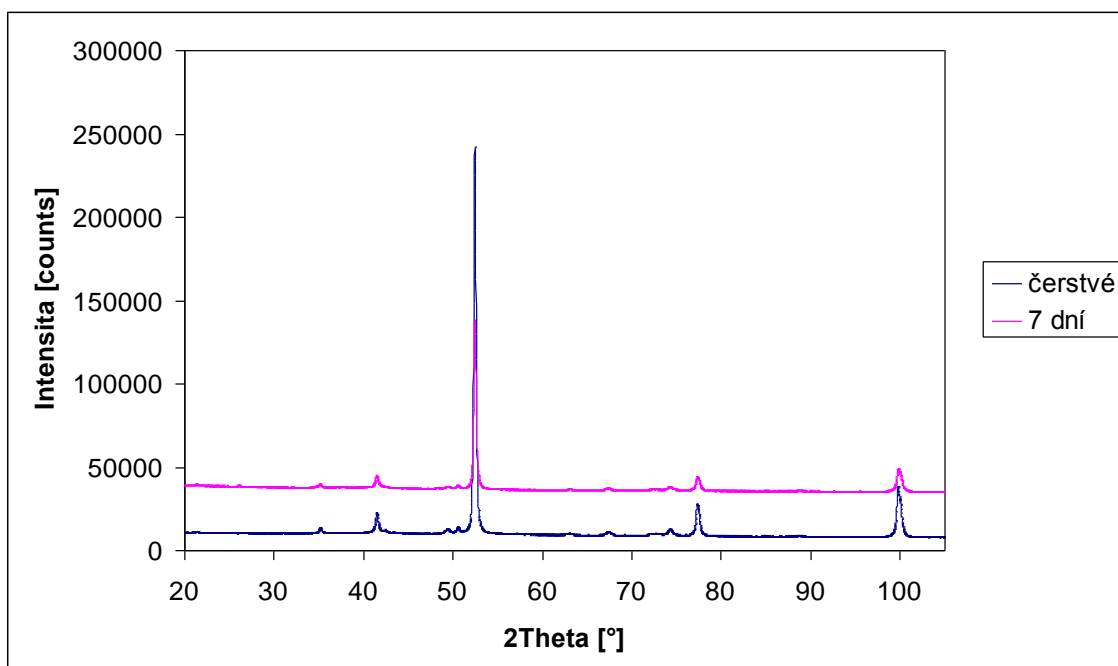
Obr. 23: Difrakční záznam nanočástic Fe^{BH}_P_CMC1 po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno v tenké vrstvě pod folií.

U Fe^N_0 je vzhled difrakčních linií značně diferencovanější, což je důsledek větších rozměrů nanočástic a také, že nemusely být měřeny pod tenkou polymerní folií, jelikož po vysušení nebyl signál vzorku rušen píky vykrystalizovaných solí, jako u Fe^{BH}_0 nanočástic. Ve všech spektrech jsou dobře zřetelné píky fáze α -Fe⁰ v oblastech 52°, 78°, 100° a rovněž všechny odhalují i přítomnost produktů oxidace nulamocného železa - magnetitu (Fe₃O₄) s píky na hodnotách přibližně 21°, 35°, 41°, 44°, 51°, 63°, 68°, 73° a wüstitu (FeO) s píky na hodnotách kolem 43°, 50° a 73°. Čerstvé vzorky všech Fe^N vykazují velmi podobná spektra, zatímco vzorky po týdnu již mají spektra odlišná.

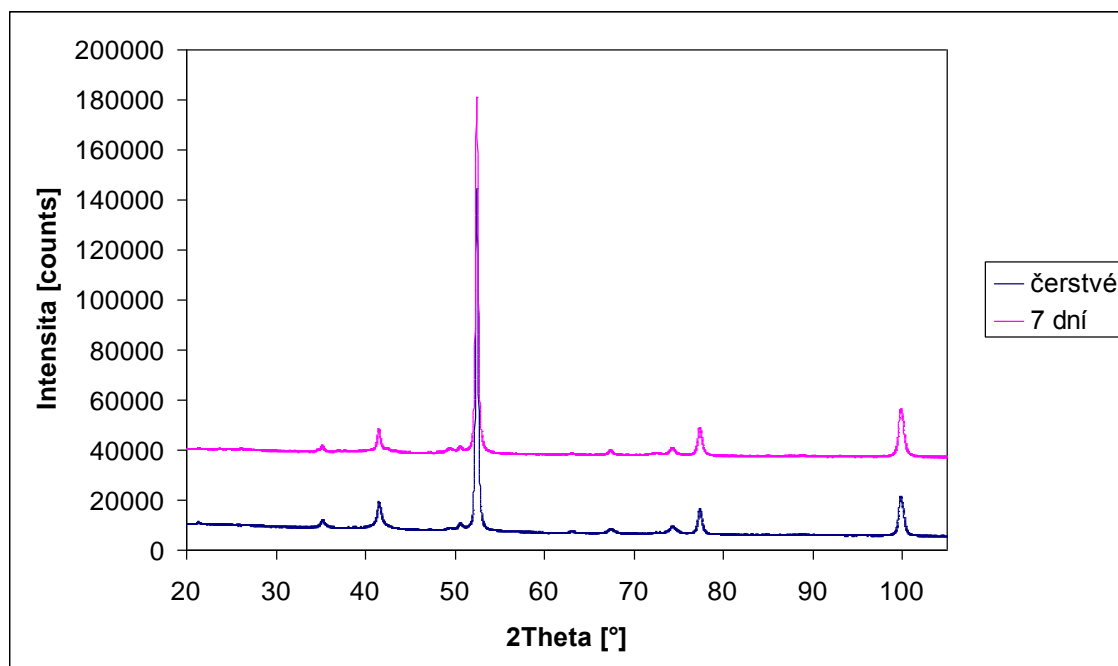
Vzorky Fe^N_0 ve svých spektrech (Obr. 24) obsahují po stárnutí i linie γ -FeO(OH) (lepidocrocitu), Fe(OH)₂ a FeCl₂. U modifikovaných vzorků Fe^N_P_CMC0.5 (Obr. 25) a Fe^N_P_CMC1 (Obr. 26) se výčet těchto oxidačních produktů železa výrazně snižuje u čerstvého vzorku i po týdnu jeho stárnutí. Z porovnání difrakčních spekter tedy vyplývá, že s rostoucí koncentrací modifikátoru roste i u těchto systémů stabilita oproti Fe^{BH}_0. U materiálu Fe^N_P_CMC1 jsou transformace výchozího materiálu na produkty oxidace železa i po týdnu stárnutí potlačeny výrazněji než u Fe^N_P_CMC0.5, což lze vyčíst z poměru výšky píků α -Fe⁰ v oblastech 52°, 78°, 100°, jejichž signál zůstal i po týdnu velmi podobně intenzivní.



Obr. 24: Difrakční záznam nanočástic Fe^{N}_0 po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno po vysušení.



Obr. 25: Difrakční záznam nanočástic $\text{Fe}^{\text{N}}_{\text{P_CMC0.5}}$ po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno po vysušení.



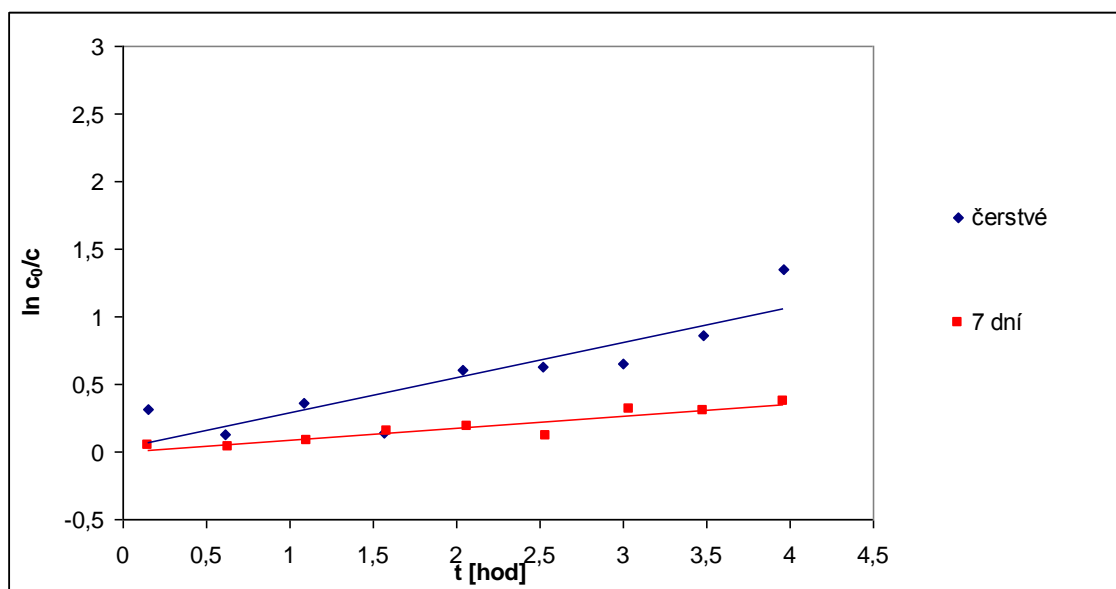
Obr. 26: Difrakční záznam nanočástic Fe^N_P_CMC1 po přípravě a po 7 dnech. Monitorováno po vysušení.

9.4 Kinetika reakce odbourávání TCE

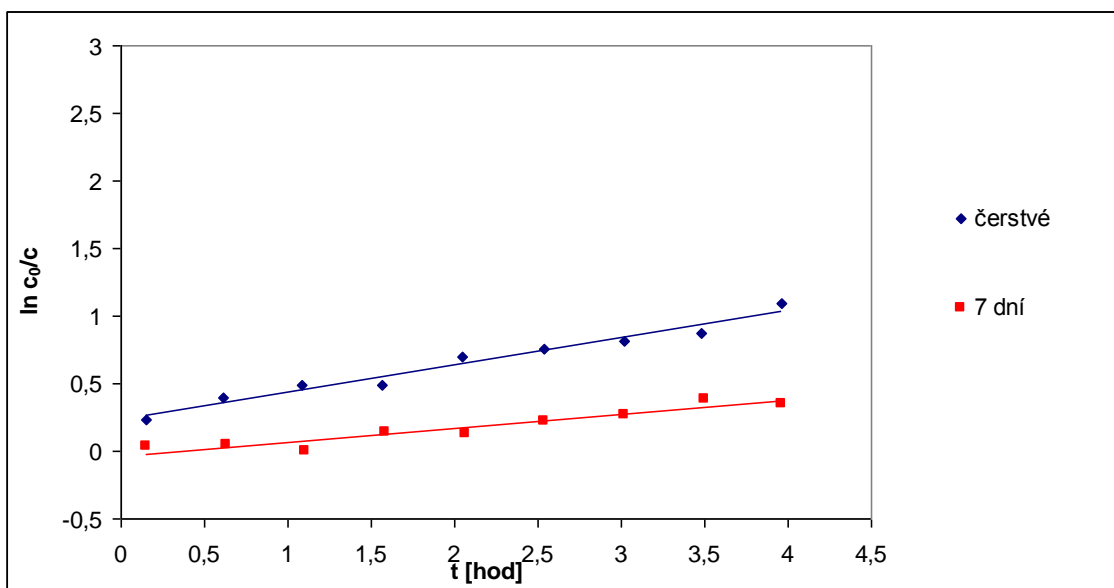
Pro ilustraci účinnosti připravených NZVI při odbourávání kontaminantů bylo provedeno sledování kinetiky na reakci s organickým polutantem. Jako modelový systém byl vybrán roztok 15mg TCE v 40 ml destilované vody, do kterého byl nejprve přidán příslušný objem disperze nanočástic, aby obsah železa odpovídal také 15 mg v soustavě. Z permanentně míchaného reakčního systému byly kontinuálně odebírány vzorky v různých časech. Vybrány pro toto testování byly pouze systémy modifikovaných nanočástic Fe^{BH} a Fe^N, a to vzorky čerstvé a po 7 dnech stárnutí. Nemodifikované NZVI během předešlých charakterizací ukázaly nevhodné vlastnosti pro možné sanační aplikace, protože rapidně agregovaly a sedimentovaly. Jejich reaktivita byla také velmi nevyvážená, když čerstvé reagovali velmi rychle a intenzivně, ale rychlým stárnutím reaktivita prudce poklesla.

Z dat získaných měření reaktivity systémů modifikovaných při syntéze byla určena zdánlivá rychlostní konstanta reakce u Fe^{BH}_S_CMC0.5 (Obr. 27) pro vzorek čerstvě připravený na 0,2587 h⁻¹ a pro vzorek po 7 dnech stárnutí na 0,0888 h⁻¹. Hodnota zdánlivé rychlostní konstanty pro systém o vyšší koncentraci modifikátoru Fe^{BH}_S_CMC1 (Obr. 28) byla určena pro čerstvou disperzi na 0,2011 h⁻¹ a pro stejný

vzorek po 7 dnech stárnutí na $0,1018 \text{ h}^{-1}$. Z těchto hodnot i grafického zobrazení vyplývá, že reakční rychlost je dle předpokladu vyšší u čerstvě syntetizovaných vzorků. Co se týče vývoje rychlostních konstant, vykazuje nižší pokles reaktivity po týdnu stárnutí systém $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S_CMC1}$, z čehož vyplývá pozitivní vliv vyšší koncentrace CMC na zachování reaktivity NZVI.

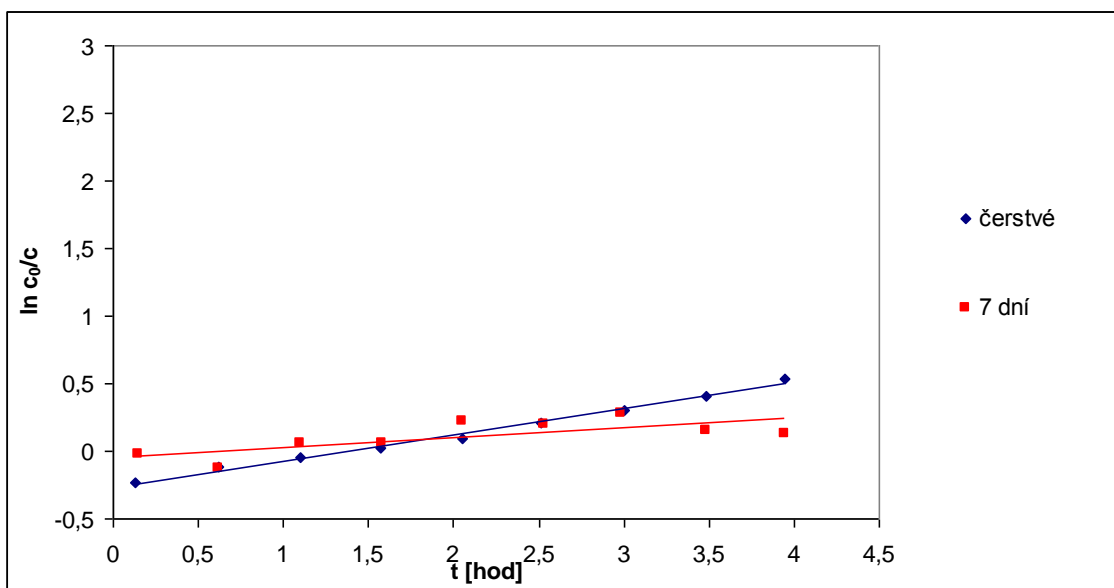


Obr. 27: Data z měření reaktivity $\text{Fe}^{\text{BH}}\text{-S_CMC0.5}$ proložená přímkou lineární regrese; měřeno s TCE

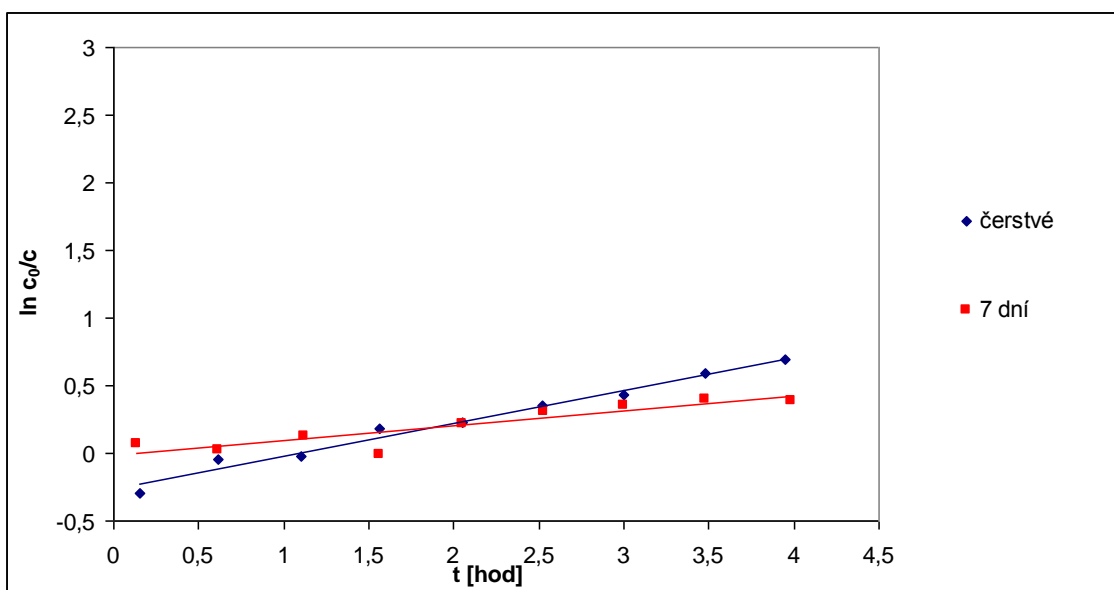


Obr. 28: Data z měření reaktivity Fe^{BH}_S_CMC1 proložená přímkou lineární regrese; měřeno s TCE

Pro porovnání reaktivity byla rovněž u modifikovaných systémů Fe^N sestrojena směrnice rychlostní křivky Fe^N_P_CMC0.5 (Obr. 29). Pro čerstvý vzorek byla stanovena hodnota zdánlivé rychlostní konstanty na 0,1936 h⁻¹ a pro vzorek po 7 dnech na 0,0840 h⁻¹. Stejnou metodou byla hodnota zdánlivé rychlostní konstanty stanovena u Fe^N_P_CMC1 (Obr. 30) pro čerstvou disperzi na 0,2443 h⁻¹ a po 7 dnech stárnutí na 0,1097 h⁻¹. I u těchto disperzí byl potvrzen pozitivní vliv CMC na reaktivitu spolu se stoupající koncentrací, kdy si systém Fe^N_P_CMC1 zachovával nižší rozdíl rychlostních konstant reakcí nanočástic čerstvých a po týdnu jejich stárnutí. Při porovnání reaktivity NZVI z pohledu rozdílné metody syntézy, se vzorky Fe^{BH} i Fe^N chovaly velmi podobně a nebyla v tomto ohledu prokázána zásadní diference rychlostí během odbourávání TCE.



Obr. 29: Data z měření reaktivity Fe^N_P_CMC0.5 proložená přímkou lineární regrese; měřeno s TCE



Obr. 30: Data z měření reaktivity Fe^N_P_CMC1 proložená přímkou lineární regrese; měřeno s TCE

10 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala studiem přípravy a modifikací nanočástic nulamocného železa, tedy materiálu perspektivně využitelném při sanaci kontaminovaných vod. Materiál NZVI byl syntetizován borohydridovou metodou (Fe^{BH}) a pro porovnání byl vybrán materiál NZVI, který byl připravený redukcí ve vodíkové atmosféře (Fe^{N}). Stěžejní částí práce byla modifikace NZVI biokompatibilním polymerem, s cílem zajištění agregační a sedimentační stabilizace při zachování reaktivity materiálu. Jako modifikační látka byla pro tuto studii vybrána karboxymethylcelulosa. Stabilizační tendence CMC byly v počátku experimentování porovnány s účinky jiného přírodního polymeru - arabskou gumou. Testování stabilizace probíhalo na materiálech nemodifikovaných, modifikovaných během syntézy a modifikovaných postsynteticky. Jednotlivé disperze NZVI byly charakterizovány řadou měřících technik.

Z měření DLS byl potvrzen pozitivní vliv vzrůstající přítomnosti modifikátoru na hydrodynamický rozměr nanočástic, a to zejména u modifikace Fe^{BH} při syntéze. Systémy Fe^{BH} a Fe^{N} nemodifikované a modifikované postsynteticky vykazovaly slabou agregační stabilitu a vysokou polydisperzitu. Vývoj velikosti nanočástic odhalil, že agregační tendence nanomateriálu s časem je lépe potlačována u disperzí s vyšším obsahem modifikátoru. Z dat se ukázalo, že modifikace po syntéze nezajišťuje dost efektivně stabilizaci Fe^{BH} a menší velikost nanočástic.

Ze snímků TEM byly získány údaje o velikosti, tvaru nanočástic a uspořádání jejich povrchové vrstvy. Nemodifikované nanočástice na svém povrchu utvořily vrstvu oxidů/hydroxidů železa a vykazovaly širší velikostní distribuci než systémy modifikované. Velikost jednotlivých modifikovaných nanočástic Fe^{BH} pohybovala kolem 50 nm, Fe^{N} měli rozměry vyšší okolo 80 nm. Tvar nanočástic byl většinou sférický s nepravidelným povrchem. Často bylo na snímcích pozorováno řetězení a vytvořené shluky menších nanočástic. Dobře patrná byla ze snímků stabilizační vrstva polymeru AG či CMC na povrchu nanočástic, která se pohybovala od 1 do 5 nm tloušťky. Nejzajímavější tvar a velikost vykazovaly nanočástice Fe^{BH} modifikované při syntéze 1% (w/w) AG a CMC.

Monitorováním časového průběhu sedimentace nanočástic v čase bylo pozorováno, že nejlepší sedimentační stabilizaci nanočástic Fe^{BH} zajišťuje modifikace pomocí CMC v systémových koncentracích nad 0,5% (w/w). Naopak disperze Fe^{BH} modifikovaná AG měla velmi nízké stabilizační účinky na sedimentaci, což je pro případné aplikace velká nevýhoda. U Fe^{N} se výrazný vliv CMC na sedimentační stabilitu neprokázal.

Pro analýzu kvalitativního složení disperzí nanočástic byly pořízeny difrakční záznamy pomocí XRD. Změnou složení disperzí po týdnu stárnutí byla potvrzena účinnost stabilizace metody pomocí modifikátoru CMC. Z pořízených záznamů bylo patrné, že ve všech materiálech byla potvrzena přítomnost železa v nulamocném stavu. U nanomateriálů nemodifikovaných byla degradace složek ve vzorku po týdnu stárnutí velmi vysoká. Nejlepší stabilizace vykazovaly disperze Fe^{BH} modifikované při syntéze a také Fe^{N} modifikované koncentrací 1% (w/w), kdy zůstalo i po týdnu zachováno ještě dostatečné množství Fe^0 a zároveň se výrazně nezvyšoval podíl degradačních produktů tohoto materiálu. U materiálu Fe^{BH} byla sledována přítomnost většího množství složek v disperzi způsobená zbytky reaktantů, které byly přítomné z důvodu uchování nanočástic v reakčním médiu.

Jako příklad účinnosti modifikovaných disperzí při odbourávání kontaminantu byla vybrána reakce s TCE. Byla sledována okamžitá koncentrace tohoto běžného polutantu v časové škále po přidání nanočástic. Testováním vzorků čerstvých a po týdnu stárnutí bylo prokázáno, že stoupající koncentrace použitého modifikátoru má určitý pozitivní vliv na zachování vyšší reaktivity nanočástic. Oba modifikované materiály Fe^{BH} i Fe^{N} v tomto ohledu prokazovaly obdobné chování.

Biokompatibilní modifikátor CMC lze na základě zjištěných vlastností potvrdil dobré účinky pro stabilizaci Fe^{BH} i Fe^{N} ideálně v systémových koncentracích 1% (w/w) CMC. Nejperspektivnější vlastnosti pro možné sanační aplikace vykazovaly nanočástice Fe^{BH} , které byly modifikovány při syntéze pomocí přídatku práškového materiálu CMC. Tento materiál zasluhuje pozornost, kdy by po přečištění od zbytku reakčního média mohl být velmi zajímavý pro další aplikační studie.

11 Summary

The diploma thesis was focused on preparation and modification of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI), the material which is prospectively useful in remediation of contaminated water. NZVI material was synthesized via borohydride method (Fe^{BH}) and for comparison, there was chosen NZVI material prepared via hydrogen reduction of the precursor (Fe^{N}). Major part of the thesis was devoted to modification of NZVI by biocompatible polymers with the aim to ensure the aggregation and sedimentation stabilization and maintaining the reactivity of the material. Carboxymethylcellulose (CMC) was chosen as one of the materials for modification. The stabilization effect of CMC was compared with another natural polymer - gum Arabic (AG). The stabilization tests were made with unmodified, bare, material and with materials *ex situ* and *in situ* modified materials. All NZVI dispersions were characterized with a couple of measurement techniques.

The DLS measurements proved positive effect on hydrodynamic diameter of the particles with increasing modifier concentration, mainly in the case of Fe^{BH} modification in the course of the synthesis. The unmodified systems and systems *ex situ* modified showed weak aggregation stability and high polydispersity. Tendency of the material to aggregation in time was more inhibited in systems with higher modifier content.

The data concerning size, shape and organization of surface layer was illustrated by the TEM images. The unmodified nanoparticles generated surface layer of ferric oxides/hydroxides and their size distribution was wider than distribution of modified systems. The size of Fe^{BH} nanoparticles was approx. 50 nm, Fe^{N} particles were approx. 80 nm. The shape of the nanoparticles was spherical with irregular surface in most cases. There was often observed structures like chains and clusters composed of smaller nanoparticles. The stabilization layer, formed with either AG or CMC, was relatively well visible on TEM images and its thickness was from 1 to 5 nm. The most interesting shape and size showed Fe^{BH} particles modified during synthesis by 1% (w/w) CMC.

Monitoring the time scale of nanoparticles sedimentation in time, it was observed that the greatest stability against sedimentation of Fe^{BH} particles was provided in the

system modified with CMC in system concentrations over 0.5% (w/w). On the other hand, the Fe^{BH} dispersions modified by AG had very weak stabilization effect on sedimentation, which represents a big disadvantage for possible applications. Also CMC effect on sedimentation stability of the Fe^N was not significant enough.

To analyze qualitative composition of dispersions, there was measured the XRD diffractogram. Thanks to this method, there could be compared different modification approaches and fresh vs. one week old material composition. In all materials there was confirmed the presence of zerovalent iron by the diffractograms. The unmodified materials showed very intensive degradation of material after one week. The best stabilization effect was revealed for Fe^{BH} dispersion *in situ* modified and also Fe^N modified with 1% (w/w) CMC. Both samples maintained very high amount of Fe⁰ after one week and content of degradation products was low. In the material Fe^{BH} was observed the presence of larger quantities of components in the dispersion caused by residues of the reactants that were present due to the retention of nanoparticles in the reaction medium.

The reaction with TCE was chosen to compare effectiveness of the modified NZVI in the contaminant treatment. The actual concentration of this common pollutant was monitored in time scale after the addition of nanoparticles. It was proved for both fresh and one week old sample the increasing concentration of modifier had a positive effect on reactivity of the nanoparticles. Both Fe^{BH} and Fe^N materials demonstrated similar reaction behavior.

Based on the above stated it can be concluded that the biocompatible modifier CMC could be successfully used for stabilization of Fe^{BH} and Fe^N, ideally in system concentrations 1% (w/w) CMC. This modifier revealed to be perspective for the treatment of Fe^{BH} nanoparticles, which were modified by addition powder CMC material in the course of the synthesis (*in situ*).

Seznam použité literatury

1. Ramsden, J.J. Applied nanotechnology: The conversion of research results to products. 1st ed. Oxford: Micro & Nano technologies Elsevier, 2009
2. Kharisov, B. I., Rasika Dias, H. V., Kharissova, O. V., Jiménez-Pérez, V. M., Pérek, B. O., Flores, B. M. Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. RSC Advances (2012), 2, 9325-9358
3. Marková, Z. Příprava, charakterizace a aplikace multifunkčních hybridních nanostruktur založených na nanočásticích bakteriálního magnetitu a nulamocného železa. Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013. Disertační práce.
4. Vůjtek, M.; Kubínek, R.; Mašláň, M. Nanoskopie. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012
5. Nanotechnology and the Environment – Report of the National Nanotechnology Initiative Workshop [online]. 2003 [cit. 2015-02-10] Dostupný z WWW: <http://pdf.edocr.com/c4cc40a08c9ee229d49ce851693c198c9ded3ebc.pdf>
6. Binns, Ch. Introduction to nanoscience and nanotechnology. 1st ed. New Jersey: Wiley, 2010
7. Starov, V.M. Nanoscience: Colloidal and interfacial aspects. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2010
8. Bartovská, L.; Šišková, M. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. 3. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 1999
9. Li, L., Fan, M., Brown, R.C., Van Leeuwen, J., Wang, J., Wang, W. Song Y., Zhang, P. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials. Critical Reviews in Environ. Sci. Technol. (2006), 36, 405-431
10. Zhao, X., Lv, L., Pan, B., Zhang, W., Zhang, S., Zhang, Q. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. Chem. Engin. J. (2011), 170, 381-394
11. Pantic, I. Application of silver nanoparticles in experimental physiology and clinical medicine: Current status and future prospects. Rev. Adv. Mater. Sci (2014), 37, 15-19

12. Nadagouda, M.N., Varma, R.S. Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications. *Biomacromolecules* (2007), 8, 2762-2767
13. Majdalawieh, A.; Kanan, M.C.; El-Kadri, O.; Kanan, S.M. Recent advances in gold and silver nanoparticles: Synthesis and applications. *J. Nanoscience Nanotech.* (2014), 14, 4757-4780
14. Marsalek, B., Jancula, D., Marsalkova, E., Mashlan, M., Safarova, K., Tucek, J., Zboril, R. Multimodal action and selective toxicity of zerovalent iron nanoparticles against Cyanobacteria. *Environ. Sci. Technol.* (2012), 46, 2316-2323
15. Atkins, P., De Paula, J. *Fyzikální chemie. (český překlad Bártovska et al.)* 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2013
16. Kvítek, L.; Panáček, A. *Základy koloidní chemie.* 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007
17. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, CH. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Water Res.* (2013), 51, 104-122
18. Ščukin, E.D.; Percov, A.V.; Amelinová, E.A. *Koloidní chemie.* 1. vyd. Praha: Academia, 1990
19. Černík, M. *Chemicky podporované in situ sanační technologie.* 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010
20. Zhang, W-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.* (2003), 5, 323-332
21. Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanopart. Res.* (2008), 10, 795-814
22. Jiemvarangkul, P., Zhang, W-X., Lien, H-L. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chem. Engin. J.* (2011), 170, 482-491
23. Machado, S., Stawinski, W., Slonina, P., Pinto, A.R., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C. Application of green zero-valent iron

- nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Sci. Total Environ.* (2013), 461-462, 323-329
24. Jamei, M.R., Khosravi, M.R., Anvaripour, B. A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles. *Ultrason. Chem.* (2014), 21, 226-233
25. Varma, R.S. Journey on greener pathways: from use of alternate energy inputs and benign reaction media to sustainable applications of nano-catalysts in synthesis and environmental remediation. *Green Chem.* (2014), 16, 2027-2041
26. Wei, Y-T., Wu, S-C., Yang, S-W., Che, CH-H., Lien, H-L., Huang, D-H. Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichlorethane. *J. Hazard. Mat.* (2012), 211-212, 373-380
27. Machado, S., Stawinski, W., Slonina, P., Pinto, A.R., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Sci. Total Environ.* (2013), 461-462, 323-329
28. Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci. Total Environ.* (2013), 445-446, 1-8
29. Liu, H., Chen, T., Zou, X., Xie, Q., Qing, CH., Chen, D., Frost, R. L. Removal of phosphorous using nZVI derived from reducing natural goethite. *Chem. Engin. J.* (2013), 234, 80-87
30. Filip, J., Zboril, R., Shneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P., Otyepka, M. Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* (2007), 41, 4367-4374
31. Wang, CH-B., Zhang, W-X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* (1997), 31, 2154-2156
32. Ponder, S.M., Darab, J.G., Mallouk, T.E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* (2000), 34, 2564-2569
33. Crane, R.A., Scott, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *J. Hazard. Mat.* (2012), 211-212, 112-125

34. Kanel, S.R., Meng B., N., Charlet, L., Choi, H. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* (2005), 39, 1291-1298
35. Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environ. Sci. Technol.* (2007), 41, 284-290
36. Kocur, CH.M., O'Carroll, D.M., Sleep, B.E. Impact of nZVI stability on mobility in porous media. *J. Contam. Hydrol.* (2013), 145, 17-25
37. Comba, S., Sethi, R. Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum. *Water Res.* (2009), 43, 3717-3726
38. Tiraferri, A., Sethi, R. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles in saturated porous media by guar gum. *J. Nanopart. Res.* (2009), 11, 635-645
39. Kim, H-J., Phenrat, T., Tilton, R.D., Lowry, G.V. Fe⁰ nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers. *Environ. Sci. Technol.* (2009), 43, 3824-3830
40. Dong, H., Lo, I.M.C. Influence of humic acid on the colloidal stability of surface modified nano zero-valent iron. *Water Res.* (2013), 47, 419-427
41. Lin, Y-H., Tseng, H-H., Wey, M-Y., Lin, M-D. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Sci. Total Environ.* (2010), 408, 2260-2267
42. Qiu, X., Fang, Z., Yan, X., Cheng, W., Lin, K. Chemical stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron in the remediation of chromium-contaminated watershed. *Chem. Engin. J.* (2013), 220, 61-66
43. Saleh, N., Kim, H-J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water saturated sand columns. *Environ. Sci. Technol.* (2008), 42, 3349-3355
44. Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., Lowry, G.V. TCE dechlorination rate and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ. Sci. Technol.* (2005), 39, 1338-1345

45. Tiraferri, A., Chen, K.L., Sethi, R., Elimelech, M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J. Colloid Interface Sci.* (2008), 324, 71-79
46. Vecchia, E.D., Luna, M., Sethi, R. Transport in porous media of highly concentrated iron micro- and nanoparticles in the presence of xanthan gum. *Environ. Sci. Technol.* (2009), 43, 8942-8947
47. Comba, S., Dalmazzo, D., Santagata, E., Sethi, R. Rheological characterization of xanthan suspensions of nanoscale iron for injection in porous media. *J. Hazard. Mat.* (2011), 185, 598-605
48. Long, T., Ramsburg, C.A. Encapsulation of nZVI particles using a gum arabic stabilized oil-in-water emulsion. *J. Hazard. Mat.* (2011), 189, 801-808
49. Grieger, K.D., Fjordboge, A., Hartmann, N.B., Eriksson, E., Bjerg, P.L., Baun, A. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation. Risk mitigation or trade-off? *J. Contam. Hydrol.* (2010), 118, 165-183
50. Jiang, Z., Zhang, S., Pan, B., Wang, W., Wang, X., Lv, L., Zhang, W., Zhang, Q. A fabrication strategy for nanosized zerovalent iron (nZVI)-polymeric anion exchanger composites with tunable structure for nitrate reduction. *J. Hazard. Mat.* (2012), 233-234, 1-6
51. Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D., Zboril, R. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere.* (2011), 82, 1178-1184
52. Sun, Y-P., Li, X-Q., Zhang, W-X., Wang, H.P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* (2007), 308, 60-66
53. Islam, A.M., Philips, G.O., Sljivo, A., Snowden, M.J., Williams, P.A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids.* (1997), 11, 493-505
54. Ali, B.H., Ziada, A., Blunden, G. Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. *Food and Chemical Toxicology.* (2009), 47, 1-8
55. Arinaitwe, E., Pawlik, M. Dilute solution properties of carboxymethyl celluloses of various molecular weights and degrees of substitution. *Carbohydrate Polymers.* (2014), 99, 423-431

56. Chang, Ch., Zhang, L. Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers*. (2011), 84, 40–53
57. Sigma Aldrich – produktový katalog. (2015) [cit. 2015-04-03] Dostupný z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/419273?lang=en®ion=CZ>