

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
Fakulta bezpečnostního inženýrství

Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, z.s.

Česká asociace hasičských důstojníků, z.s.

Recenzovaný

SBORNÍK ABSTRAKTŮ

XXXIII. ročník mezinárodní konference

POŽÁRNÍ OCHRANA 2024

pod záštitou

primátora Statutárního města Ostravy

Mgr. Jana Dohnala

a

rektora VŠB-TUO

prof. RNDr. Václava Snášela, CSc.

a

generálního ředitele Hasičského záchranného sboru ČR

genpor. Ing. Vladimíra Vlčka, Ph.D., MBA

a

Českého národního výboru CTIF



4. - 5. září 2024

Ostrava

Vliv organických polutantů v odpadních vodách na výsledky termické analýzy C-sorbentů na bázi grafenu

Ing. Petra Bursiková, Ph.D.³

doc. Ing. et Ing. Karel Klouda, CSc., Ph.D., MBA^{1,2}

Ing. Petra Roupcová, Ph.D.²

Mgr. Kateřina Bártlová¹

¹Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v. v. i.

Jeruzalémská 1283/9, 110 00 Nové Město

²VŠB-TUO, Fakulta bezpečnostního inženýrství

Lumírova 630/12, 700 30 Ostrava - Výškovice

³MV-GR HZS ČR, Technický ústav požární ochrany

Písková 42, 143 01 Praha 4 - Modřany

klouda@vubp.cz, petra.bursikova@hzscr.cz

Klíčová slova

C-sorbenty, odpadní vody, organické polutanty, hmotnostní spektrometrie, TGA, DSC.

Úvod

Analýzy byly provedeny v návaznosti na řešení projektu „Inovativní sorbenty na bázi uhlíku jako účinný způsob dočišťování odpadních vod“.



Obr. 1 Grafické vyjádření možných způsobů sorpce

Sorbenty grafen oxid (GO), jeho redukovaná forma (rGO) a tzv. dřevá forma (HGO) byly připraveny z grafitu jeho oxidací po interkalaci kyselinou sírovou, a to manganistanem draselným a dusičnanem sodným. Takto připravený GO byl redukován pomocí kyseliny askorbové, HGO, byl připraven hydrotermálním působením na vodnou suspenzi GO 30 % H_2O_2 při teplotě 80 °C. Připravené sorbenty byly umístěny v průtočných kolonách linky, kterými protékaly odpadní vody po vyčištění v ČOV (Ostrava, Příbram) klasickými technikami, a to ze dvou odlišných

zdrojů. Cílem jejich aplikace bylo sorpcí odstranit organické polutanty, zbytky farmaceutických produktů, jejich metabolitů, drog apod. Z teoretických předpokladů se jedná o různé typy sorpcí, a to v závislosti na fyzikálně-chemickém typu polutantů funkční skupiny sorbentů, které jsou v určitém zastoupení - OH, C=O, COC, COOH sp^2 uhlíkaté struktury.

Průběh spekter TGA a DSC analýzy dle sorbentů a odpadních vod

Při termické analýze předpokládáme oxidační rozklad na sorbované látky a části sorbentů spojených s exoeffektem a štěpení struktury sorbentů do termicky stabilní formy.

Základní tvary křivek GO a HGO před jejich aplikací jsou dva exoeffekty a u rGO jeden exoeffekt. U sorbentu GO a HGO je druhý exoeffekt (při vyšší teplotě) štěpen ostravskou vodou na 3 píky, které jsou intenzivnější u sorbentu HGO. Maxima píky mají rozptyl cca 20 °C viz tab. 1. Sorbent u rGO má jeden nedělený exoeffekt. Vliv vody se projevil v hodnotě maxima, který byl nižší v případě ostravské vody. Teploty píků ve vztahu na sorbent a typ vody, hmotnostní úbytek, ΔH exoeffektů udává tab. 1.

Tab. 1 Přehled fyzikálně-chemických parametrů ze spekter termické analýzy

Voda	Sorbent	I EXOEFEKT		II EXOEFEKT	
		Teplota píku C/ ΔH mW/mg	Hmotnostní úbytek %	Teplota píku C/ ΔH mW/mg	Hmotnostní úbytek %
Ostrava	GO	225	10,56	511; 531; 550	16,01
		5,094		11,91	
Příbram	GO	235,8	8,61	561,5	17,70
		3,998		14,3	
Ostrava	HGO	218,6	6,95	454; 472; 496 ^{a)}	17,21
		2,505		9,127	
Příbram	HGO	224,3	6,51	476,9	14,07
		2,237		15,13 ^{a)}	
Ostrava	rGO	-	-	627,1	24,89
				10,63 ^{a)}	
Příbram	rGO	-	-	651,8	34,5
				13,5 ^{a)}	

Pozn.: Dle dřívějších publikací max píky rGO 687 °C, HGO 587 °C.

Porovnáme-li hodnoty hmotnosti zbytku ze spekter po termické oxidaci nad 710 °C, jež jsou GO (zbytek u Ostravy 69,94 %; u Příbrami 71,84 %) HGO (zbytek u Ostravy 72,50 %; Příbram 78,72 %), rGO (zbytek u Ostravy 73,08 %, u Příbrami 65,30 %) vyplývá, že pro sorbent GO se nejvíce nasorbuje z ostravské vody, totéž platí i pro sorbent HGO. Obrácená situace je u sorbentu rGO, kde převažují nasorbované polutanty z příbramské vody.

Chemická analýza polutantů v odpadních vodách

Hmotnostní analýzou jsme stanovili složení testovaných odpadních vod a určili jsme nejvýznamnější polutanty u kterých došlo k záchytu při kontaktu s konkrétním sorbentem, a to v rozdělení na vodu z Ostravy a Příbrami.

Seznam polutantů zachycených sorbentech z ČOV Příbram

GO: alfuzosin, amisulprid, atorvastatin, azithromycin, clarithromycin, felodipine, trimethoprim, verapamil, fexofenadine, bisoprolol

rGO: alfuzosin, atorvastatin, azithromycin, bisoprolol, candesartan, clarythromycin, erythromycin, sulfapyridine, telmisartan, verapamil

HGO: alfuzosin, clarithromycin, candesartan, erythromycin, fluconazole sotalol, telmisartan, theophylline, valsartan, verapamil

Seznam polutantů zachycených sorbentech z ČOV Ostrava

GO: alfuzosin, azithromycin, clarithromycin, desloratadine, erythromycin, propranolol, telmisartan, verapamil, bisoprolol, ibersatan

rGO: alfuzosin, amisulprid, atorvastatin, azithromycin, clarithromycin, propranolol, telmisartan, verapamil, trimethoprim, sulfapyridine

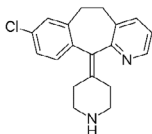
HGO: alfuzosin, azithromycin, atenolol, clarithromycin, desloratadine, erythromycin, metoprolol, telmisartan, verapamil, bisoprolol

Porovnáním těchto sorbentů je vidět, že složení polutantů ve vodách se liší a rovněž i tak sorpční schopnosti sorbentů. Ze seznamu jsme určili polutanty pro sorbent GO a HGO, které byly identifikovány v ostravské vodě a nebyly obsaženy v příbramské vodě. Teoreticky to mohly být látky, které svoji aktivní sorpci na sorbentech GO a HGO způsobily následně štěpení exoefektu při prováděné TGA a DSC analýze.

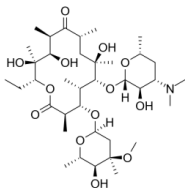
Porovnáním jejich chemických struktur a jejich funkčních skupin lze dovodit, že toto umožňuje využít v různých poměrech všech výše citovaných mechanismů sorpce na testovaných C-sorbentech a tím způsobí vysokou odolnost vůči zahřívání použitého sorbentu, tj. desorpce látky spojená s částečnou oxidací sorbentu, viz tab. 1.

Chemická struktura a aktivních funkčních skupin u látek [1] - polutantů hrajících rozhodující roli při sorpci na GO v ostravské vodě:

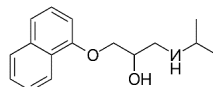
DES Loratadine



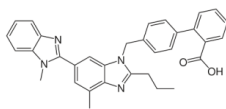
ERYTHROMYCIN



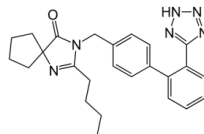
PROPRANOLOLOL



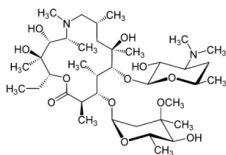
TELMISARTAN



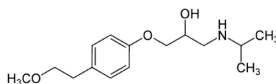
IRBESARTAN



AZITHROMYCIN



METOPROLOLOL



Výsledky a diskuse

Zachycené polutanty mají pestrou chemickou strukturu. Obsahují i skupiny, které mohou vytvořit iverzibilní vazby s funkčními skupinami sorbentů. Máme u polutantů jak aromatickou a heteroaromatickou strukturu, což by mohlo nadržávat π - π vazbám. Struktura sacharidů nadržává vzniku H-vazbám.

V případě sorbentu HGO, kde rozdíl ve spektrech termické analýzy jsou nejprůkaznější může sehrát roly filtrace polutantů a interkalace mezi vrstvami a tím podpora klasických sorpčních sil.

Závěr

Termogravimetrická analýza nabízí uplatnění při testování sorpčních schopností k různým sorbentům a nabízí cesty k hledání optimální rafinaci sorbentů a zjišťování fyzikálně chemických změn u sorbentů po tepelné rafinaci.

Použitá literatura

[1] Zdroj obrázků strukturálních vzorců: <https://en.wikipedia.org/wiki/>.