

INKAPSULÁCIA ŽELEZANOV-STABILITA TÝCHTO MATERIÁLOV AŽ PO DOBU ICH APLIKÁCIE

Martina Galovičová

1 Úvod

Voda tvorí približne dve tretiny zemského povrchu a je neodmysliteľnou súčasťou života na tejto planéte. K jednej z jej najdôležitejších vlastností patrí jej čistota, resp. kvalita. Na kvalitu vody je v dnešnej dobe braný čoraz väčší dôraz, o čom svedčia aj legislatívne opatrenia vydané Európskou úniou (EÚ). Zákony a smernice vydávané EÚ sa pravidelne upravujú a dopĺňajú o zistené a sledované látky, ktoré predstavujú potenciálne environmentálne riziko. Aj takýmto spôsobom sa snaží ľudstvo napredovať na ceste ku zachovaniu vody s vysokou čistotou a kvalitou.

Vývoj vedy, techniky a najmä technológií, ich napredovanie a implementácia do bežného života so sebou prinášajú aj ďalšie znečistenia a kontaminanty, ktoré sa pomaly stávajú bežnou súčasťou životného prostredia. Tieto kontaminanty sa dostávajú nielen do vodného prostredia rozličnými cestami a môžu mať nepriaznivé účinky na rôzne organizmy, či už rastlinného, živočíšneho druhu ale aj na ľudí. Medzi látky kontaminujúce vodné prostredie patria napríklad zbytky liečiv, drog, priemyselných chemikálií, hormónov, produktov osobnej starostlivosti, súhrnne označovaných ako mikropolutanty.

Keďže v súčasnosti počas konvenčného čistenia odpadových vôd na čistiarnach odpadových vôd nedochádza k dostatočnému odstráneniu a degradovaniu týchto mikropolutantov, dochádza k ich úniku do vodného prostredia. Aj keď sa spomínané látky nachádzajú vo vodnom prostredí v nízkych koncentráciách, o ich trvalom účinku na živé organizmy sa vedú nielen vo vedeckých kruhoch často búrlivé diskusie a rozsiahle štúdie.

K jedným z cieľov Európskej únie patrí zavedenie jednotnej a prísnej vodnej politiky vo všetkých krajinách, ktorá zabezpečí trvalo udržateľné využívanie vôd pre budúcnosť. Stratégia proti znečisťovaniu vôd vyplýva zo Smernice Európskeho parlamentu a Rady 2013/39/EÚ, ktorou sa menia (pokiaľ ide o prioritné látky v oblasti vodnej politiky) smernice Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES a 2008/105/ES [1]. V smernici je identifikovaných 45 prioritných látok, ktoré predstavujú vysoké riziko pre vodné prostredie nielen na Slovensku ale tak isto v Európskej únii.

Po zhromaždení všetkých údajov z monitorovania či už sledovaných látok podľa prvého návrhu zoznamu sledovaných látok ale i údajov sledovania ďalších potenciálne škodlivých a toxických látok pre životné prostredie Európska komisia vydala VYKONÁVACIE ROZHODNUTIE KOMISIE (EÚ) 2015/495 z 20. marca 2015, ktorým sa zavádza zoznam sledovaných látok na monitorovanie v oblasti vodnej politiky v celej únii podľa smernice Európskeho parlamentu a Rady 2008/105/ES [2]. V prílohe tohto rozhodnutia je uvedený zoznam sledovaných látok, do ktorého patria aj látky farmaceutického pôvodu, medzi ktorými sa nachádzajú aj mikropolutanty. Táto smernica bola implementovaná do slovenskej legislatívy cez Nariadenie Vlády č.167/2015Z.z. [3], ktorá zavádza monitoring a vypracovanie správ o výsledkoch. Z uvedených skutočností vyplýva, že látky farmaceutického pôvodu patriace do zoznamu sledovaných látok sa po zvážení všetkých možných aspektov tejto problematiky Európskou komisiou, môžu časom stať v rámci legislatívy látkami prioritnými.

Existuje viacero procesov, ktoré je možné použiť na odstránenie a degradovanie spomínaných mikropolutantov s vysokou účinnosťou. Častým problémom pri ich zavádzaní do reálnych prevádzok čistiarn odpadových vôd je ich finančná nákladnosť. Taktiež vysoká variabilita druhu a koncentrácií mikropolutantov vo vodách neľahčuje jednoznačné určenie procesu, ktorý by bol univerzálny pre

všetky zlúčeniny. Preto je potrebné naďalej vyvíjať a ale aj intenzifikovať možné spôsoby odstraňovania mikropolutantov, ktoré by pomohli s odpoveďami na tieto otázky.

Železany sa ponúkajú ako odpoveď, i keď ich výroba je stále veľmi nákladná. Ich oxidačné, ako aj koagulačné a dezinfekčné účinky sú výbornými vlastnosťami, ktorými by mal hľadaný proces disponovať. Pri ich aplikácií dochádza ku rozpadu na produkty, ktoré nie sú nebezpečné pre životné prostredie a ľahko sa odstraňujú. Železany je potrebné správne skladovať, keďže na vzduchu veľmi ľahko oxidujú a degradujú. Preto sa hľadajú spôsoby ako zamedziť prístupu vzduchu resp. vzdušnej vlhkosti k nim až po dobu ich aplikácie. Kapsulácia železanov je sľubným spôsobom, ktorý by mohol udržať stabilitu železanov až po dobu ich použitia.

1 Mikropolutanty

1.1 Mikropolutanty vo vodnom prostredí

Počas predošlých desaťročí došlo ku zvýšeniu výskytu mikropolutantov vo vodnom prostredí, čo môže predstavovať vážny environmentálny problém kvôli ich akumulácii v životnom prostredí. Tieto látky pozostávajú z rozsiahlych súborov antropogénnych, ako aj prírodných látok. Sú to najmä lieky, výrobky osobnej starostlivosti, steroidné hormóny, priemyselné chemikálie, pesticídy a mnohé ďalšie vznikajúce zlúčeniny, ktoré sú ťažko odbúrateľné počas konvenčného čistenia odpadových vôd a teda sú vypúšťané ďalej do vodného prostredia. Mikropolutanty sú bežne prítomné vo vodách v stopových koncentráciách v rozmedzí od niekoľkých ng.l^{-1} až do niekoľkých $\mu\text{g.l}^{-1}$. Tieto látky ostávajú aktívne aj v nízkych koncentráciách a tak majú negatívny vplyv na ekosystém. Rýchle a spoľahlivé stanovenie týchto látok napríklad na reálnych čistiarňach odpadových vôd je problematické práve kvôli ich nízkym koncentráciám [4],[5].

Ekologický dopad z hľadiska dlhodobého vystavovania sa nízkym koncentráciám mikropolutantov zatiaľ nie je úplne popísaný, keďže sú v tejto problematike potrebné dlhodobé výskumy. Taktiež je potrebné navrhnuť a skúmať modely, ktoré by čo najlepšie približovali dopad mikropolutantov na životné prostredie. Preto efektívne monitorovanie a najmä odstraňovanie týchto látok hrá kľúčovú úlohu pri zlepšení kvality vody v obeh. V súčasnosti sa stav mikropolutantov monitoruje v rôznych typoch vôd a to v odpadových vodách, povrchových vodách, podzemných vodách a pitných vodách. [5].

1.2 Spôsoby odstraňovania mikropolutantov z odpadových vôd

1.2.1 ČOV

ČOV sú považované za hlavné jednotky odstraňovania a degradácie polutantov z vôd. Čistiarne vôd využívajú primárne, sekundárne a prípadne terciálne procesy úpravy vody. Primárne procesy odstraňujú suspenzné tuhé látky, ktoré vstupujú na ČOV a sú pomerne neúčinné v odstraňovaní väčšiny mikropolutantov. Mikropolutanty sú odstraňované najmä sorpciou na primárnom kale, distribúciou týchto zlúčenín na organickú (lipofilnú) vrstvu, čo je prevládajúci spôsob sorpcie [5][6].

1.2.2 Odstraňovanie mikropolutantov fyzikálnou adsorpciou

Adsorpcia je najbežnejší fyzikálny proces, ktorý sa používa na odstránenie stôp organického znečistenia a je hlavným procesom na odstránenie mikropolutantov z prostredia. Na zvýšenie adsorpčnej kapacity boli skúmané a vyvíjané rôzne adsorbenty mikropolutantov z vodného prostredia. No tento spôsob odstránenia nedegraduje mikropolutanty iba ich zachytáva. Príkladom tohto adsorbentov, ktoré sa využívajú sú napríklad aktívne uhlie, uhlíkové nanotrúbice alebo grafén a grafénový oxid [6],[7].

1.2.3 Odstraňovanie mikropolutatnov Fentonovou reakciou

Fentonová reakcia je najbežnejšie používaný pokročilý oxidačný proces. Princípom fentonovej reakcie je vytváranie OH radikálov (jedny z najsilnejších oxidačných činidiel). Vzniknuté OH radikály majú malú selektivitu a sú schopné oxidovať široké spektrum zlúčenín [8].

1.2.4 Odstraňovanie mikropolutatnov ozonizáciou

Ozonizácia je najviac rozšírená oxidačná metóda v procese odstraňovania mikropolutantov. Je závislá od silnej neselektívnej oxidačnej aktivity hydroxylových radikálov. Miera ozonizácie sa znižuje pohlcovaním radikálov v systéme. Ozonizácia dokáže odstrániť väčšinu mikropolutantov s účinnosťou odstraňovania dosahujúcu 90% [6].

1.2.5 Odstraňovanie mikropolutantov použitím UV žiarenia

V prírode je bežný jav, že niektoré zlúčeniny podliehajú rozkladu pôsobením slnečného žiarenia. Najbežnejšie používaná vlnová dĺžka je v oblasti 200-400 nm, teda oblasť ultrafialového spektra. Štruktúra molekuly určuje či je zlúčenina schopná absorbovať daný typ žiarenia a dosiahnúť excitovaný stav a tým aj degradáciu. Ak zlúčenina nie je degradovateľná priamo fotolýzou, môže byť nepriamo degradovaná tvorbou radikálov [9].

1.2.6 Odstraňovanie mikropolutantov ionizujúcim žiarením

Ionizujúce žiarenie efektívne odstraňuje mikropolutanty z vodných roztokov. V mnohých prípadoch došlo k úplnému odstráneniu týchto látok. Na úplnú mineralizáciu spomínaných látok sú však potrebné vysoké dávky ionizujúceho žiarenia, čo zvyšuje náklady čistenia. Táto metóda je teda častokrát kombinovaná s inými technikami (použitie peroxidu vodíka alebo ozónu pred nasledovným biologickým čistením), aby sa zvýšila účinnosť čistenia a znížila celková cena [10].

1.2.7 Odstraňovanie mikropolutantov aplikáciou železanov

Jedným z efektívnych spôsobov ako odstraňovať mikropolutanty z vôd je aplikácia železanov, na ktorých spôsoby udržania stability až po dobu ich aplikácie je zameraná aj táto práca. Vďaka ich silnému oxidačnému potenciálu ľahko degradujú mikropolutanty vo vodách. Taktiež majú schopnosť dezinfekcie a koagulácie, teda uľahčujú čistenie odpadových vôd, čím prispievajú k ich veľkému potenciálu využitia v budúcnosti [11].

1.2.8 Odstraňovanie mikropolutantov kombináciou chemických a biologických metód

Odstraňovanie mikropolutantov jednou metódou je teda veľmi časovo, energeticky a finančne náročné. Kombináciou chemických a biologických metód sa dá týmto problémom predísť. Vo všeobecnosti sa chemické procesy používajú v predodstraňovacích procesoch, kde vieme odolné mikropolutanty premeniť na biodegradovateľné medziprodukty. Následne biologické procesy tieto intermediáty zdegradujú úplne [6].

Tabuľka 1: Príklady účinnosti odstránenia niektorých mikropolutantov danými spôsobmi odstránenia

Spôsob odstránenia	Zlúčenina	Účinnosť odstránenia [%]	Zdroj
Aktívne uhlie	diklofenak	> 90 (granulované, práškové aktívne uhlie)	[5]
	17-Alpha-ethinylestradiol	> 43 (granulované aktívne uhlie)	[5]
Grafén	diklofenak	97	[5]
Fentonova reakcia	diklofenak	>85	[5]
	Erytromycín	41	[5]

Ozonizácia	diklofenak	>95	[5]
	Erytromycín	>70	[5]
Uv žiarenie	diklofenak	100	[5]
	Erytromycín	>60	[5]
Ionizujúce žiarenie	diklofenak	100	[10]
Železany	diklofenak	>99,3	[12]
	17-Alpha-ethinylestradiol	>99	[12]

2 Charakteristika použitých materiálov

2.1 Železany

Železo sa za bežných podmienok v prostredí vyskytuje najmä v oxidačnom stupni (III) a (IV). Soli vyšších oxidačných stupňov (IV až VIII) je však možné vysyntetizovať.

Železany (IV) vo vodných roztokoch dávajú charakteristické červeno fialové sfarbenie [13]. Ión FeO_4^{2-} má tetraédrickú štruktúru podobnú geometrii v tuhom stave s kovalentnými Fe-O väzbami.

2.1.1 Oxidačný potenciál železanov

Železany sú veľmi silné oxidačné činidlo. Pri kyslých podmienkach je ich redoxný potenciál v oxidačnom stave (IV) väčší ako oxidačný potenciál ozónu. V Tabuľke 2 môžeme vidieť, že redoxný potenciál železanov je najsilnejší zo všetkých oxidačných a dezinfekčných činidiel, ktoré sú používané na úpravu odpadových vôd. Počas oxidácie a dezinfekcie sa železanové ióny Fe^{6+} redukujú na ióny železité Fe^{3+} , ktoré sa zároveň vo forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vyzrážajú ako koagulant.

Tabuľka 2: Redoxné potenciály oxidantov/ dezinfekčných činidiel používaných pri čistení odpadových vôd

Oxidant/dezinfekčné činidlo	Reakcia	E° [V]
Chlór	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,841
Chlornan	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Oxid chloričitý	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
Chloristan	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,389
Ozón	$\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Peroxid vodíka	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
Rozpustený kyslík	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Manganistan	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
Železany	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20

2.1.2 Koagulačný a dezinfekčný potenciál železanov

Koagulácia a dezinfekcia sú dôležité procesy pri odstraňovaní nečistôt z vôd. Pri koagulácii dochádza k destabilizácii koloidných nečistôt, pričom sa malé častice nečistôt menia na veľké agregáty a veľké organické materiály sa adsorbujú na zrazeniny, ktoré sa potom môžu odstrániť sedimentáciou

a filtráciou. Dezinfekcia pri čistení vody spočíva v ničení potenciálnych škodlivých organizmov (baktérie, vírusy) a odstraňovaní prekursorov pachov. V súčasnosti je na trhu dostupná široká škála koagulantov a dezinfekčných činidiel na úpravu vody. Najbežnejšie používané koagulanty sú napríklad síran železnatý, síran hlinitý alebo chlorid železitý. Z dezinfekčných činidiel sú to chlór, chlórnan sodný, oxid chlórčitý a ozón. So zvyšujúcim sa znečistením vody a stúpajúcimi štandardmi pitnej vody stúpajú aj nároky na čistenie odpadovej vody. Tým sa zvyšujú aj nároky na efektívnosť spracovania odpadových látok a dosiahnutie vyššej kvality spracovanej vody. Takéto činidlá na úpravu by mali byť schopné dezinfikcie, čiastočnej degradácie a oxidácie organických a anorganických nečistôt, ako aj odstránenia koloidných alebo dispergovaných časticových materiálov a ťažkých kovov. Medzi chemické činidlo, ktoré spĺňa všetky uvedené kritériá patria aj železany [14].

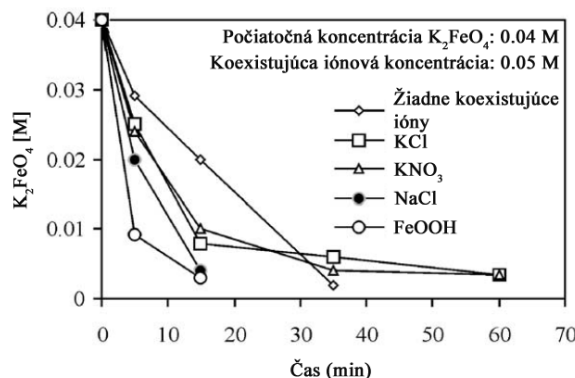
2.1.3 Stabilita železanov

Pri rozpúšťaní solí železanov vo vode sa vyvíja kyslík a vyzráža sa hydroxid železitý. Toto spôsobuje značnú nestálosť zlúčením železanov:



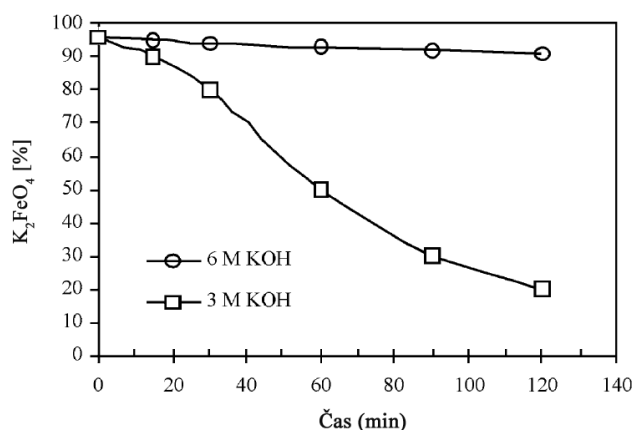
Rýchlosť rozkladu železanov závisí od ich počiatočnej koncentrácie, koexistujúcich iónov, pH a teploty roztoku. Aby došlo k efektívnemu čisteniu odpadových vôd pomocou železanov, je potrebné dostatočne porozumieť vplyvu týchto faktorov.

Zistilo sa, že zriedené roztoky železanov sú viac stabilné ako koncentrované. Pri roztoku s počiatočnou koncentráciou železanových iónov menej ako 0,025M sa ich koncentrácia zníži na 89% po dobe 60 min. Avšak, pri počiatočnej koncentrácii väčšej ako 0,03M boli takmer všetky železanové ióny zdegradované po rovnakom uplynulom čase [15]. 0,5M roztok K_2FeO_4 obsahujúci KCl, KNO_3 , NaCl a FeOOH bol použitý na skúmanie efektu koexistujúcich iónov na stabilitu železanov pri stálej teplote 25°C. Z Obrázku 1 vidieť, že železanové ióny sa rozložili rýchlejšie v počiatočnej fáze a boli relatívne stálejšie pri nízkych koncentráciách KCl a KNO_3 prítomných v roztoku [12].



Obrázok 1 : Vplyv koexistujúcich iónov na stabilitu železanov [12]

Stabilita iónov železanov sa zvyšuje s narastajúcimi hodnotami pH. Počas doby testovania (2h) sa koncentrácia K_2FeO_4 jemne znížila ak boli v roztoku 6M KOH. Pri použití 3M KOH sa ich koncentrácia znížila oveľa rýchlejšie, čo môžeme sledovať na Obrázku 2. Železanový roztok pripravený s tlmivým roztokom pri pH 8 bol viac stabilný ako pri pH 7 [15].



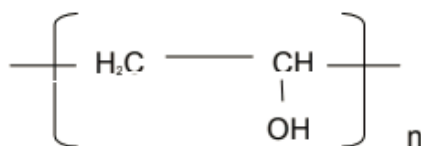
Obrázok 2: Vplyv rôznych koncentrácií na stabilitu železanov [12]

Jedným z faktorov ovplyvňujúcich stabilitu železanov je aj teplota. Dlhotrvejúca stabilita bola pozorovaná pri nízkej teplote roztoku železanov (0,5°C). Pre roztok K_2FeO_4 s počiatočnou koncentráciou 0,01M sa koncentrácia znížila o 10% pri konštantnej teplote 25°C a takmer nezmenená zostala pri konštantnej teplote 0,5°C počas doby 2h [12].

2.2 PVA

Vzhľadom na ciele tejto bakalárskej práce a kompletizáciu poznatkov o mikropolutantoch vo vodnom prostredí a ich možných spôsoboch odstraňovania z vôd sa časť tejto bakalárskej práce venuje možnosti kapsulácie železanov do PVA materiálu. Preto bude táto kapitola venovaná polyvinylalkoholu z hľadiska približenia vedeckých poznatkov o tomto materiáli.

Polyvinylalkohol (PVA) je široko používaný syntetický polymér, ktorý je rozpustný vo vode. Jeho vzorec je $[CH_2CH(OH)]_n$ a jeho štruktúru môžeme vidieť na Obrázku 3. Rozpustnosť PVA závisí hlavne od počtu zostávajúcich acetátových skupín po hydrolyze. Acetátové skupiny, ktoré zostanú v reťazci prítomné po hydrolyze nazývame ako stupeň hydrolyzy. PVA je úplne rozpustný vo vode už od 5% stupňa hydrolyzy. Je odolný voči organickým kyselinám (napr. benzén, alkoholy), v ktorých je nerozpustný. Pri styku s anorganickými kyselinami nastáva jeho rozrušenie [16].



Obrázok 3: Štruktúrny vzorec PVA [17]

Výroba PVA

Primárny materiál používaný pri výrobe PVA je monomér vinylacetátu rozpustený v metanole. Tento monomér je ďalej katalyzovaný a hydrolyzovaný vo vodnom roztoku hydroxidu sodného. Proces hydrolyzy má za výsledok čiastočné nahradenie esterovej skupiny vo vinylacetáte hydroxylovými skupinami. Vyzrážaný produkt je ďalej premývaný a vysušený. Čas, v ktorom sa proces zastaví určuje stupeň hydrolyzy [18].

Využitie PVA

PVA je v dnešnej dobe širokovyužívaný materiál. Tým, že sa ako materiál dokáže úplne zdegradovať v prírode sa využíva napríklad ako náhrada plastových produktov. Produkty PVA môžu slúžiť ako nákupné tašky, obliečky, špongie, hygienické potreby, balenia potravinárskych produktov alebo aj ako kapsule niektorých liekov a výživových doplnkov [18].

Toxicita PVA

Bezpečnosť PVA je podložená veľkým množstvom štúdií. PVA sa pri orálnom požití vstrebáva minimálne a má veľmi malú mieru akútnej toxicity. Pri 90-dňovom teste jeho orálneho podania potkanom sa nezaznamenali žiadne známky toxicity. Najvyššia denná dávka bola určená ako 5000 mg/kg bw/deň. Výsledkom in vivo aj in vitro testov skúmaných na prokaryotických aj cicavčích jedincoch sa nepreukázala geotoxicita ani mutagenita. Za bežných podmienok nedochádza ku prekročeniu limitu dennej dávky u ľudí a teda môžeme PVA hodnotiť ako bezpečnú látku [19].

Akumulácia PVA v životnom prostredí

PVA sa v životnom prostredí neakumuluje. Za degradáciu v prírode je zodpovedná baktéria *Pseudomonas genus*, ktorá najprv enzýmom dehydrogenázou zdegraduje PVA na polyvinyl ketón, ktorý sa následne rozštiepi enzýmom hydrolázou. Tým sa rozpadne látka na produkty, ktoré sú bežne prítomné v životnom prostredí [20].

3 Experiment

3.1 Materiály použité na kapsuláciu železanov

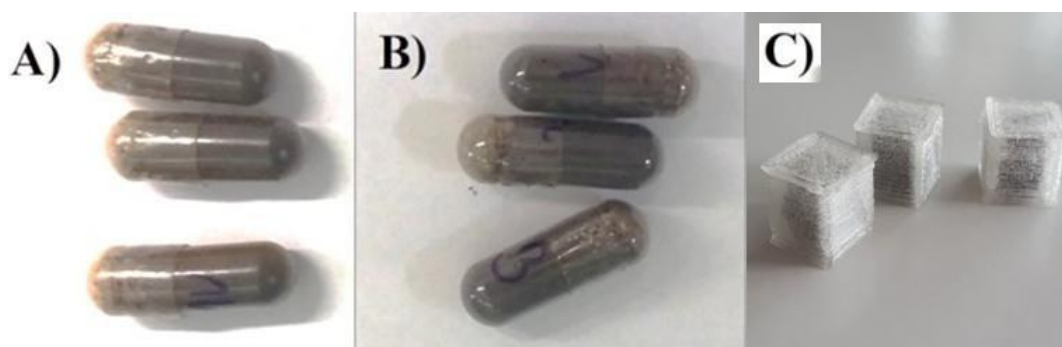
Pri experimentoch stability kapsulovaných železanov v rôznych obaloch boli testované 3 rôzne materiály:

- **komerčné kapsule typu 00 (materiál: hydroxypropylmetyl celulóza)**
(dĺžka 23,5 mm; priemer 8,5 mm; objem 0,95 cm³)(Obrázok 4 a))

- **komerčné (výrobca: Noventis s.r.o)**

vodou rozpustné kapsule typu 00 (materiál: želatína; farba: transparentná)
(dĺžka 23,5 mm; priemer 8,5 mm; objem 0,84 – 0,93 cm³) (Obrázok 4 b))

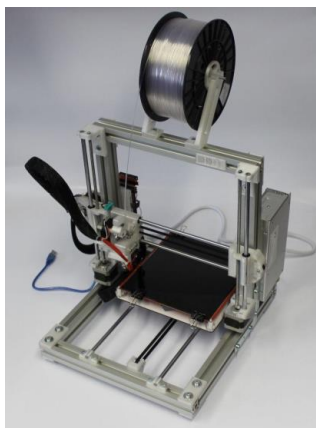
- **kapsule vyrábané 3D tlačou našich laboratóriách (materiál:PVA (polyvinylalkohol))**
komerčne dostupný, vo vode rozpustný materiál PVA (filament resp. tlačová struna (priemer 1,75mm) pre 3D tlač dodávaná firmou zaoberajúcou sa 3D tlačou)
(dĺžka 9,0 mm; šírka 9,0 mm; výška 9,0 mm; hrúbka steny 1,2 mm; objem 0,30 – 0,38cm³) (Obrázok 4 c))



Obrázok 4: : Železany kapsulované v rôznych materiáloch: A)kapsule typu 00 z hydroxypropylmetylu B)kapsule typu 00 zo želatíny C)3D tlačou vyrobené kapsule z PVA

3.2 Príprava PVA kapsúl

PVA kapsule boli vyrobené na 3D tlačiarne typu: model Rebel 2 (Obrázok 5). Teplota tlače bola 220°C, teplota stolčeka 60°C, priemer trysky 1,75 mm, rýchlosť tlače bola 40 mm.s-1, priemer struny po vytečení z extrudéra tlačiarne bol 350±50 μm.



Obrázok 5: 3D tlačiareň modelu Rebel 2

3.3 Kapsulácia železanov

Kapsule z uvedených 3 typov materiálov boli plnené pomocou dávkovača železanmi a následne boli v prípade hydroxypropylmetyl celulózy a želatíny manuálne uzavreté. Kapsule vyrobené na 3D tlačiarňi boli po nadávkovaní uzavreté tepelne – nahriatím vršku kapsule a následným pritlačením na vrchné hrany kapsule. Obsah železanov v jednotlivých kapsulách bol najviac 4/5 objemu kapsuly.

3.4 Stabilita kapsulovaných železanov

Stabilita pripravených kapsulovaných železanov skladovaných v petriho miske pri teplote 25°C bola sledovaná a skúmaná počas 30 dní. V stanovených časových intervaloch boli kapsule otvorené a vzorky železanov boli kvantitatívne vybrané a okamžite rozpustené v 10 M NaOH. Rozpustené vzorky boli ďalej filtrované cez 0,45 μm PTFE striekačkový filter a bolo v nich stanovené množstvo železanov pomocou UV-VIS Spektrofotometra pri vlnovej dĺžke $\lambda=510$ nm. Experiment bol vykonaný v troch paralelne pripravených vzorkách kapsulovaných železanov pre každý druh obalového materiálu. Za referenčný stav porovnania rozkladu resp. stability kapsulovaných železanov bola zvolená vzorka nekapsulovaných železanov.

Stabilita kapsulovaných a nekapsulovaných železanov sa vypočítala podľa nasledovného vzorca:

$$\text{stabilita (\%)} = \frac{w_t}{w_0} * 100$$

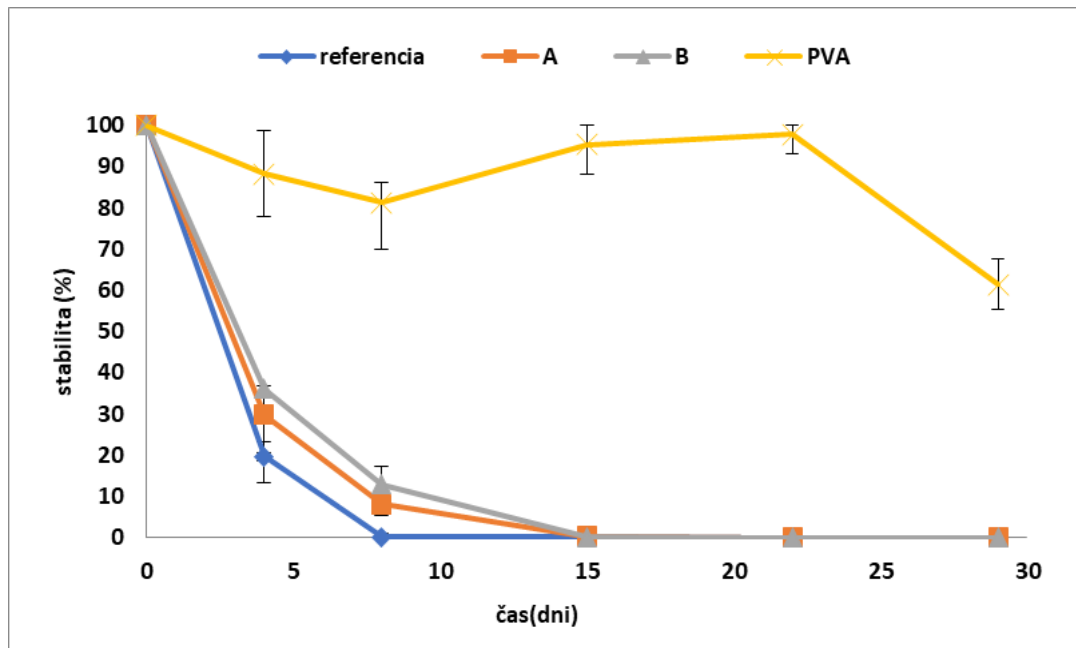
kde w_t je množstvo železanov v čase odobratia vzorky a w_0 je počiatočné množstvo železanov na začiatku experimentu. Následne boli vypočítané aj štandardné odchýlky jednotlivých paralelných meraní v čase pre každý druh obalového materiálu.

4 Záver

4.1 Stabilita kapsulovaných železanov

Stabilita nami pripravených kapsulovaných železanov bola sledovaná počas 30 dní. Ako je možné na Grafe 1 pozorovať, stabilita železanov kapsulovaných v komerčne dostupných kapsliach z hydroxypropylmetyl celulózy a želatíny klesla (tak isto referenčnej vzorky železanov) pod 40% už po prvých 4 dňoch experimentu. Zatiaľ čo referenčná vzorka nekapsulovaných železanov podľahla degradácii už v 8. deň, železany kapsulované v komerčne dostupných kapsliach mali úroveň čistoty cca 10%. Táto hodnota klesla na 0 v cca 15.deň. Na druhú stranu železany obsiahnuté v nami na 3D tlačiarňi vyrobených PVA kapsulách si počas prvých 23 dní udržali čistotu cca 90% a táto hodnota klesla v priebehu ďalších 6 dní len o 30%.

Graf 1: Závislosť stability kapsulovaných a nekapsulovaných železanov od času



Relatívne vysoká hodnota čistoty železanov (~60%, 30deň) v nami vyrobených PVA kapsulách súvisí so vzájomnou inertnosťou PVA materiálu a železanov a ďalej s vlastnosťami PVA materiálu, ktorý železany chráni pred vplyvom okolitých podmienok (najmä vlhkosťou). Železany kapsulované v tomto materiále podliehajú degradácii nižšou rýchlosťou ako železany kapsulované v komerčne dostupných kapsliach či nekapsulované železany. Komerčne dostupné kapsule z hydroxypropylmetyl celulózy a želatíny pravdepodobne nezabraňujú prístupu vzdušnej vlhkosti a taktiež môže dochádzať k interakcii týchto materiálov so železanmi.

Metódami kapsulácie železanov a ich stabilitou sa zaoberá veľmi málo vedeckých štúdií. V rámci rešerše tejto bakalárskej práce boli nájdené iba 2 dostupné publikácie zaoberajúce sa touto problematikou. V publikovanej štúdii Yuana z roku 2008 kapsulovali železany do parafínu v rôznych hmotnostných pomeroch a stabilita takto upravených železanov neklesla pod 90% ani po 30 dňoch [21].

V práci Wanga a jeho kolektívu z roku 2009 sa zaoberali kapsuláciou železanov metódou fázovej separácie v organickom rozpúšťadle. Materiál stien pozostával zo zmesi parafínu a etylcelulózy rozpustených v cyklohexáne. Následne boli do tejto zmesi zavedené železany v rozdielnych hmotnostných pomeroch. Ďalším krokom bola úprava ultrazvukom a refluxáciou. Po ochladení bol hotový produkt premývaný, vysušený a uskladnený vo vákuovom desikátore. Takto kapsulovaným železanom počas doby 30 dní stabilita neklesla pod 84% [22].

Napriek vynikajúcim výsledkom však parafín nie je rozpustný vo vode preto sa takto kapsulovaný železan len ťažko využije v oblasti čistenia odpadových vôd. Nami vyrobené PVA kapsule sú vo vode rozpustné, čo umožňuje ich využitie v procesoch čistenia odpadových vôd ale tak isto môžu nájsť uplatnenie v širšom zábere procesov riešenia environmentálnych zátŕaží – napr. pri ich aplikácii in situ.

5 Zdroje

- [1] S. Eur, P. Parlamentu, and S. Eur, "Smernica Európskeho Parlamentu a Rady 2013/39/EÚ z 12. augusta 2013, ktorou sa menia smernice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokiaľ ide o prioritné látky v oblasti vodnej politiky," *Úradný vestník Európskej únie*, vol. L226, pp. 12–13, 2013.
- [2] 2015/1513 SMERNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (EU), "(Text s významom pro EHP)," vol. 2013, no. 3, pp. 1–29, 2015.
- [3] N. Vl and D. Y. Slovenskej, "č. 167/2015," vol. 167, no. 10, pp. 1–9, 2018.

- [4] Y. Luo *et al.*, “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 473–474, pp. 619–641, 2014.
- [5] G. A. Mills, B. Vrana, I. Allan, D. A. Alvarez, J. N. Huckins, and R. Greenwood, “Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, no. 4, pp. 1153–1157, 2007.
- [6] J. Wang and S. Wang, “Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 620–640, 2016.
- [7] C. Jung, A. Son, N. Her, K. D. Zoh, J. Cho, and Y. Yoon, “Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, pp. 1–11, 2015.
- [8] T. Mackulák, M. Mosný, R. Grabic, O. Golovko, O. Koba, and L. Birošová, “Fenton-like reaction: A possible way to efficiently remove illicit drugs and pharmaceuticals from wastewater,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 39, no. 2, pp. 483–488, 2015.
- [9] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1268–1287, 2013.
- [10] J. Wang and L. Chu, “Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: An overview,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 125, pp. 56–64, 2016.
- [11] B. Yang, G. G. Ying, J. L. Zhao, S. Liu, L. J. Zhou, and F. Chen, “Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents,” *Water Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 2194–2204, 2012.
- [12] J. Q. Jiang and B. Lloyd, “Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 1397–1408, 2002.
- [13] J. Jiang and B. Lloyd, “Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 1397–1408, 2002.
- [14] V. K. Sharma, “Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 4, pp. 1051–1073, 2011.
- [15] A. Talaiekhosani, M. R. Talaei, and S. Rezaia, “An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 1828–1842, 2017.
- [16] Z. Gerykov, “Ae robní rozklad PVA po oxidaci Fentonovou reakcí,” 2010.
- [17] S. Honsov, “Anaerobní rozklad PVA a jeho směsí s vybranými polysacharidy,” 2006.
- [18] Efsa, “Opinion of the Scientific Panel on Food Additives , Flavourings , Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to the use of polyvinyl alcohol as a coating agent for food supplements Question number EFSA-Q-20,” *EFSA J.*, pp. 1–15, 2005.
- [19] C. . C. DeMerlis and D. . R. Schoneker, “Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA).,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 41, no. 3, pp. 319–26, 2003.
- [20] J. P. Eubeler, M. Bernhard, and T. P. Knepper, “Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 84–100, 2010.
- [21] B. L. Yuan, M. R. Ye, and H. C. Lan, “Preparation and properties of encapsulated potassium ferrate for oxidative remediation of trichloroethylene contaminated groundwater,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 985, pp. 378–388, 2008.
- [22] H. L. Wang, S. Q. Liu, and X. Y. Zhang, “Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate(VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater treatment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 448–453, 2009.