

# ZERO VALENT NANOIRON PRE-TREATMENT WITHIN IN-SITU CHEMICAL REDUCTION

## PŘEDÚPRAVA ELEMENTÁRNÍHO NANOŽELEZA V RÁMCI TECHNIKY IN SITU CHEMICKÉ REDUKCE

**Lenka Hokrová Honetschlägerová, Petr Beneš, Martin Kubal**

*Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,*

*e-mail: [Lenka.Hokrova@vscht.cz](mailto:Lenka.Hokrova@vscht.cz)*

### **Abstract:**

Application of nanoiron represents new generation of remediation technologies, which could provide solution to many environmental problems. Nanoiron acts as efficient reductant of many common pollutants. High reactivity and flexibility for in-situ applications belong within the most important properties of nanoiron. The main problem which is connected with application of nanoiron is that nanoiron tends to agglomeration. Mobility of nanoiron through soil is limited by formation of these agglomerates, which can cause plugging of soil pores, and prevent the access of nanoiron to contaminated site. In this paper, establishment of procedure enabling disperse of commercial product RNIP-10APS into stabilized suspension is described. RNIP-10APS was dispersed by using hydrated silica, and its sedimentation properties were compared to those of commercial nanoparticles. Settling properties of nanoiron were assessed in terms of sedimentation curves and solids content. Study of sedimentation profiles showed improved stability of RNIP-10APS in the presence of hydrated silica.

### **Keywords:**

remediation, in-situ chemical reduction, nanoiron, agglomeration, sedimentation

### **1 Úvod**

Aplikace nanoželeza představuje novou generaci dekontaminačních technologií, které mohou poskytnout řešení řady environmentálních problémů. Nanoželezo působí jako účinné redukční činidlo na řadu běžných kontaminantů. Mezi nejvýznamnější vlastnosti nanoželeza patří jeho vysoká reaktivita a flexibilita k in situ aplikacím. Hlavním problémem spojeným s aplikací nanoželeza do horninového prostředí je tendence nanočástic shlukovat se do větších aglomerátů. Mobilita nanoželeza porézním prostředím je limitována vznikem těchto aglomerátů, které mohou způsobit ucpání porů a zamezit tak přístupu nanoželeza k místu kontaminace.

Cílem této studie bylo na základě dostupné literatury obecně zhodnotit vlastnosti nanoželeza a jeho možné aplikace. Studie se primárně zabývá možnostmi stabilizace nanoželeza a nalezením cesty ke snížení sedimentovatelnosti komerčně dodaného nanoželeza TODA s ohledem na aplikovatelnost do horninového prostředí.

### **2 Teorie**

#### **2.1 Dekontaminace starých ekologických zátěží**

V období před privatizací vznikla v důsledku používání k životnímu prostředí nešetrných, ale ve většině případů povolených technologií a chemických látek řada kontaminovaných míst, která jsou dnes souhrnně označována pojmem staré ekologické zátěže. Ačkoliv na řešení starých ekologických zátěží bylo již vynaloženo téměř 31 mld. Kč, nedošlo k jejich úplné nápravě a počet kontaminovaných lokalit je stále značný. Potřeba efektivní nápravy škod na životním prostředí vede k stále většímu tlaku na vývoj nových, účinnějších technologií. Tyto technologie používané k odstranění starých ekologických zátěží a následků čerstvých ekologických havárií jsou označovány pojmem dekontaminační technologie. Aplikace nanoželeza představuje moderní dekontaminační technologii, použitelnou pro sanaci řady obtížně rozložitelných kontaminantů včetně chlorovaných organických uhlovodíků (PCE, TCE, DCE) a iontů kovů. Jedná se o slibnou technologii, která však byla v provozním měřítku použita jen omezeně. Z tohoto důvodu není dostatek informací o její ekonomice a účinnosti.

## 2.2 Vlastnosti nanoželeza

Možnosti využití redukčních vlastností kovů, jako např. elementárního železa, při řešení ekologických zátěží jsou analyzovány již od počátku devadesátých let 20. století. Elementární železo patří mezi nejvíce rozšířené kovy na zemi bez prokázaných toxických účinků. Výhodou železa je jednak fakt, že se jedná o přirozenou složku horninového prostředí a zároveň jsou jeho redukční účinky přirozené pro redukční podmínky horninového prostředí.

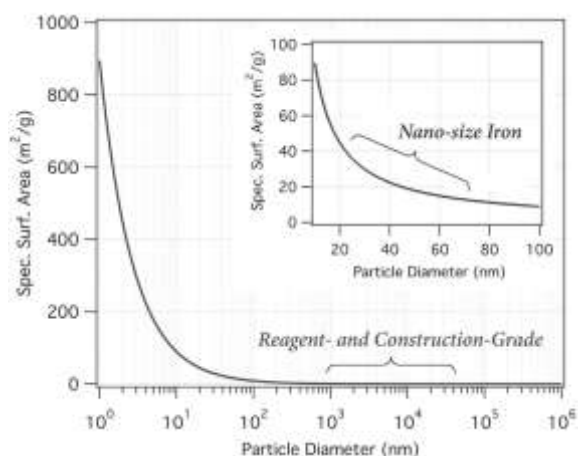
Standardní redukční potenciál reakce (rovnice 1), která je podstatou dekontaminace nulamocným železem je  $E^0 = -0,440 \text{ V}$ .



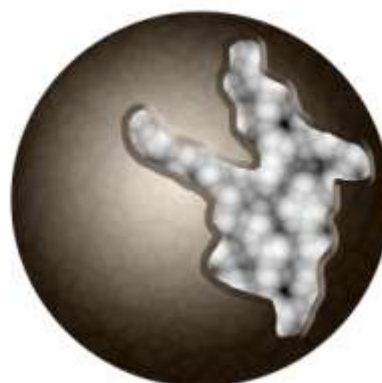
Tento redukční potenciál činí z elementárního železa redukční činidlo vhodné pro redukci redoxně nestabilních látek, např. halogenovaných uhlovodíků (RX), které za přítomnosti donoru protonu, jakým je např. voda reagují s železem podle následující reakce:



Za nanočástice železa jsou považovány částice o rozměrech 1–100 nm, které jsou mnohem reaktivnější než běžný železný prášek. Jejich vysoká reaktivita vyplývá z malých rozměrů nanočástic a jejich velkého specifického povrchu. Studie [1] ukázala, že redox reakce elementárního železa je řízená jeho povrchem. Rychlost této reakce může být zvýšena zvětšením specifického povrchu částic železa. Nanorozměrné železo může tedy díky svému velkému specifickému povrchu (obr. 1) významně zvýšit rychlost dekontaminace [2]. Další důležitou vlastností nanočástic železa je možnost jejich aplikace přímo do horninového prostředí (jejich malé rozměry umožňují vytvoření koloidního roztoku). Dosažení úspěšné *in-situ* dekontaminace nanoželezem je však poměrně obtížný úkol. Pro účinnou *in-situ* dekontaminaci nestačí pouze vysoká reaktivita nanočástic železa. Aby nanoželezo bylo opravdu účinné, je třeba zajistit ve vodě stabilní suspenzi, která může být dopravena vodou nasyceným prostředím až k místu kontaminace. Současné studie ukazují, že mobilita nanočástic železa v horninovém prostředí je výrazně limitována, tj. částice urazí vzdálenost pouze několika centimetrů [3]. Tento limitovaný transport může být způsoben buď zachycením nanočástic železa na okolním materiálu, nebo jejich agregací. Aglomeráty mohou způsobovat ucpávání pórů a tím dále omezovat transport. Velmi výrazná tendence nanočástic železa ke shlukování do větších aglomerátů ve vodném prostředí je ovlivněna řadou různých efektů, jako je např. velký specifický povrch a z toho vyplývající reaktivita. Významný vliv na agregaci má i koncentrace nanočástic – rychlost tvorby aglomerátů roste se zvyšující se koncentrací, gravitace nebo magnetismus.



**Obr. 1** Závislost specifického povrchu na velikosti částice [2]



**Obr. 2** Core-shell struktura nanočástice železa

Pro nanočástice železa je typická struktura Core-Shell, která hraje významnou roli při dekontaminaci. Předpokládá se, že reaktivita nanočástic železa je řízena oxidací  $Fe^0$  jádra, které je obklopené vrstvou tvořenou oxidy nebo hydroxidy železa. Tato vrstva vzniká v důsledku oxidace jádra a s postupující oxidací roste její tloušťka. Obr. 2 ukazuje Core-Shell strukturu nanočástice železa.

### 2.3 Stabilizace nanoželeza

Koloidní soustavy jsou soustavy tvořené částicemi o rozměrech 1 nm až 1  $\mu$ m, které jsou rozptýlené v kapalném, popřípadě plynném nebo pevném disperzním prostředí. Do této skupiny patří i naše nanočástice železa. Právě porozumění jeho koloidním vlastnostem je zásadní pro získání stabilní suspenze nanoželeza, která nebude podléhat agregaci a kterou bude možné dopravit vodou nasyceným prostředím až k místu kontaminace. Stabilita koloidního roztoku je definována jako schopnost částic disperze odolat agregaci po určitou dobu. Částice v disperzi, které vykonávají neustálý tepelný pohyb, se při přiblížení na dostatečně malou vzdálenost shlukují a vytvářejí aglomeráty. Koloidní částice v suspenzi jsou vystaveny působení Van der Walsových sil (dipól – dipól interakce), coulombických sil a sil, které vznikají v důsledku interakcí částic s molekulami rozpouštědla. Přitažlivé chování je výsledkem jak coulombických, tak Van der Walsových mezimolekulárních interakcí. Tyto síly vedou ke shlukování částic a k přechodu do stavu o nižší disperzitě, a tedy i o nižší energii. Pokud neexistuje energetická bariéra, která tomuto brání, je tento přechod spontánní. Stabilita koloidních systémů je tedy podmíněna volbou podmínek, které zajistí dostatečnou výšku bariéry. Agregaci částic ve vodném prostředí lze zabránit elektrostatickou, stérickou nebo elektrosterickou stabilizací. Již agregované částice je možné dispergovat mechanickým nebo vibračním rozměňováním (např. ultrazvukem). Vznikající částice mají však tendenci k opětovné agregaci. Proto je třeba přidávat látky, které se adsorbují na fázovém rozhraní a vytvářejí elektrostatickou nebo stérickou bariéru. [4]

Tématem stabilizace nanoželeza se zabývá řada výzkumných center. Autoři studie [5] použili ke zlepšení koloidní stability přírodní ve vodě rozpustný polysacharid – arabskou gumu. RNIP byly dispergovány arabskou gumou ve vodném roztoku za přítomnosti NaCl. Arabská guma měla pozitivní vliv jak na sedimentační vlastnosti, tak na stabilizaci nanočástic železa. Autoři studie [6] použili ke stabilizaci nanoželeza polyakrylovou kyselinu (PAA). PAA měla příznivý vliv na zamezení aglomerace a udržení nanočástic železa ve vznosu.

#### 2.3.1 Křemík jako stabilizátor

Používání křemíku jako materiálu pokrytí má v koloidní chemii poměrně dlouhou tradici. Jeden z hlavních důvodů je vysoká stabilita křemíku zejména ve vodném prostředí a dále pak jednoduchá kontrola procesu nanášení, chemická netečnost a oproti jiným stabilizátorům přátelství k životnímu prostředí.

## 3 Experiment

Použité nanoželezo - RNIP-10APS (141 mg/l), bylo dodáno japonskou firmou Toda Kogyo Corp. Dalšími použitými chemikáliemi byly destilovaná voda (destilovna VSČHT), kyselina chlorovodíková (35%, Penta Chrudim), kyselina sírová (96%, Penta Chrudim), vodní sklo (34%, Kittfort Praha). Pro charakterizaci jak komerčně dodaného produktu (RNIP-10APS), tak stabilizované suspenze byla použita atomová absorpční spektroskopie (AAS). Pro stanovení obsahu železa v kapalných vzorcích pomocí AAS je nezbytné veškeré železo převést do rozpuštěné formy, proto byly všechny vzorky, u nichž se celková koncentrace železa stanovovala, mineralizovány. U stabilizované suspenze nanoželeza byl měřen obsah sušiny v závislosti na pH a koncentraci železa. V rámci práce byl jako stabilizátor použit křemík (Si).

### 3.1 Porovnání stability upraveného a neupraveného RNIP-10APS

V první fázi experimentů byla ověřena účinnost Si na stabilizaci RNIP-10APS porovnáním sedimentovatelnosti upraveného a neupraveného nanoželeza. Byly připraveny dvě série vzorků; a) k 20 ml RNIP-10APS ( $c = 141\text{mg/l}$ ) bylo přidáno 400 ml Si, směs byla míchána 5 min a poté byly různé objemy této směsi naředěny destilovanou vodou, b) k 20 ml RNIP-10APS bylo přidáno 400 ml destilované vody, směs byla míchána 5 min a poté byly různé objemy této směsi naředěny

destilovanou vodou a umístěny do 50ml odměrných válců. Sedimentační vlastnosti byly pozorovány po dobu 73 hodin.

### 3.2 *Optimalizace pH hydrofilního křemíku*

Dále pak byly hledány optimální podmínky; pH a poměr Si/Fe. Přídavkem  $H_2SO_4$  bylo upraveno pH Si, následně přidáno 20 ml RNIP-10APS, směs byla míchána 5 min a poté 20 g smícháno s 300 ml destilované vody, po 5 min míchání byla vzniklá suspenze umístěna do 50ml odměrných válců. Vliv pH na sedimentační vlastnosti nanoželeza byl pozorován po dobu 24 hod.

### 3.3 *Závislost obsahu sušiny na pH*

V rámci optimalizace předúpravy nanoželeza byla provedena sedimentační analýza. Nejdříve byla změřena závislost obsahu sušiny na pH. Ke křemíku (400 ml), jehož pH bylo nastavováno přídavkem  $H_2SO_4$ , bylo přidáno 20 ml RNIP-10APS. Směs byla míchána 5 min a poté 20 g této směsi naředěno přídavkem 300 ml destilované vody. Tato suspenze byla dále míchána 5 min a poté umístěna do dělicí nálevky. Po 1 hod bylo odebráno 8 vzorků spodního sedimentu (2 ml). U vzorků byl změřen obsah sušiny.

### 3.4 *Sedimentační experimenty v odměrných válcích 2l*

V další fázi byly provedeny sedimentační experimenty ve 2l odměrných válcích. Křemík (400 ml, pH 10,35) byl smíchán s různými objemy RNIP-10APS (20, 40, 80, 160 ml), tj. poměr Si/Fe 20/1, 10/1, 5/1 a 2,5/1. Vzniklá směs pak byla míchána 5 min a následně naředěna destilovanou vodou (2l). Ve všech případech bylo zanecháno ředění RNIP-10APS 300x. Vzniklá suspenze byla poté míchána 5 min a umístěna do 2litrových odměrných válců. Sedimentační křivka byla měřena odebíráním suspenze z různých výšek válce (hladina, 8 cm, 16 cm, 24 cm, 32 cm pod hladinou a dno – 40 cm pod hladinou) v čase 10 min, 1, 3, 6 a 24 hod po umístění do válce pomocí skleněné trubičky o vnitřním průměru 3 mm.

### 3.5 *Měření závislosti obsahu sušiny na poměru Si/Fe*

Na závěr byla změřena závislost obsahu sušiny na poměru Si/Fe. Křemík (400 ml, pH 10,35) byl smíchán s 20 ml RNIP-10APS a poté směs míchána 5 min. Následně bylo 533 g této směsi smícháno s 8 l destilované vody a vzniklá suspenze míchána 5 min. Poté byly do 4 dělicích nálevek umístěny vždy 2 l stabilizované suspenze RNIP-10APS a v čase 10 min, 1, 3 a 6 hod bylo postupně vždy z jedné dělicí nálevky odebráno 8 vzorků o objemu 10 ml. Tyto vzorky byly umístěny do sušárny a byla změřena sušina. Tento postup byl zopakován i pro poměry Si/Fe 10/1, 5/1 a 2,5/1. Výchozí produkt (nanoželezo TODA) byl vždy pro aplikaci naředěn stejně – 300x.

## 4 *Výsledky a diskuse*

Jak již bylo zmíněno v teoretické části, velkým problémem nanočástic železa je jejich tendence ke shlukování do větších agregátů. V této práci byl k dispergaci (stabilizaci) již agregovaných částic nanoželeza použit křemík.



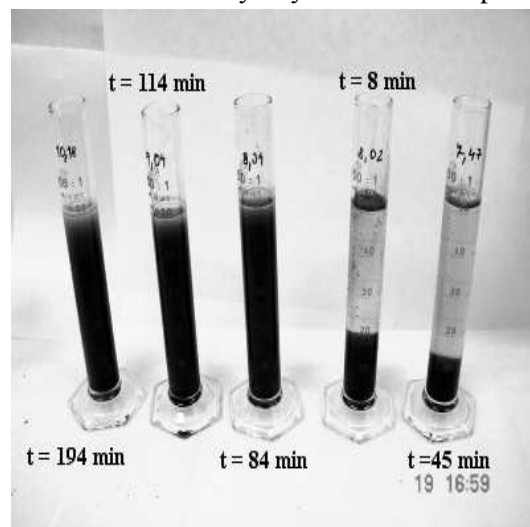
### 4.1 *Porovnání stability upraveného a neupraveného RNIP-10APS*

V první fázi experimentu byl pozorován vliv Si na stabilitu RNIP-10APS. Z obr. 3 je zcela zřetelný rozdíl mezi stabilizovanou a nestabilizovanou suspenzí RNIP-10APS po uplynutí časového úseku, který lze z praktického hlediska považovat za velmi krátký. V případě vzorku stabilizovaného Si nedošlo k pozorovatelné sedimentaci, zatímco u vzorku bez přídavku Si téměř všechno nanoželezo sedimentovalo.

**Obr. 3** Srovnání stabilizované (vlevo) a nestabilizované (vpravo) suspenze RNIP-10APS po 30 min sedimentace

#### 4.2 Optimalizace pH hydrofilního křemíku

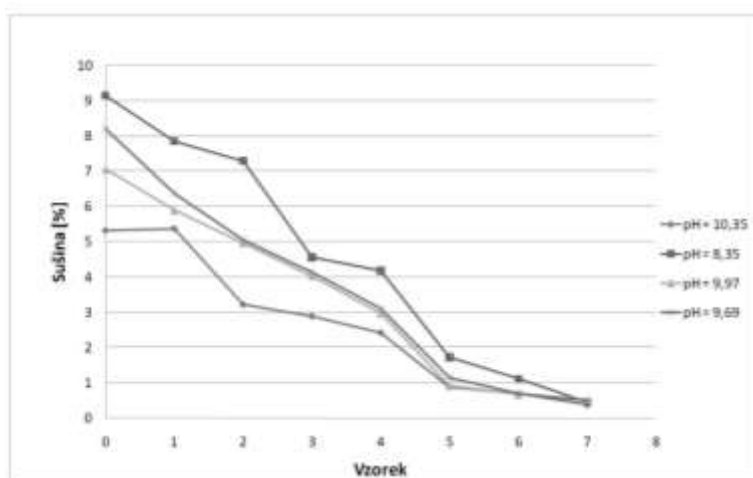
Jelikož Si vykázal určitý stabilizační efekt, a protože výskyt jednotlivých forem křemíku závisí na pH, bylo nutné nalézt oblast pH, ve které Si vykazuje nejlepší stabilizační účinky. Výchozí hodnota pH Si byla zvolena 10,18. Stabilizované suspenze pak byly umístěny do 50ml odměrných válců a byl pozorován vliv pH Si na stabilizační efekt. I v této fázi experimentů byla pro posouzení vlivu pH hydrofilního Si na sedimentovatelnost RNIP-10APS použita pouze fotografická dokumentace. Protože stabilizované suspenze nebyly připraveny v jednom čase, ale postupně, je na obrázku uveden čas, po který jednotlivé suspenze sedimentovaly. Z obr. 4 je patrné, že ani po 194 min sedimentace nedošlo u suspenze RNIP-10APS upravené v Si o pH 10,18 k výrazné sedimentaci, zatímco v případě Si o pH 8,02 sedimentoval téměř celý pevný podíl během 8 min. Jako mezní hodnota pH, pod kterou již Si nemá stabilizační účinky, byla vzata hodnota 8,34. Při této hodnotě pH nedošlo k výrazné sedimentaci ani po 84 minutách.



Obr. 4 Optimalizace pH hydrofilního křemíku ( $\text{pH}_{\text{Si}} = 10,18; 9,04; 8,34; 8,02; 7,47$ )

#### 4.3 Závislost obsahu sušiny na pH

Při podrobnější interpretaci experimentů ukázaných v kapitole 3.2 bylo možné předpokládat, že suspenze Si a RNIP-10APS bude vykazovat značně nehomogenní charakter s různorodým rozložením hmotnosti nanoželeza a Si v sedimentující suspenzi. Podle teorie sedimentace se velké částice usazují mnohem rychleji než malé, u nanorozměrných částic je sedimentační rychlost v gravitačním poli většinou malá, prakticky neměřitelná. Bylo tedy možné předpokládat, že částice usazené na dně odměrného válce nebudou nanorozměrné, což by současně byla významná informace z hlediska transportovatelnosti nanoželeza horninovým prostředím. Čím jsou částice menší, tím je transport snadnější. Vzhledem k tomu, že v případě použití nanoželeza s velkým podílem částic, které nejsou nanorozměrné, by při sanačním zásahu mohlo dojít ke kolmataci vrtu, bylo provedeno měření závislosti obsahu sušiny v sedimentu na hodnotě pH. Na obr. 5 je znázorněna závislost obsahu sušiny na pH. Měření bylo provedeno pro čtyři různé hodnoty pH; 10,35; 9,97; 9,69 a 8,35. Z obr. 5 je zřejmé, že s rostoucím pH klesal obsah sušiny ve spodním sedimentu. Při pH 10,35 byl nejnižší obsah sušiny v odebraných vzorcích. Proto byla hodnota pH Si pro další experimenty zvolena 10,35.

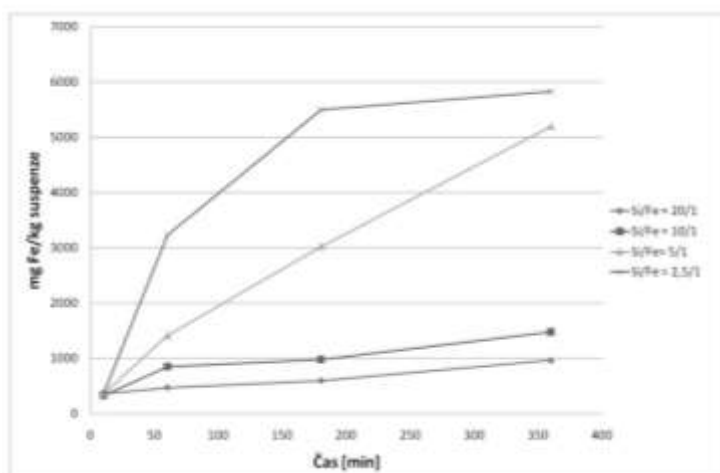


Obr. 5 Závislost obsahu sušiny na pH – odběr sedimentu po 1 hod

#### 4.4 Sedimentační experimenty v odměrných válcích 2l

Po nalezení hodnoty pH, při které Si vykazoval nejlepší stabilizační účinek, bylo provedeno měření sedimentačních křivek. Na obr. 6 jsou zobrazeny sedimentační křivky stabilizovaných suspenzí

o různém poměru Si/Fe (20/1, 10/1, 5/1, 2,5/1). Jedná se o závislost celkové koncentrace železa u dna na čase sedimentace.

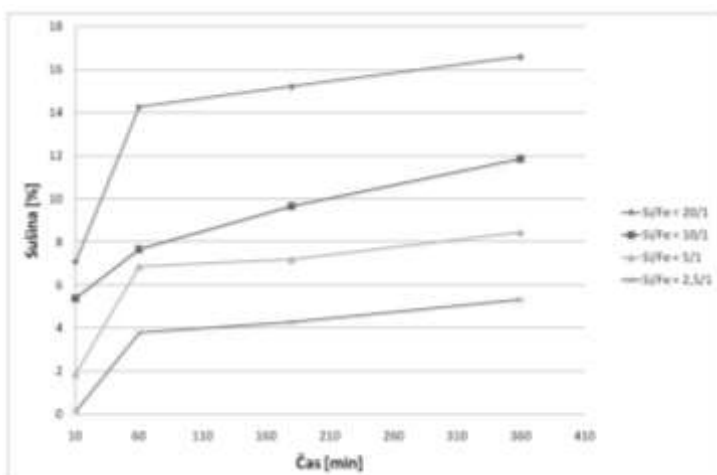


**Obr. 6** Sedimentační křivky pro jednotlivé poměry Si/Fe – závislost celkové koncentrace železa na čase u dna odměrného válce

Je zřejmé, že s klesajícím podílem Si klesala i stabilita suspenze nanoželeza TODA. Nejpomaleji se celková koncentrace železa směrem od hladiny ke dnu snižovala při poměru Si/Fe 20/1. Lze tedy říci, že čím vyšší podíl Si, tím částice železa sedimentují pomaleji.

#### 4.5 Měření závislosti obsahu sušiny na poměru Si/Fe

Během sedimentačních experimentů v 2l odměrných válcích byly získány informace pouze o vývoji celkové koncentrace železa v čase a výšce vodního sloupce, a nikoliv informace o chování systému Si – Fe. Jak již bylo prokázáno, určitý poměr Si a železa v průběhu času sedimentuje, přičemž lze předpokládat, že tento podíl není tvořen nanorozměrnými částicemi, což by mohlo při aplikaci nanoželeza do horninového prostředí způsobit kolmataci vrtu. Proto bylo provedeno měření závislosti obsahu sušiny na poměru Si/Fe. Na obr. 7 je znázorněna závislost obsahu sušiny na čase pro jednotlivé poměry Si/Fe.



**Obr. 7** Závislost obsahu sušiny na čase pro jednotlivé poměry Si/Fe

Je patrné, že se zvyšujícím se podílem Si roste i obsah sušiny stabilizované suspenze. Lze říci, že největší problémy při aplikaci do horninového prostředí by mohla způsobit stabilizovaná suspenze s poměrem Si/Fe 20/1. Při tomto poměru byl pevný podíl usazený na dně největší.

## 5 Závěr

Ze získaných výsledků je zřejmé, že úprava nanoželeza s pomocí Si před aplikací do horninového prostředí významně zlepšuje sedimentační charakteristiky finální suspenze. V rámci práce byly dále zjištěny následující dílčí závěry:

- křemík vykazoval nejlepší stabilizační efekt při pH 10,35,

- jako nejvhodnější poměr Si/Fe byl identifikován poměr 5/1 – při tomto poměru zůstalo i po 3 hod sedimentace, z hlediska aplikace nanoželeza do horninového prostředí, významné množství nanoželeza ve vzhledu. Zároveň na dně usazený pevný podíl, který by při aplikaci nanoželeza do horninového prostředí mohl způsobit kolmataci vrtu, nebyl příliš velký.

#### **Použitá literatura**

- [1] E. WEBER, 1996, Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 716-719
- [2] P. TRATNYEK, R. L. JOHNSON, *Nanotechnologies for environmental cleanup*, 2006, *Nanotoday*, 1 (2), 44–48
- [3] B. SCHRICK, B. W. HYDUTSKY, J. L. BLOUGH, T. E. MALLOUK, 2004, Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater, *Chem. Mater.*, 16(11), 2187–2193
- [4] L. BARTOVSKÁ, M. ŠÍŠKOVÁ, *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5th ed. Praha, VŠCHT Praha, 2005
- [5] A. TIRAFERRI, K. L. CHEN, R. SETHI, M. ELIMELECH, 2008, Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum, *Journal of Colloid and Interface Science*, 324 (1–2), 71–79
- [6] G. C. C. YANG, H. TU, CH. HUNG, 2007, Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment, *Separation and Purification Technology*, 58, 166–172