

NEW TRENDS IN THE FIELD OF NANOMATERIALS DESIGNED FOR WATER-TREATMENT TECHNOLOGIES

NOVÉ TRENDY V OBLASTI VÝVOJE NANOMATERIÁLŮ PRO SANAČNÍ TECHNOLOGIE

Jan Filip¹⁾, Josef Kašlík¹⁾, Eleni Petala¹⁾, Radek Zbořil¹⁾, Jan Slunský²⁾, Miroslav Černík³⁾

1) Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic, e-mail: jan.filip@upol.cz, josef.kaslik@upol.cz, epetala@cc.uoi.gr, radek.zboril@upol.cz

2) NANO IRON, Ltd., Štefánikova 116, 664 61 Rajhrad, Czech Republic, e-mail: slunsky@lac.cz

3) Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec, Czech Republic, e-mail: miroslav.cernik@tul.cz

Abstract:

Nanomaterials are commonly used in modern water treatment technologies. Compared to conventionally-used materials, the advantage of using of nanomaterials lies in their generally large specific surface area (it drives their high reactivity and/or sorption capacity), small dimensions (it allows their migration e.g. in ground water) and particular structural, physical and chemical properties. Following the first applications of zero-valent iron particles in various pilot tests, there arose several critical suggestions for improvements of used nanomaterials and for development of new generation of reactive nanomaterials. Nowadays, the most important trends of advanced nanoparticles development include (i) surface modification of nanomaterials, (ii) development of nanocomposites and (iii) development of materials for combined reductive-sorption or oxidative-sorption technologies.

Keywords:

Zero-valent iron nanoparticles, surface passivation, nanocomposites, reductive technologies, reactivity of nanoparticles, removal of pollutants

Abstrakt:

Nanomateriály jsou již tradičně testovány pro použití v moderních sanačních technologiích. Výhodami nanomateriálů oproti konvenčně používaným materiálům je především jejich velká specifická plocha povrchu (ta zajišťuje vysokou reaktivitu a/nebo sorpční kapacitu), dále jejich malý rozměr (ten umožňuje nanočásticím migrovat například v rámci podzemní vody) a specifické strukturální, fyzikální a chemické vlastnosti. První vlna testování použitelnosti nanomateriálů zejména v pilotních sanačních aplikacích s sebou přinesla celou řadu otázek a námětů jak pro vývoj nových typů nanomateriálů, tak i pro určité modifikace stávajících typů nanomateriálů. Nejnovější trendy vývoje pokročilých nanomateriálů jsou zejména v oblasti (i) povrchových modifikací nanomateriálů, (ii) přípravy nanokompozitů a (iii) vývoje materiálů pro kombinované reduktivně-sorpční či oxidačně-sorpční technologie.

Klíčová slova:

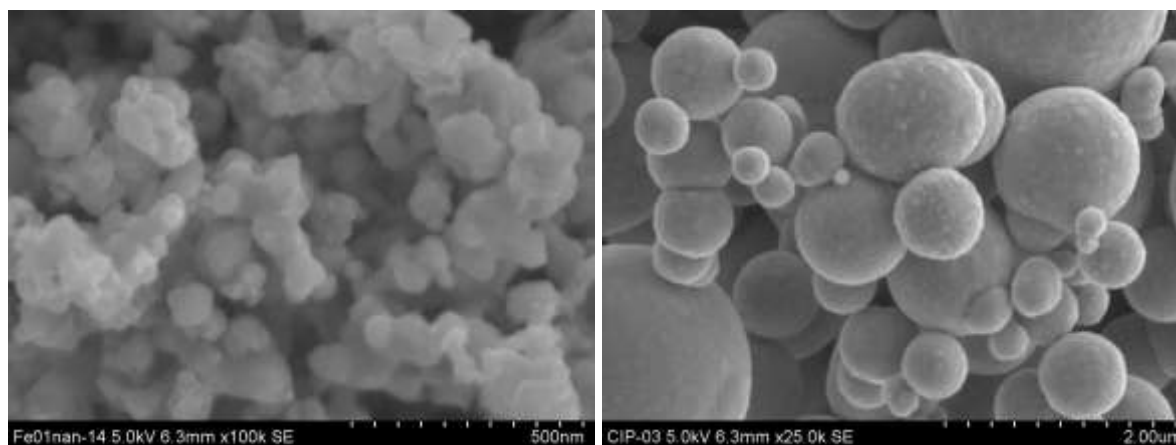
Nanočástice kovového železa, pasivace povrchu nanočástic, nanokompozity, reduktivní technologie, reaktivita nanomateriálů, odbourávání polutantů

Úvod

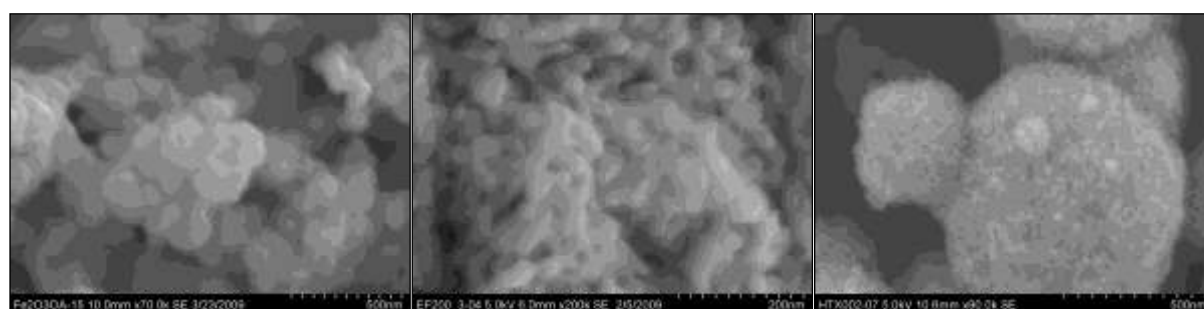
Nanomateriály tradičně používané v oboru čištění kontaminovaných vod lze rozdělit do několika kategorií – zejména se jedná o nanomateriály používané jako sorbenty (v tomto případě se využívá výhradně velké specifické plochy povrchu nanočástic), reaktivní nanočástice kovového železa (využití jsou reduktivní účinky), nanočástice ušlechtilých kovů – zejména stříbra (využívány jsou jejich známé antimikrobiální účinky) a v neposlední řadě různé typy nanokompozitů pro kombinované technologie čištění vod (viz např. Petala et al. 2013). V oblasti sanačních technologií jsou u nás nejrozšířenějším a nejvíce testovaným typem nanomateriálů nanočástice kovového železa (Klimkova et al. 2011, Zboril et al. 2012), a tyto budou dále detailně rozebrány z pohledu možných modifikací pro jejich použití v pokročilých technologiích čištění zejména podzemních vod.

Rozbor možných modifikací nanočástic kovového železa

V reduktivních technologiích čištění podzemních vod je vyžadováno použití poměrně velkých objemů nanočástic kovového (tzn. elementárního) železa. Pro velkokapacitní přípravu nanomateriálů na bázi elementárního železa se ukazují jako vhodné reakce v pevné fázi (redukce práškových prekurzorů na bázi oxidů a/nebo oxyhydroxidů železa pomocí vodíku či jiného redukčního plynu – viz Filip et al. 2007) v porovnání s roztokovými metodami (tzn. nejčastěji redukce železo obsahujících solí pomocí vhodného redukčního činidla – např. borohydridu $\text{Na}[\text{BH}_4]$, viz Siskova et al. 2012). Pro konkrétní reálné aplikace nanočástic v sanačních technologiích je však nutné zvolit materiály s vhodnými parametry, které splňují specifické požadavky pro danou lokalitu, resp. typ kontaminace (tzn. zejména migrační a sorpční vlastnosti nanočástic – např. vzhledem k typu horninového prostředí v sanované oblasti). Vhodnou volbou prekurzoru a podmínek přípravy je možné připravit materiály, které mají různou velikost částic (ta ovlivňuje především migrační vlastnosti a také velikost specifické plochy povrchu, která má významný vliv na reaktivitu a sorpční vlastnosti nanomateriálů; viz obr. 1), morfologii (obráz. 2) a chemické/fázové složení (např. $\alpha\text{-Fe}$ versus Fe_3C). Další možnou modifikací chemického složení nanomateriálů je příprava dopovaných a bimetalických nanočástic jako např. $\text{Fe}+\text{Ni}$, $\text{Fe}+\text{Pd}$, nebo $\text{Fe}+\text{Pt}$ (viz Markova et al. 2013), kdy přidaný kov má zásadní vliv na zvýšení reaktivity, na charakter reakcí s polutanty a na katalytické vlastnosti daného nanomateriálu.



Obr. 1: Snímky částic kovového železa s různou distribucí velikosti částic pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu



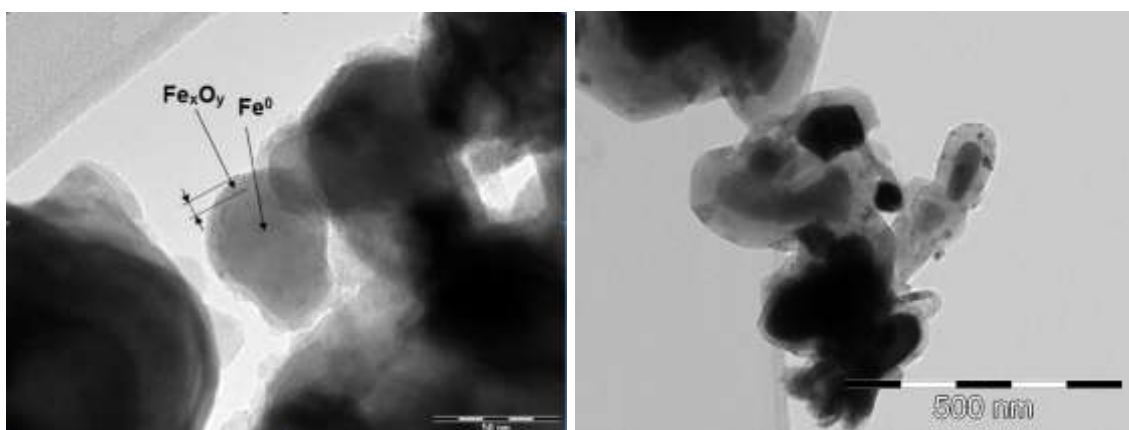
Obr. 2: Nanočástice kovového železa připravené z různých prekurzorů a vykazující různou morfologii (snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu)

Připravené povrchově nemodifikované nanočástice elementárního železa jsou pyroforické, což klade velmi vysoké nároky na podmínky skladování, transport a vlastní aplikace do podzemních vrtů. Ke snížení finančních nároků na skladování a transport daného typu nanomateriálu je vhodné nanočástice elementárního železa povrchově modifikovat (stabilizovat). Tím je umožněna snadnější manipulace s materiálem a také lze předejít jeho degradaci (oxidaci). Povrchové modifikace nanočástic lze rozdělit do tří základních oblastí: I) pomocí anorganické slupky; II) pomocí organické slupky; III) pomocí kombinované anorganicko-organické slupky.

I) Stabilizace pomocí anorganické slupky

Anorganická slupka je vytvářena na povrchu nanočástic zpravidla termicky indukovanou reakcí typu pevná fáze-plyn. Nejrozšířenějšími anorganickými slupkami na nanočásticích kovového železa jsou oxidické a uhlíkové slupky.

U materiálů s oxidickou slupkou (obr. 3) je možné vhodnou volbou reakčního plynu a podmínek přípravy (reakční teplota a čas, průtok či tlak reakčního plynu) řídit jak chemické složení slupky (tj., formu oxidu železa, ze kterých je slupka tvořena), tak i samotnou její tloušťku. Parametry slupky mají následně vliv na agregační vlastnosti takto upravených nanočástic (tzn. nepřímo na migrační vlastnosti) a zejména na reaktivitu nanočástic. Snížená reaktivita takto povrchově upravených nanočástic kovového železa může být v mnoha případech výhodou, a to zejména při jejich aplikaci do podzemních vod, kde je redukční kapacita nepasivovaných nanočástic většinou velmi brzy vyčerpána a z dlouhodobého pohledu je nutné materiál často a opakovaně aplikovat.



Obr. 3: Nanočástice kovového železa s oxidickou (vlevo) a uhlíkovou (vpravo) slupkou (snímky z transmisního elektronového mikroskopu)

II) Stabilizace pomocí organické slupky

Stabilizace nanočástic elementárního železa pomocí organické slupky se provádí roztokovou cestou. Ke stabilizaci se nejčastěji používají polymery jako například chitosan (Gupta et al. 2013, Liu et al. 2012), polyakrylová kyselina (Ayob et al. 2012, Lin et al. 2010, Jiemvarangkul et al. 2011), karboxymetylcelulosa (Ayob et al. 2012, Lin et al. 2010), polyetylglykol (Valle-Orta et al. 2008), škrob (Dong and Lo 2013, Xiao and Wazne 2013) a podobně. Vzhledem ke svým magnetickým vlastnostem (vysoké saturační magnetizaci) mají nanočástice elementárního železa vysokou tendenci k tvorbě agregátů. Kromě stabilizační funkce má proto organická slupka také funkci zamezení agregace nanočástic a dosažení lepších migračních vlastností. Použití vhodného polymeru jako surfaktantu může také zajistit nanočásticím biokompatibilitu.

III) Stabilizace pomocí kombinované anorganicko-organické slupky

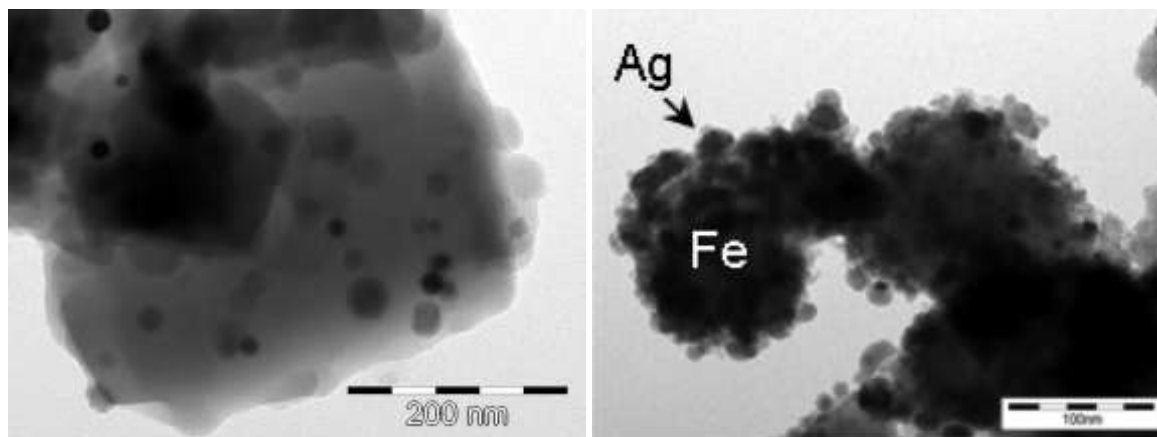
Kombinovanou anorganicko-organickou slupku na povrchu nanočástic lze vytvořit buď jedнокrokovou syntézou (Siskova et al. 2012) nebo vícekrokovou (slupky na povrchu jsou vytvářeny postupně). Kombinovaná slupka zabraňuje nanočásticím v agregaci (čímž zajišťuje lepší migrační vlastnosti), stabilizuje je (čímž snižuje nároky na manipulaci, transport a skladování) zajišťuje jim biokompatibilitu a také zefektivňuje jejich použití při odbourávání polutantů možností regulovat jejich reaktivitu.

Nanokompozity na bázi nanočástic kovového železa

Současný výzkum týkající se přípravy nanočástic kovového železa s modifikovanými vlastnostmi je z velké části zaměřen na přípravu nanokompozitů obsahujících nanočástice kovového železa. Význam nanokompozitů spočívá zejména v možnosti efektivně kombinovat specifické vlastnosti dvou a více odlišných (nano)materiálů v jednom celku. Výsledný nanokompozit vykazuje vlastnosti, které by

nebylo možné získat za použití pouze samostatných nanočástic kovového železa. Tyto kompozity lze opět rozdělit na několik skupin:

- nanokompozity, kde jsou nanočástice kovového železa navázány na povrch matrice – tou může být porézní sorbent (např. zeolit, uhlík a pod.; obr. 4 vlevo), fotokatalyzátor (např. porézní TiO_2) či další reaktivní materiál (např. mikročástice železa). Takovéto materiály vykazují kombinované reduktivně-sorpční či reduktivně-fotokatalytické účinky a je zajištěna možnost magnetické manipulace s nimi.
- nanokompozity, kde nanočástice kovového železa tvoří jádro na jehož povrchu jsou navázány další nanočástice – např. nanočástice kovového stříbra (obr. 4 vpravo). Takto vzniká kompozit vykazující kombinované reduktivně-antimikrobiální účinky a je zároveň magnetický (tzn. s možností magnetické separace).



Obr. 4: Nanokompozity na bázi nanočástic kovového železa: zeolit s nanočásticemi železa uchycenými na povrchu (vlevo), nanočástice železa s nanočásticemi stříbra vyredukovanými na jejich povrchu (vpravo, převzato z Markova et al. 2013)

Poděkování:

Tento výzkum byl financován: agenturou TAČR (v rámci programu Centra kompetence, projekt č. TE01020218), Ministerstvem průmyslu a obchodu (v rámci programu TIP, projekt č. FR-TI3/622) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (v rámci programu Operační program Výzkum a vývoj pro inovace, projekt č. CZ.1.05/2.1.00/03.0058; a v rámci programu Operační program vzdělávání pro konkurenceschopnost, projekt č. CZ.1.07/2.3.00/20.0056).

Literatura:

Ayob, A., Ismail, N., Teng, T. T., Abdullah, A. Z. & Siddique, B. M. 2012. Characterization of Polymer-Stabilized Nano Zero-valent Iron Particle by Ultrasonic Irradiation-assisted Method. *Journal of Polymer Materials*, 29, 167-179.

Dong, H. R. & Lo, I. M. C. 2013. Influence of calcium ions on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron in the absence or presence of humic acid. *Water Research*, 47, 2489-2496.

Filip, J., Zbořil, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Černík, M., Kvapil, P. & Otyepka, M. 2007. Environmental applications of chemically-pure natural ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 41, 4367-4374.

Gupta, A., Yunus, M. & Sankararamkrishnan, N. 2013. Chitosan- and Iron-Chitosan-Coated Sand Filters: A Cost-Effective Approach for Enhanced Arsenic Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 2066-2072.

Jiemvarangkul, P., Zhang, W. X. & Lien, H. L. 2011. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Chemical Engineering Journal*, 170, 482-491.

Klimkova, S., Cernik, M., Lacinova, L., Filip, J., Jancik, D. & Zbořil, R. 2011. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in-situ uranium leaching. *Chemosphere*, 82, 1178-1184.

Lin, Y.-H., Tseng, H.-H., Wey, M.-Y. & Lin, M.-D. 2010. Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Science of the Total Environment*, 408, 2260-2267.

Liu, T. Y., Wang, Z. L., Zhao, L. & Yang, X. 2012. Enhanced chitosan/Fe⁰-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 189, 196-202.

Markova, Z., Siskova, K. M., Filip, J., Cuda, J., Kolar, M., Safarova, K., Medrik, I. & Zboril, R. 2013. Air Stable Magnetic Bimetallic Fe-Ag Nanoparticles for Advanced Antimicrobial Treatment and Phosphorus Removal. *Environmental Science & Technology*, 47, 5285-5293.

Petala, E., Dimos, K., Douvalis, A., Bakas, T., Tucek, J., Zbořil, R. & Karakassides, M. A. 2013. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 295-306.

Siskova, K., Tucek, J., Machala, L., Otyepkova, E., Filip, J., Safarova, K., Pechousek, J. & Zboril, R. 2012. Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 14.

Valle-Orta, M., Diaz, D., Santiago-Jacinto, P., Vazquez-Olmos, A. & Reguera, E. 2008. Instantaneous Synthesis of Stable Zerovalent Metal Nanoparticles under Standard Reaction Conditions. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 14427-14434.

XIAO, R. & WAZNE, M. 2013. Assessment of aged biodegradable polymer-coated nano-zero-valent iron for degradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 711-718.

Zboril, R., Andrlé, M., Oplustil, F., Machala, L., Tucek, J., Filip, J. & Sharma, V.K. 2012. Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and Fe(VI)/Fe(III) composite. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 126-130.