

VÝVOJ NOVEJ GENERÁCIE ENVIRONMENTÁLNYCH ADSORBENTOV A BOKOMPOZITOV NA BÁZE PRÍRODNÝCH NANOMATERIÁLOV

EVA CHMIELEWSKÁ

*Katedra ekozozológie a fyziotaktiky Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
chmielewska@fns.uniba.sk*

Došlo 11.9.06, prepracované 6.4.07, prijaté 14.12.07.

Kľúčové slová: kompozit, hybridizovaný adsorbent, iónomenič, prírodný zeolit, klinoptilolit, hydrofobizácia, nanomateriály, uhlíkové nanotuby, vláknité iónexy, organicko-anorganické adsorbenty, makromolekulárne substráty, polysacharidy

Obsah

1. Úvod
2. Chronológia vývoja adsorbentov a iónomeničov
3. Perspektívne nanomateriály pre ochranu vôd: uhlíkové nanotuby (CNT), dendriméry a zeolity
4. Potenciálne možnosti hybridizácie resp. prípravy kompozitných adsorbentov na báze prírodného zeolitu
5. Vývoj inovatívnych adsorbentov na báze domáceho prírodného klinoptilolitu

1. Úvod

Pod pojmom nanotechnológia sa chápe dizajn, charakterizácia, produkcia a využitie štruktúry, zariadení a systémov, ktorých veľkosť a tvar spadá do rozmerov veľkosti nanometrov. Nanokompozity sú polyméry zložené z častíc, u ktorých aspoň jeden rozmer tejto častice je na úrovni nanometrov. Známe sú 3 typy nanokompozitov v závislosti od dispergovaných častíc o nanometrových rozmeroch.

K prvej skupine patrí napr. priestorová štruktúra kremeňa, nanočastice kovov dispergované napr. vo vodnom prostredí alebo klastery ich atómov imobilizované na povrchu konvenčných adsorbentov, ale aj v 80. rokoch 20. stor. objavené fullerény (tretia alotropická modifikácia uhlíka, po grafitu a diamante, ktorá najčastejšie pozostáva zo 60 atómov C v tvare futbalovej lopty, je dutá, s veľkosťou 1 nm).

K druhej skupine patria nanovlákná (2 rozmery majú v nanometrovej veľkosti a tretí vytvára veľkú pozdĺžnu štruktúru, akú majú uhlíkové tuby alebo celulózoové vlákna, ktoré sa intenzívne študujú pre ich výnimočné vlastnosti pri vystužovaní materiálov).

Tretí typ nanokompozitov je charakterizovaný len jedným nanometrovým rozmerom. V tomto prípade sú materiály vo forme vrstiev o hrúbke nano-rozmerov (polymérno vrstevnaté kryštalické nanokompozity, napr. ako sú modifikované zeolity)^{1–5}.

Objav stabilných uhlíkových molekúl C₆₀ a C₇₀ bol pravdepodobne prvý krát zverejnený v práci Krota a spol.². Často sa v literatúre pripisujú zásluhy nositeľovi Nobelovej ceny fyzikovi Richardovi Smalleymu z Univerzity v Rice (od roku 1991)².

História objavu uhlíkových nanotub (CNT), u ktorých sa doposiaľ uvádza asi 56 modifikácií, je komplikovanejšia. I keď viac-menej vedecká komunita považuje za objaviteľa uhlíkových nanotub japonského autora S. Iijimu¹, uhlíkové nanovlákná získal údajne termickým rozkladom metánu už Edison asi pred 200 rokmi a plánoval ich na výrobu žiaroviek.

V 40. rokoch minulého storočia, keď predovšetkým firma Siemens značne zdokonalila transmisný elektrónový mikroskop, textúra a morfológia CNT bola pravdepodobne prvý krát publikovaná ruskými autormi v roku 1952, avšak kôli studenej vojne, neanglickému textu, či databáze, ktorá nebola sledovaná anglofónnou vedeckou komunitou, sa o tom dozvedáme až dnes v práci Monthiouxa³.

Je však otázne, prečo v publikácii S. Iijimu nie sú spomenuté (a boli teda mnohé!) žiadne predchádzajúce práce týkajúce sa CNT. Vysvetlenie možno nájsť snáď v domnienke, že dobová materiálová chémia, ktorá skúmala predovšetkým mechanizmus rastu kryštálov pre priemernú výrobu ocele alebo chladiče jadrových reaktorov, nebola pre fundamentálneho fyzika dostatočne zaujímavá. Iné vysvetlenie je všeobecnejšie a dotýka sa zrelosti na tú dobu nanovedy. Možné sú tiež pochybnosti o správnom materiálovom, experimentálnom, či teoretickom vybavení a následných interpretáciách objavu³.

Naopak, práca S. Iijimu z roku 1991 zanechala vo svete obrovský ohlas. Zrodila sa za priaznivých faktorov – publikácia vysokej kvality, prestížny vedecký časopis sledovaný veľmi širokým okruhom odborníkov, predom objavené fullerény v hierarchii na porovnateľnej svetovej úrovni a vedecká komunita už „naladená“ na nanotechnológiu¹.

Pojem nanotechnológia sa obvykle spája s aplikáciami pre biomedicínu, telekomunikácie a vojenské účely. Avšak pre väčšinu ľudí je hlavný prínos vedy nanometrových rozmerov v revolučnom vývoji cementu, s ktorým človek prichádza každodenne do styku. Vývoj produkcie tohto stavebného materiálu vzhľadom na svoj environmentálny dopad má enormný sociálny a ekonomický význam. Výrobu tohto produktu možno kvantifikovať ako jednu z najrozsiahljších akú ľudstvo pozná a globálne vyjadriť ako 1 m³/r/obyvateľ Zeme.

Očakáva sa teda, že „nanotech“ vytvorí vývojom zo

submikroskopického sveta v budúcnosti taký makrosvet, v ktorom sa environmentalizáciou produktov a celkového života a existencie ľudstva dosiahnu aj obrovské makroekonomické prínosy.

Snáď najlepším príkladom toho je pokrok v biomedicíne a výroba biosenzorov, biomarkerov, nanotech tkanív, nosičov biodetektorov pre diagnózu a terapiu rakoviny, biokompozitných implantátov, transportných nosičov liekov, laserových priepustných a ochranných povlakov pre rakovinové bunky a iných prípravkov^{9–11}.

Nanotechnológie študujú hmotu v rozsahoch ultramalých nanometrových rozmerov (obyčajný ľudský vlas má približne 80 μm). Nanotechnológie v súčasnosti predstavujú priemyselnú revolúciu, pretože majú čistejšie, bezpečnejšie a konkurenejšie výrobné programy a pripravujú progresívnejšie, trvalejšie a ekologicky šetrnejšie výrobky, čo je v súlade s myšlienkami trvalo udržateľného rozvoja života na Zemi^{12–15}.

Chronológia vývoja adsorbentov a iónomeničov

I keď predhistorický človek údajne využíval prírodný anorganický materiál na úpravu vody, nemal žiadne vedomosti o iónovej výmene. Sú totiž zachované snahy o úpravu vody z obdobia pred asi 5000 rokov (staroveký Egypt) a neskôr zo starovekého Ríma asi pred 2000 rokov.

Zo starých análov sa najčastejšie spomína spis, ako Aristoteles upravoval brakickú a morskú vodu cez isté druhy pieskov a pravdepodobne zeolitový minerál, aby znížil jej mineralizáciu. Až v roku 1850 bol princíp iónovej výmeny opísaný ako vedecký fenomén anglickými bádateľmi Thompsonom a Wayom, ktorí ho objavili na základe rozboru alkalických pôd. Detailnejšia identifikácia pôd sa podarila hlavne Lambergovi a neskôr Wiegnerovi, ktorí v nich zistili prítomnosť ílov, glaukonitu, zeolitu a humínových kyselín.

V roku 1903 dvaja nemeckí chemici Harms a Rupler sa pokúsili ako prví priemyselne vyrábať iónomeniče predovšetkým na úpravu vody, v roku 1917 údajne Follin a Bell ako prví použili zeolit na odstraňovanie amoniaku z moču. Významné zásluhy v rozvoji iónovej výmeny a úprave vody zmäkčovaním, odmanganovaním a odželezovaním má nemecký chemik Richard Gans, ktorého patent na úpravu vody odkúpil v roku 1915 aj prominentný japonský podnikateľ M. Masunary, aby začal s priemyselnou aplikáciou iónexov na úpravu vody. Richard Gans získaval údajne i zlato z morskej vody pomocou upraveného prírodného zeolitu. Z uvedených historických análov by bolo vhodné spomenúť ešte anglických chemikov Adamsa a Holmesa, ktorí v roku 1935 objavili vlastnosti iónomeničov na materiáli z rozbitej fonografickej platni. Na základe tejto látky sa potom pokúsili pripraviť organickú iónexovu živicu (smolu). Muselo však ubehnúť až 85 rokov, kým sa metóda iónovej výmeny presadila do technickej praxi na zmäkčovanie vody^{16–22}.

V 30. rokoch 20. stor. Barrerova škola v Anglicku a Union Carbide Corporation (UCC) v USA objavili prí-

rodný druh zeolitu chabazit, podľa ktorého UCC plánovala syntetizovať analogický komerčný produkt na separáciu kyslíka a dusíka zo vzduchu. Pripravila však účinnejší produkt a nazvala ho LINDE A. Koncom 40. a zač. 50. rokov Barrerova skupina laboratórne syntetizovala tiež mordenit a zeolity A, X a Y. V súčasnosti poznáme už 51 druhov prírodných zeolitov a okolo 200 synteticky pripravených²³.

Po 2. svetovej vojne došlo k prudkej expanzii výroby najmä syntetických polymérnych iónexov (z ropných uhľovodíkov), ktorých úžitkové vlastnosti, ako veľký adsorpčný povrch s hodnotou nad 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, hydrofilnosť, reprodukovateľnosť, mechanická a kyselinová odolnosť a postupne výroba nových generácií iónexov so zosilneným sieťovaním (ako kopolymér sa používa spravidla divinylbenzén), prevýšili vlastnosti prírodných adsorbentov resp. iónexov. Syntetické iónexy našli doposiaľ uplatnenie vo viac ako 200 praktických aplikáciách. Tento trend výroby súvisel s rozvojom syntézy chémie a chémie plastov, pričom polykondenzáciu nahrádzala postupne kopolymerizácia (polykondenzáciou sa ešte aj dnes vyrábajú polyamidy a polyestery).

Komerčne známe iónexy sú napr. Lewatit, Wofatit, Dowex, Ostion, Duolit, Zeocarb, Amberlit, Ambersorb a ako najznámejších svetových producentov možno spomenúť Dow Chemicals, Mitsubishi, Merck, Rohm & Haas, Infilco, Philips, Bayer.

Vzhľadom k vysokým výrobným nákladom a s tým súvisiacej cene, environmentálne nepriaznivej petrochemickej výrobe, nižšej odolnosti voči teplote a rozpínavosti vo vode, nezaostával však ani výskum a sprievodné využívanie anorganických minerálnych iónexov resp. adsorbentov predovšetkým pre špecifické prípady, kde sa vyžadovala vyššia radiačná a tepelná odolnosť a cenová dostupnosť. Princiipiálne sú známe nasledovné skupiny anorganických iónexov: hlinitokremičitanové zeolity, smektity, aluminofosfáty kovov, hydratované oxidy viacmocných kovov, fosforečnany zirkónia, cínu, vanádu a antimónu, kondenzované fosforečnany, polyvalentné soli kyselín, titanáty, hexakvanoželeznatany, apatity, sulfidy a sulfáty alkalických zemín, polyvanadičnany, β -alumína, hydrotalcity a iné.

Začiatok 21. stor. možno na základe rozsahu publikovanej literatúry charakterizovať už ako obdobie prechodu syntéz od anorganických k hybridným organicko-anorganickým iónexom so štruktúrne inkorporovanými organickými polymérmi. Dva alebo viaceré materiály kombinované navzájom vytvárajú spravidla nový, ktorý môže vykazovať oveľa lepšie úžitkové vlastnosti ako jeho pôvodné dva. Takýto materiál bol pomenovaný ako kompozitný. Významná funkcia kompozitného materiálu sa pripisuje obzvlášť fázovému rozhraniu, ktorým sa nový kompozit spája tak, aby získal napr. lepšie mechanické vlastnosti a dlhšiu životnosť^{18,19}.

Keď sú kompozity kombinované z anorganických materiálov a organických polymérov, vznikajú vysoko účinné alebo vysoko funkčné organicko-anorganické hybridy s vlastnosťami blízkym plastom a keramike. Na anor-

ganické iónexové matrice možno imobilizovať organické polyméry, ako sú polyanilín, polyakrylonitril, kyselina polyakrylová, polystyrén, aby sa získali spomínané hybridy s vylepšenými úžitkovými vlastnosťami (napr. s vhodnejšou granulometriou alebo pórovitosťou vytvorenou sieťovacím polymérnym činidlom či sfunkčenie aktívneho povrchu pomocou kyseliny sulfónovej, karboxylovej alebo organickými amínmi). Takto boli pripravené napr. arzeničnan pyridinio-wolfrámový, sulfosalicyklofosforečnan zirkoničitý alebo fosforečnan zirkoničitý s imobilizovaným styrénom^{17–19}.

V súčasnosti sa vlákňité iónexy považujú za jedny z najprogressívnejších materiálov pre procesy separácie plyných alebo kvapalných médií, pretože môžu byť vyrobené v rôznych podobách v závislosti od aplikácií, napr. pre filtre rozomleté, vertikálne visiace alebo v horizontálnych vrstvách, zabudované do dopravníkových pásov, plávajúcích rohoží, sanačných sietí, oblekov alebo nanesené ako membrány, čo značne rozširuje možnosti ich využitia. Pozostávajú z jednotlivých vlákien veľkosti od 5–50 μm , čím sa dosahujú podstatne priaznivejšie difúzne koeficienty a kinetické veličiny procesu (asi 100 násobne výhodnejšie než pri granulovaných iónexoch s priemerom granúl od 0,25 do 1,0 mm). Okrem toho sú extrémne stabilné voči osmotickému šoku, čo sa využíva pri mnohonásobnom opakovaní zmáčania a sušenia (čistenie dymových plynov) alebo sorpcii a regenerácii, počas ktorej si na rozdiel od konvenčných styren-divinylbenzénových granulovaných iónexov zachovávajú stabilné zloženie funkčných skupín a vyššiu elasticitu^{14–16}.

Spomedzi dosiaľ publikovaných syntéz týchto iónexov možno uviesť napr. zakotvenie polystyrénu (PS) na polypropylénové (PP) vlákna pri laboratórnej teplote, pričom PS bol v organickom rozpúšťadle schopný generovať voľné radikály počas ožarovania PP matrice. Zakotvenie funkčných skupín na maticu vyžadovalo až 6-násobný prebytok činidla, aby sa dosiahla vysoká iónovymenná kapacita. Zvýšením kapacity sa však znižovala mechanická integrita a zhoršovali sa mechanické a elastické vlastnosti vlákien. Štruktúra vlákien taktiež závisí od spôsobu prípravy a typu východiskového (zakotveného) polyméru. Mali by byť viac-menej pórovité, s dostatočnou mechanickou integritou. Vlákňité iónexy sa vyrábajú spravidla zakotvením funkčného polyméru, ktoré sa iniciuje ožiarením, do puzdra kompozitného vlákna zloženého okrem samotného puzdra i z centrálného jadra.

Borell²³ syntetizoval iónexy zo zosieťovaných polyakrylonitrilových (PAN) vlákien, na ktoré zakotvil terciárne amíny, tetrahydropirimidín, imidazolín a kvartérne amóniové skupiny. Takéto iónexy dosahovali iónovymennú kapacitu 6,3 mmol g^{-1} . Ivanova²⁴ sa pokúsila pripraviť PAN iónexy modifikované s alkylsiloxánom sodným. Difúzne rýchlosti siloxánových modifikátorov na PAN vlákňach záviseli od veľkosti a typu Si-väzbovej alkylovej skupiny. Táto modifikácia zvýšila kapacitu iónexov z 2 na 5 mmol g^{-1} . Uvedené iónexy boli žiaľ tepelne a radiačne málo stabilné kôli svojej organickej matici.

Preto sa vyvinuli nové tzv. hybridné iónexy, ktoré

majú vlastnosti jednak organických polymérov, ale aj anorganických vlákňitých materiálov²⁵. Fosforečnan céričitý je pravdepodobne prvým vlákňitým anorganickým iónexom, syntetizovaný Albertim a spol.^{26,27} v roku 1968. Za ním sa syntetizoval vlákňitý fosforečnan thória, ktorý sa ukázal ako veľmi zaujímavý, pretože prejavil tendenciu vytvárať flexibilné vrstvy, podobne ako je tomu u papiera z celulózy. Tieto anorganické iónexy sú vhodné na výrobu tenkých chromatografických vrstiev, papierov a membrán bez použitia pojív. Kvôli svojej vysokej selektivitě a pevnosti sa takéto membrány používajú na výrobu iónovoselektívnych elektród alebo v palivových článkoch a katalyzátoroch, pretože sú odolné aj voči vysokým teplotám. Zistilo sa však, že anorganické iónexy dosahujú vysokú iónovymennú kapacitu na úkor straty vhodných mechanických vlastností (pevnosti v ťahu) a obtiažne sa zvlákňujú. Boli pripravené mnohé selektívne vlákňité i nevlákňité hybridné iónexy, ako napr. fosforečnan céričitý alebo fosforečnan thória na báze akrylonitrilu, fosforečnan zirkónia a fosforečnan céričitý na báze akrylamidu a iné.

3. Perspektívne nanomateriály pre ochranu vôd: uhlíkové nanotuby (CNT), dendriméry a zeolity

Pokrok vo vede a technike a využívaní nanotechnológií a nanomateriálov je viditeľný aj pre oblasť ochrany vôd, pretože sa vyvíjajú moderné, ekonomicky únosné a environmentálne akceptovateľnejšie čistiarenské procesy a materiály. Poznáme štyri typy nanomateriálov určených pre tieto procesy: (1) oxidy kovov, (2) uhlíkaté materiály, (3) dendriméry a (4) zeolity. Všetky majú veľmi pestré fyzikálno-chemické vlastnosti, ktoré sú vhodné obzvlášť na separáciu polutantov resp. reakciu vo vodách a v kvapalných médiach. Špecifické látky nanometrovej veľkosti nanosené ako membrány alebo v podobe iných štruktúrovaných materiálov sú pre čistiarenské procesy veľmi perspektívne, lebo majú vyšší adsorpčný povrch a možno ich upraviť inkorporovaním funkčných skupín (napr. použitím multivrstvových nanotúb sa kapacita k niektorým ťažkým kovom zvýšila 3 až 4× oproti kapacite konvenčného práškoveho alebo granulovaného aktívneho uhlia). Podobné výsledky sa zaznamenali nanosením chitosanového gélu na 3-polyfosfáty^{28–32}.

Zeolity si už dávnejšie získali svoje miesto ako efektívne adsorbenty resp. iónexy. Syntetický zeolit typu NaP má vysokú hustotu vymeniteľných Na^+ iónov a tým aj kapacitu. Môže byť nenáročne syntetizovaný hydrotermálnou aktiváciou ťetov a popolovín pri 150 °C pôsobením 1–2 M-NaOH roztokov.

Rozvoj makromolekulárnej chémie prispel aj k rozvoju ultrafiltrácie a syntézy nových funkčných membrán vyrábaných z dendritických polymérov, ktoré možno pomerne ľahko regenerovať len znížením pH roztokov (pH 4). Dendriméry (z gréckeho slova dendron t.j. strom) sú komplexné makromolekulárne látky s charakteristickou,

regulárnou trojrozmernou architektúrou, pozostávajúce z jadra, rozvetvenia (dendrónov) a koncových skupín. Prvý krát boli syntetizované v roku 1979 Tamaliom a spol. v Dow Chemical Company. Jeho prvým dendrimérom, ktorý bol rozsiahlejšie študovaný a získal pozoruhodný záujem vo svete bol polyamido-aminový dendrimer (PAMAM). Pri týchto látkach dominujú vlastností koncových funkčných skupín a veľkého molekulárneho povrchu. Majú veľmi flexibilné štruktúry, ktoré sa vyznačujú kompletnou zmenou svojich konformácií od vrstevnatých, cez globulárne až k samovytvárajúcim štruktúram lipidov. I keď sú známe viac ako 20 rokov, iba nedávno sa začalo s ich imobilizáciou na rôzne povrchy nosičov, pretože v dôsledku ich rýchlo meniacej veľkosti a multifunkčnosti sú *a priori* vhodné na výrobu rôznych povrchovoaktívnych produktov^{29–31}.

Supramolekulárne produkty s charakteristickou veľkosťou 1–100 nm v podobe klasterov, makromolekul, nanočastíc a koloidov prejavujú značný vplyv na kvalitu vodného prostredia, pretože prispievajú k separácii, chemickým reakciám vo vodách, k bioakumulácii a mobilite kontaminantov. Wu³³ syntetizovala napr. celulózo-voacetátové membrány vhodné pre dispergovanie Fe(0) klasterov, ktoré boli určené pre dechloráciu trichlóretylénu (TCE) z vôd. Fe(0) koloidy sa pripravili vo vodno-olejovej mikroemulzii zmiešaním s acetónovým roztokom octanu celulózy a následne imobilizovali do pórovitej membrány.

V mnohých prípadoch nové syntézy produktov sledujú istú imitáciu prírody.

4. Potenciálne možnosti hybridizácie resp. prípravy kompozitných adsorbentov na báze prírodného zeolitu

Progres dosiahnutý v oblasti výskumu a využitia prírodných zeolitov vo svete je pozoruhodný.

Táto komodita nadobúda opäť zvýšený záujem na trhu predovšetkým pre vývoj nových zeolitových produktov s upraveným extérom povrchom, zeolitové hybridné kompozity, ale aj ľahké puzolánové cementy v stavebníctve. Prírodný zeolit tak možno na základe jeho vlastností považovať spomedzi ostaných prírodných minerálov právom za bezkonkurenčný.

Produkcia zeolitov vo svete je v súčasnosti cca 3 mil ton ročne (z toho len v Číne asi 2 mil ton; Slovensko je v poradí na 8. mieste s produkciou 25 000 t rok⁻¹). V USA pri produkcii 60 000 t rok⁻¹ je využitie tohto produktu v zmysle klesajúceho odberu nasledovné²⁸:

- prídavok do kŕmnych zmesí pre živočíšnu výrobu,
- úprava vôd,
- drobnochovateľstvo (tieto tri oblasti odoberajú spolu až 70 % produkcie),
- nosiče fungicídov a pesticídov,
- pôdne kondicionéry a podporné rastové média,
- desikanty (vysušovadlá),

- odpachovače,
- absorbenty olejov a plynov,
- čistenie vôd,
- akvaristika,
- produkcia heterogénnych katalyzátorov.

Environmentálne adsorbenty novej generácie t.j. také, ktoré preferujú prírodné matrice ako nosiče funkčných skupín vrátane prírodného zeolitu, sa pripravujú zväčša mokkými chemickými postupmi, ako sú sól-gél metódy, kedy napr. organický kation (templát) ako kopolymér môže vyrovnávať mezopórovitú štruktúru nosiča (templátovanie povrchu), interplanárnou interkaláciou, povrchovou impregnáciou alebo imobilizáciou biopolymérnych látok a vhodných chemických činidiel, ktoré interagujú s maticou prostredníctvom vakantných alebo donorových reakčných centier, adhézných, komplementárnych a iných špecifických a nešpecifických síl^{30,33}.

Polysacharidy, ktoré vykazujú výbornú zvrátnosť vo vode, sú vhodné na výrobu kontaktných membrán nanášaných na povrch, čím môžu zlepšiť mechanické vlastnosti nosiča, zvýšiť jeho chemickú stabilitu prípadne exponovať amfotérne vlastnosti tohto nosiča ako adsorbenta. Fázové rozhranie imobilizované na povrch vo forme filmu môže zvýšiť plochu rozhrania, zvyšuje difúzny koeficient prestupu látok, spravidla sa vyznačuje vyššou selektívnosťou, integruje viaceré separačné funkcie (napr. extrakciu a stripovanie) v aplikačných procesoch prípadne môže synergovať sitový efekt. Kontaktné (kvapalné) membrány sa na tuhý nosič nanášajú tak, aby sa pri čo najtenšej vrstve filmu zachovala jeho mechanická integrita^{5–15}.

V našom prípade sme na imobilizáciu takýchto kontaktných membrán na zeolit použili komerčne dostupné polysacharidy algináty (holandský produkt PROTANAL XLRB). Tie sa spravidla nanášajú na extérom povrch zeolitu buď pevným zakotvením t.j. chemickou reakciou pravdepodobne polysacharidu (alginátu sodného) s vymeniteľnými (povrchovo prístupnými) kationmi za vzniku stálega, vo vode rezistentného alginátu vápenatého (chemical derivatization).

Druhý variant je podstatne jednoduchší a spočíva vo fyzikálnom povlakovaní povrchu nosiča tak, že po určitom čase kontaktu obidvoch zložiek v kvapalnej fáze, sa kvapalina odstraňuje vyparením (najčastejšie pri bežnej teplote). Rôzne fyzikálno-chemické podmienky prípravy vytvárajú finálne adsorbenty s hydrogélovým povrchom s veľmi širokou variabilitou vlastností a so zvýšenou adhéznosťou k polutantom.

Inou alternatívou nanášania polysacharidov na zeolitový nosič sú rádiochemické techniky, a to využitím iónizujúceho, gamma alebo mikrovlňového žiarenia, laseru príp. konvenčnej radikálovej polymerizácie.

Extérom povrch vhodných nosičov sa môže modifikovať tiež nanášaním epitaxných vrstiev, pričom textúrované nosiče podmieňujú často orientujúci rast nanesených kryštálov na povrchu. Zeolit môže slúžiť buď ako nosná matrica pre svoj veľký špecifický povrch na imobilizáciu takýchto vrstiev, alebo naopak môže sa samotný imobilizovať

zovať na iný nosič v podobe anorganickej zeolitovej membrány (s využitím hydrotermálnej syntézy alebo rastom kryštálov).

Imobilizované membrány môžu byť teda keramické alebo polymérne a pórovité alebo hydrogélové. Ako potenciálna možnosť kombinácie a prípravy kompozitov, ktoré predstavujú istý druh kombinovaných adsorbentov, sa považujú duté polypropylénové (PP) vlákna z chemických polymérov aditívne práškovým anorganickým zeolitom.

Pokryvanie vonkajšieho povrchu zeolitu uhlíkom je istá analógia prípravy niektorých priemyselných typov aktívneho uhlia, ktoré sa vyrábajú z molekulových sít karbonizáciou vybraných polymérov (napr. polyfenylénov pre komerčné produkty Saran). Týmto postupom sa nanáša na povrch amorfný uhlík. I v minulosti sa pyrouhlík a pyrografit využíval ako biologicky znášateľný, antitrombogénny materiál pre výrobu rôznych preparátov v medicíne a farmácii a syntetické PAN vlákna o priemere asi 10 μm sa dĺžili a karbonizovali, pretože v tejto podobe získali ušľachtilejšie vlastnosti ako pružnosť, pevnosť, tepelnú odolnosť a ľahkosť^{34–40}.

Prírodné nanomateriály, podľa najnovších trendov výskumu (ako sú oxihydroxidy Fe, Al a Mn, zeolity, bentonity, kaolíny a alginity, diatomické íly, polovypálený dolomit), ale tiež uhlie spájaním do kompozitných adsorbentov, ako je napr. komerčne dostupný produkt (Slovakite), spravidla synergujú efekt použitých minerálov (spájanie cementovou pastou a tlakom).

5. Vývoj inovatívnych adsorbentov na báze domáceho prírodného klinoptilolitu

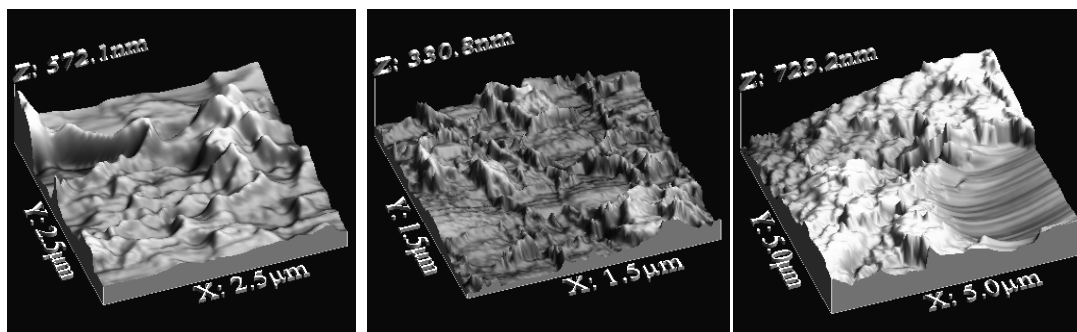
Vzhľadom k tomu, že Slovensko je krajina mimoriadne bohatá na kvalitné prírodné zeolity (druh klinoptilolit), avšak chudobná na fosilné zdroje (odkázaná na dovoz), bolo potrebné sa perspektívne zamerať na intenzívnejšie zhodnocovanie domácich prírodných zdrojov a zvýšiť ich pridanú hodnotu. Zeolit ako nosná matica spĺňa náročné kritéria na výrobu spomínaných hybridizovaných adsorbentov a súčasne podporuje trvalo udržateľný rozvoj

a environmentalizáciu výroby, lebo substráty nanášané na vonkajší povrch zeolitu sú v rámci nášho doterajšieho výskumu biokompatibilné a šetrné k životnému prostrediu.

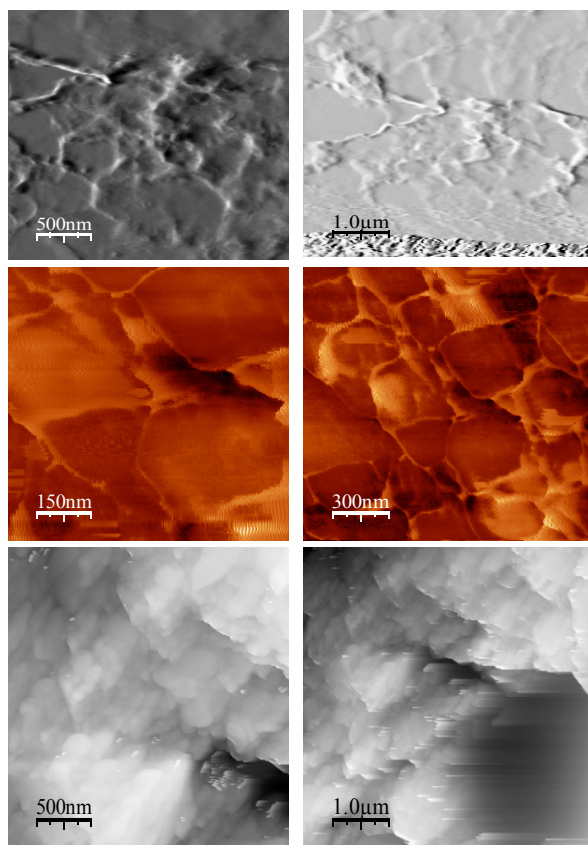
Primárny oktadecylamín (ODA), ktorý sme použili na hydrofobizáciu zeolitu, je u nás komerčne a ekonomicky prístupným kationaktívnym tenzidom, ktorý sa dlhodobo používal v Rudných baniach, závod Kremnica na hydrofobizáciu bentonitu „Stará Kremnička – Jelšovský Potok“. Zeolit je navyše v porovnaní s bentonitom vhodnejším adsorbentom pre svoje priaznivejšie hydrodynamické vlastnosti. Organické amóniove skupiny možno na extérny povrch zeolitu imobilizovať podľa účelu buď ako jedno-, alebo dvojvrstvu (tzv. adsorpčnú micelu), pričom monoméry organického amínu vzájomnou interakciou dokážu dostatočne účinne viazať toxické anióny kovov z vôd (elektrostatický charakter väzby)^{35,38}.

Iným nami študovaným prípadom imobilizácie látok bohatých na organický uhlík na povrch prírodného zeolitu bola karbonizácia v pyrolyznej peci (nízkoteplotná oxidácia rastlinného materiálu). Cieľom bolo opäť pripraviť organicko-anorganický kompozit, v ktorom nosnú maticu vytváral prírodný zeolit (klinoptilolit) obohatený na vonkajšom povrchu o nové nanometrové (mezo- a makropórovité) vrstvy z prevažne amorfného organického typu uhlíka (objavené boli aj multivrstvové uhlíkové nanotuby). Tým sa pôvodná vlastnosť mikropórovitého polárneho nosiča priblížila k vlastnostiam aktívneho uhlia, t.j. k tradičnému nepolárnemu hydrofílnemu adsorbentu, ba navyše obohateného o CNT.

Polyelektrolyty a biopolymérne látky (ako napr. škrob, celulóza, tenzidy) sa bežne používajú pre intenzifikáciu procesov koagulácie a čistenia vody, lebo sú schopné adhéznou silou a rôznymi špecifickými a nešpecifickými interakciami adsorbovať koloidné nečistoty. Taktiež prírodné íly sú pomerne časté pomocné koagulačné prostriedky pri tejto úprave prevažne povrchových (zakalených alebo sfarbených) vôd. Naším cieľom bolo teda synergizovať efekt obidvoch zložiek tak, aby sa indukoval veľký aktívny povrch jednak zeolitu ako nosiča reaktantov a navyše aby sa využila funkčnosť i samotného imobilizovaného komponentu vytvárajúceho extérnu fázu nosiča. Z biopolymérnych preparátov sme na imobilizáciu použili



Obr. 1. Topografia povrchov cez AFM (zľava do prava): zeolit s imobilizovaným polysacharidom, s karbonizovaným a hydrofobizovaným povrchom



Obr. 2. Snímky AFM (zhora nadol): polysacharidový, karbonizovaný a hydrofobizovaný zeolit

i polysacharid alginát, ktorý sa získava z makroskopických hnedých rias (algae Phaeophyta) vyskytujúcich sa v morských pobrežných vodách a bežne sa používa ako ztuzovadlo krémov, kozmetiky, zmrzlín a iných produktov.

Na základe dostupných analytických metód sme skúmali charakter (väzbovosť) interfaciálnych funkčných skupín vo vzťahu k zeolitu a adsorbovaným polutantom (FT IR, Raman, SEM, TEM, TG, XPS, NMR, XRD, SIMS, AFM a iné). Snímky z atómového silového mikroskopu (AFM), ako vidieť z obr. 1 a 2 veľmi presvedčivo dokumentujú typ imobilizovaného preparátu a mikrotopografiu študovaného zeolitového nosiča (reťazce glykánov vytvárajú kruhy, charakteristické šupinky grafitické kryštaly a ODA reťazce sú penetrované kolmo do kanálov nosiča s nahor orientovanými aminovými skupinami). Na štúdium topológie takýchto hybridizovaných adsorbentov sa preferujú zväčša mikroskopické techniky.

Dá sa teda očakávať, že dynamika vývoja nových adsorbentov bude v budúcnosti smerovať do oblasti využitia domácich zdrojov, recyklácie a ekologizácie surovín.

LITERATÚRA

- Iijima S.: *Nature* 354, 56 (1991).
- Kroto H. W., Heath J. R., O' Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.: *Nature* 318, 162 (1985).
- Monthieux M., Kuznetsov V. L.: *Carbon* 44, 1621 (2006).
- Dag S., Gülseren O., Ciraci S., Yildirim T.: *Appl. Phys. Lett.* 83, 3180 (2003).
- Nam J. M., Thaxton C. S., Mirkin C. A.: *Science* 301, 1884 (2003).
- Pan Z. W., Dai Z. R., Wang Z. L.: *Science* 291, 1974 (2001).
- Strano M. S., Dyke C. A., Usrey M. L., Barone P. W., Alen M. J., Shan H.: *Science* 301, 1519 (2003).
- Yu Y. H., Lin C. Y., Yeh J. M., Lin W. H.: *Polymer* 44, 3553 (2003).
- Zhang W. X.: *J. Nanoparticle Res.* 5, 323 (2003).
- Tonellini R.: *EurActiv*, 2000–2005, (<http://www.euractiv.com>), apríl 2006.
- Drexler K. E.: *Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Press, Doubleday, New York 1986.
- Freitas R. A.: *Some Limits to Global Ecophagy by Biovorous Nanoreplicators with Public Policy Recommendation*, 2000; www.foresight.org/nano/Ecophagy.html, apríl 2006.
- Anissimov M.: *More Danger from Molecular Nanotechnology*, 2004; http://en.wikipedia.org/wiki/English_Wikipedia, apríl 2006.
- Bielawski C. W., Benitez D., Grubbs H.: *Science* 297, 2041 (2002).
- The Revolution; Part 3: Ultrafines, Rachel's Environment and Health News*, 2003; www.hazardous.org/nanotech/safety.htm, máj 2006.
- Rosenberg L.: *Nature* 440, 749 (2006).
- Baraton M.: *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, 2006; <http://www.nanotechnology.com>, apríl 2006.
- Donlan R. M.: *Emerg. Infect. Diss.* 8, 822 (2002).
- Trachov N.: *J. Sci. Technol.* 26, 109 (2004).
- Chen J.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 17, 409 (2003).
- Crini G., Morcellet M.: *J. Sep. Sci.* 25, 789 (2002).
- Crini G.: *Prog. Polym. Sci.* 30, 38 (2005).
- Čejka J., Žilková N.: *Chem. Listy* 94, 278 (2000).
- Dwan'isa J. P., Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., Kazemizadek M.: *J. Mater. Sci.* 39, 1887 (2004).
- Gross R. A., Kalra B.: *Science* 299, 822 (2003).
- Varma J., Deshpande S. V., Kennedy J. F.: *Carbohydr. Polym.* 55, 77 (2004).
- Borell P., Harrison P. D., Marriott J. C.: *Eur. Pat. Appl.* EP 194, 766 (Cl BO 1J41/12)15 (1986).
- Ivanova G. V.: *Khim. Volokna* 1, 16 (1987).
- Alberti G., Constantino U.: *Italian Appl.* 36708 A/67, U.S. Patent 5, 744 (1968).

30. Alberti G., Constantino U., Gregorio Di, F. Galli P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30, 295 (1968).
31. Virta R. L.: *U.S. Geological Survey, 2005 Minerals Yearbook, Zeolites*, 2006.
32. Chen C. Z. S., Cooper S.: *Biomaterials* 23, 3359 (2002).
33. Savage N., Diallo M. S.: *J. Nanoparticle Research* 7, 331(2005).
34. *Dendrimer*, From Wikipedia, the free encyclopedia, 2006, <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dendrimer&printable=yes>, máj 2006.
35. Zao H. T., Nagy K. L.: *J. Coll. Interf. Sci* 274, 613 (2004).
36. *Nanomaterials to 2008*, 2005, <http://www.freedoniagroup.com/Nanomaterials.html>, máj 2006.
37. Deliyanni E. A., Bakoyannakis D. N., Zouboulis A. I., Matis K. A.: *Chemosphere* 50, 155 (2003).
38. Chmielewská E.: *Turk. J. Chem.* 27, 639 (2003).
39. Reháková M., Chmielewská E., Nagyová S.: *Solid State Phenomena* 90, 411(2003).
40. Pilchowski K., Chmielewská E.: *Acta Hydrochem. Hydrobiol.* 31, 249 (2003).
41. Chmielewská E., Jesenák K., Gáplovská K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68, 823 (2003).
42. Chmielewská E., Tylus W., Morvová M.: *Cent. Eur. J. Chem.* 4, 1 (2006).
43. Chmielewská E., Pilchowski K.: *Chem. Pap.* 60, 1 (2006).

E. Chmielewská (*Department of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*): **Development of New Generation of Environmental Adsorbents Based on Natural Nanomaterials**

Nanocomposites are polymers filled with particles the dimensions of which are in the nanometer range. Numerous approaches have been studied for the development of cost-effective adsorbents containing natural polymers like polysaccharides or their derivatives based on chitin, chitosan, starch and cyclodextrin. The polysaccharide materials are described and their advantages in the removal of pollutants from aqueous model solutions discussed. Natural fibers, biopolymers and biocomposites integrate the principles of sustainability, industrial ecology, eco-efficiency, green chemistry and engineering in the development of the new generation of materials, products and processes.