

Mgr inż. Filip SAWOSZ
 Prof. dr hab. Dorota WITROWA-RAJCHERT
 Wydział Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie

NANOMATERIAŁY I NANOTECHNOLOGIE®

W artykule przedstawiono informacje dotyczące nanomateriałów. Różnorodne substancje są wytwarzane w postaci ziaren lub kropli o wymiarach w skali nanostrukturalnej. Aktywność nanomateriałów zależy głównie od stanu powierzchni nanocząstki i często różni się od zachowania ciał o wymiarach makroskopowych i mikroskopowych. Wspomniane w artykule zastosowania techniczne nanomateriałów są specyficzne i oryginalne. Nanomateriały stanowią obiecujący i przyszłościowy kierunek badań i zastosowań w technologii żywności, a przykłady ich wykorzystania przedstawiono w artykule.

WSTĘP

Nanonauka jest nowym nurtem w nauce i technice. Ocenia się, że ma nie więcej niż 100 lat. Trudno jest dokładnie sprecyzować definicje określające ten obszar. Według Michalczewskiego i Mazurkiewicza [8] „Oryginalne autorskie definicje są tworzone na potrzeby aktualnie opracowywanych krajowych i międzynarodowych strategii rozwoju nanonauk i nanotechnologii, są również proponowane w wielkich, kompleksowych programach badawczo-rozwojowych uruchamianych w skali globalnej i regionalnej, a także wprowadzane do nowotworzonych, głównie akademickich, programów edukacyjnych i szkoleniowych”.

Na portalu NASA (National Aeronautics and Space Administration) [15] nanotechnologię określono jako proces tworzenia materiałów funkcjonalnych, urządzeń i systemów, poprzez kontrolę materii w skali nanometrycznej (1-100 nanometrów) oraz wykorzystywania nowych zjawisk i właściwości (fizycznych, chemicznych, biologicznych, mechanicznych, elektrycznych itd.) w tej skali długości.

Definicję materii nanomateriałów trzeba oprzeć na specyfice właściwości nanocząstek. Należy jednak pamiętać, że granice wymiarów nanomateriałów nie są ściśle określone i nie wynoszą dokładnie od 1 do 100 nm. Granice te określa się na podstawie występowania zmian właściwości materii w zależności od ich wymiarów. Wg Gradonia i Podgórnego [4] dotyczy to m.in. właściwości elektrycznych, optycznych, magnetycznych, mechanicznych i fizykochemicznych. Niektóre z tych właściwości ulegają drastycznej zmianie (czasem o kilka rzędów wielkości) ze zmianą wielkości cząstek. Dzięki temu, kontrolując wielkość cząstek oraz ich morfologie, można projektować materiały nanostrukturalne o pożądanych właściwościach, których nie posiadają konwencjonalne materiały makroskopowe. Tabela 1 ilustruje skalę rozmiarów różnych struktur materii.

Tabela 1. Różne struktury materiałów i ich wymiary [10]

0,1 nm	1 nm	10 nm	10 ² -10 ³ nm	10 ⁶ nm	10 ⁹ nm
Atom	Molekuła	DNA	Mikrostruktura współczesnej ceramiki	Mikrostruktura tradycyjnej ceramiki	Człowiek
Granice ziaren		Warstwy	Materiały objętościowe		

Mówiąc o nanonauce należy wspomnieć o ludziach, którzy ją stworzyli. Jest wiele osób, które przyczyniły się do roz-

woju tej nauki, jednakże kilku zasługuje na szczególne uznanie, ponieważ dzięki nim dokonały się zasadnicze przełomy w tej dziedzinie.

Jednym z nich jest amerykański noblista Richard Feynman. W 1959 r. wygłosił on prekursorski wykład, „Tam na dole jest mnóstwo miejsca” (There’s Plenty Room At the Bottom). Zaprezentowana przez niego wizja przedstawiała możliwości wykorzystania w technologii operacji w skali nanometrycznej [3, 8].

Kolejny przełom nastąpił na początku lat osiemdziesiątych, kiedy dwaj pracownicy firmy IBM Rushlikon, Gerd Binnig i Heinrich Rohrer, skonstruowali skaningowy mikroskop tunelowy (Skaning Tunneling Microscope – STM), za projekt którego otrzymali w roku 1986 nagrodę Nobla za osiągnięcia w dziedzinie fizyki i chemii skondensowanej. Pozwolił on obserwować powierzchnię materiału przewodzącego z rozdzielczością na poziomie atomowym [8].

TERAZNIEJSZOŚĆ I PRZYSZŁOŚĆ NANOTECHNOLOGII

Nanotechnologia jest zapewne jedną z najważniejszych technologii dwudziestego pierwszego wieku. Oddziałuje ona bezpośrednio na każdy aspekt naszego życia, a innowacje w tej dziedzinie są bezpośrednio wprowadzane do przemysłu. Nanotechnologia to przemysł wart miliardy dolarów [5], dotowanych z funduszy państwowych i prywatnych, co przedstawia tabela 2.

Wykorzystanie nanotechnologii może być różnorodne, co ilustrują przytoczone poniżej przykłady:

motoryzacja – nanocząstki katalityczne jako dodatki paliwowe (zmniejszają toksyczność spalin);

chemia – programowalne materiały (z miękkich na twarde, z przezroczystych na nieprzezroczyste, odbijające, chłonne, z połączonymi właściwościami elektrycznymi, samorzutnie się organizujące);

farmacja – leki stabilizowane nanocząstkami;

medycyna – sztuczne tkanki i organy (nanostrukturalne powierzchnie implantów, sztuczne mięśnie);

optyka – optyka rentgenowska, zapisywanie danych (CD, sprzęt CCD);

technologie informatyczne – przetwarzanie i transmisja danych o wysokim upakowaniu;

elektronika – technologie zwiększające szybkość komputerów;

Tabela 2. Szacunkowa wartość środków finansowych (miliony euro) na badania w dziedzinie nanotechnologii w Europie, USA, Japonii i innych krajach świata w roku 2004 [5]

	<i>fundusze</i>		
	<i>unijne</i>	<i>krajowe</i>	<i>prywatne</i>
Europa	300	1400	2000
USA	<i>publiczne-federalne</i>	<i>stanowe</i>	<i>prywatne</i>
	900	1200	3000
Japonia		<i>krajowe</i>	<i>prywatne</i>
		750	2300
Inne kraje		<i>krajowe</i>	<i>prywatne</i>
		400	850

biotechnologia – bezpośrednia manipulacja struktur komórkowych;

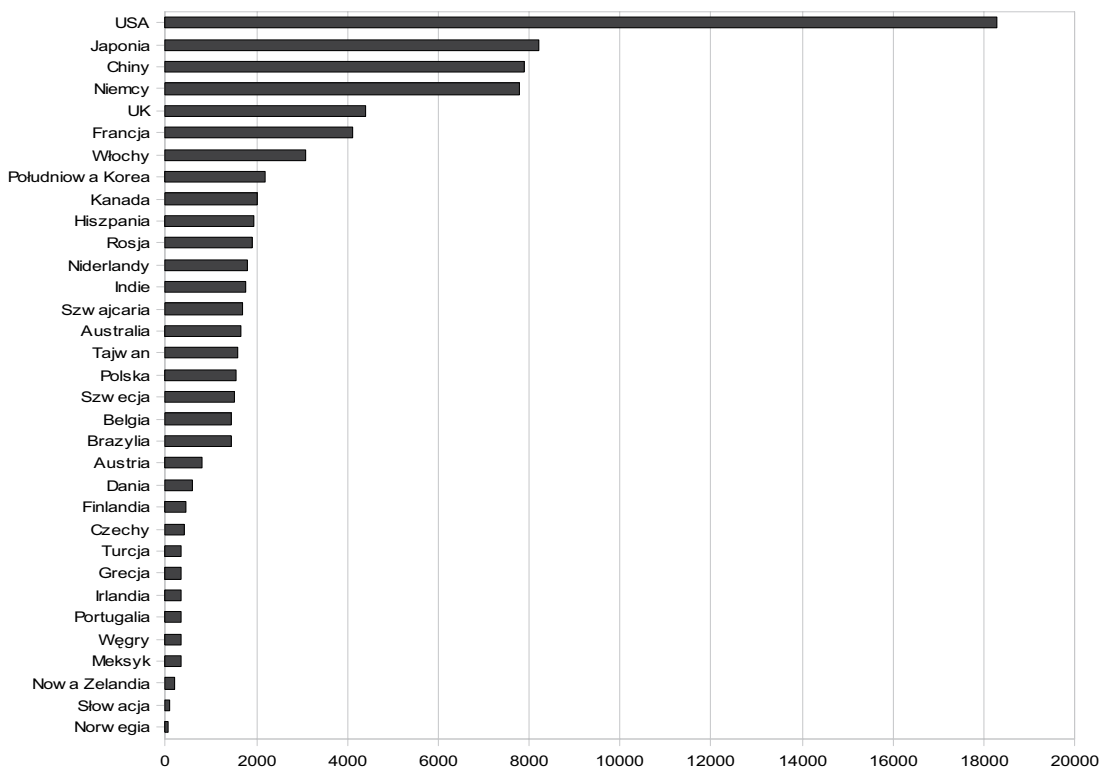
przemysł spożywczy – nanocząstki w żywności (barwniki, zagęszczacze, ulepszacze, sensory, detektory toksyn);

energetyka – ekonomiczne baterie słoneczne o wysokiej wydajności;

budownictwo – niebrudzące się lub antybakteryjne powierzchnie;

rekreacja – odzież i obuwie sportowe, środki smarne z nanocząstkami. Znaczenie nanonauki dla rozwoju nowoczesnej technologii ilustruje ilość publikacji na ten temat, które ukazały się w latach 1999-2004 w różnych krajach (rys. 1). Znaczącą pozycję mają również Japonia, Chiny i Niemcy, po około 8 tysięcy. Sumaryczna liczba publikacji w latach 1999-2004, dotyczących nanotechnologii wynosiła około 70 tysięcy.

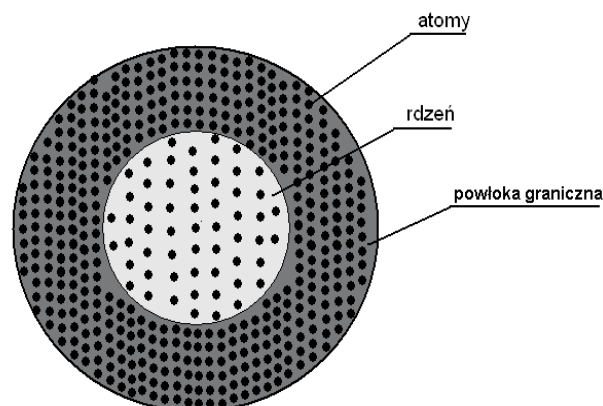
Niezaprzeczalnym liderem w tym zakresie są Stany Zjednoczone (ponad 25% wszystkich $\approx 10\%$) publikacji.



Rys. 1. Ilość publikacji na temat nanotechnologii, które ukazały się w latach 1999-2004 [5].

NANOCZĄSTKI

Cząsteczka, inaczej molekula lub drobina, jest trwałym układem, złożonym z co najmniej dwóch atomów powiązanych wiązaniem chemicznym. Układ ten może być homogeniczny lub heterogeniczny, co oznacza, że może się składać z grupy różnych, bądź z tych samych atomów. Cząsteczka ma zdefiniowany skład i budowę oraz w większości przypadków określony jeden wzór chemiczny. Molekuła nie ma określonej jednolitej powierzchni, co wpływa na jej właściwości, które zależą tylko od liczby, rodzaju, sposobu powiązania i przestrzennego rozmieszczenia tworzących ją atomów.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie cząstki [9].

Bardzo często cząsteczka jest mylona z cząstką, pomimo że są to dwa różniące się od siebie twory. Cząstka może składać się z wielu cząsteczek lub zespołów atomów odtwarzających małą cząsteczkę (rys. 2). Jednakże najistotniejszą różnicą pomiędzy cząsteczką i cząstką jest to, że cząstka posiada ściśle określoną powierzchnię graniczną. Stan energetyczny atomów powierzchni jest wyższy niż atomów rdzenia, a niektóre z ich orbitali są niewysyczone wiązaniem z sąsiednimi atomami, co nadaje im wyjątkową aktywność chemiczną. Nanocząstki, w wyniku swych małych rozmiarów, charakteryzuje fakt, że stosunek ilości atomów powierzchniowych do ilości atomów znajdujących się w rdzeniu cząstki jest duży. Cecha ta determinuje właściwości fizyczne i chemiczne nanocząstki i oznacza, że właściwości atomów warstwy powierzchniowej określają właściwości całej cząstki [9].

Żeby zrozumieć nanotechnologie, należy rozumieć różnicę między cząstką a nanocząstką. W przypadku dwóch cząstek o takim samym składzie chemicznym i różnych parametrach wielkości

cząstką a nanocząstką. W przypadku dwóch cząstek o takim samym składzie chemicznym i różnych parametrach wielkości

ści, ale o rozmiarach większych niż manometryczne (makroskopowe), ich zachowanie, np. pod wpływem przyłożenia do nich siły, będzie bardzo podobne. Wynika to z tego, że o właściwościach fizyko-chemicznych tych cząstek decyduje rdzeń cząstki. Natomiast w przypadku nanocząstki, czyli ciała o wymiarach nanometrycznych, wpływ sił zewnętrznych będzie inny w zależności od stanu energetycznego atomów warstwy powierzchniowej. Materiał zbudowany z nanoziaren będzie na przykład bardziej wytrzymały mechanicznie. W przypadku nanocząstek zmieniają się również ich właściwości optyczne, elektryczne i ich reaktywność chemiczna i biologiczna. Specyficzne właściwości nanocząstek mogą posiadać również cząsteczki olbrzymie, jeśli ich rozmiary, chociaż w jednym wymiarze są nanometryczne, na przykład cząsteczka DNA, o długości ok. 1 m i szerokości ok. 6 nm, albo pojedyncze płaszczyzny krystaliczne, na przykład węgiel w postaci grafenu.

NANOSTRUKTURY I NANOMATERIAŁY

Nanostruktury są to materiały o nowych, oryginalnych i bardzo interesujących właściwościach fizyko-chemicznych, potencjalnie doskonale nadające się do wykorzystania w technice. Ich właściwości zależą od wielu czynników, np. topologii i morfologii struktur, wiązań chemicznych oraz sił międzycząsteczkowych i międzyatomowych (tab. 3) [2].

Struktury te mogą powstawać dwoma różnymi sposobami: *top-down* lub *bottom-up*. Upraszczając, pierwsza metoda „od góry” polega na obróbce materiału o makroskopowych parametrach. Natomiast metoda „od dołu” polega na manipulacji atomami w celu stworzenia większych struktur.

Tabela 3. Wybrane właściwości nanostruktur i nanomateriałów [2]

NANOMATERIAŁ						
W zależności od uporządkowania struktury	W zależności od zdolności do wymiany elektronów	W zależności od uporządkowania spinów	W zależności od topologii struktury	W zależności od sił działających pomiędzy atomami lub molekułami	W zależności od struktury	W zależności od sił na granicy faz lub sił powierzchniowych
Stan skupienia materii	Przewodnictwo elektryczne	Magnetyzm	Właściwości optyczne	Właściwości mechaniczne	Właściwości dyfuzyjne	Właściwości hydrofobowe i hydratacyjne
Ciało stałe Ciało ciekłe Ciało plazmowe Plazma Kondensat Bosego-Einsteina	Przewodniki Półprzewodniki Izolatory	Ferromagnetyki Słabe magnetyki Paramagnetyki	Emisja światła (luminescencja) Oddziaływanie z fotonami (częstotliwość, rozszczepianie, filtrowanie, dehorencja)	Elastyczność Wytrzymałość mechaniczna Nanotarcie i tarcie powierzchniowe Napężenie własne	Przenikanie w głąb materiału oraz przenikanie przez membrany i błony	

Najbardziej interesującymi materiałami pod względem technologicznym są sztuczne nanostruktury, do których zalicza się [2]:

– struktury nano-trójwymiarowe:

- Kropka kwantowa-cząstka materialna o rozmiarach nanometrycznych w trzech wymiarach, w której ilość atomów jest tak mała, że posiada właściwości optyczne i elektryczne atomu, a nie ciała stałego [2].
- Druty kwantowe – to struktury, w których ruch **elektronów** jest ograniczony w kierunkach poprzecznych, i pozbawiony ograniczeń w kierunku podłużnym. Ograniczeniem tym są najczęściej bardzo niewielkie rozmiary poprzeczne drutu. Taka struktura charakteryzuje się tym, że energie elektronów związane z ruchem poprzecznym są skwantowane, natomiast ruch elektronów w kierunku podłużnym odbywa się tak jak w kryształach masowym (w szczególnym przypadku jest to ruch swobodnych nośników). To z kolei powoduje, że opór przewodnika i jego przewodność są skwantowane [13].
- struktury nano-dwuwymiarowe:
 - Nanorurki węglowe – są zbudowane z atomów **węgla**, mających postać **walców** ze zwiniętego **grafenu** (pojedyncza płaszczyzna krystalicznego grafitu). Najcieńsze mają średnicę rzędu jednego **nanometra**, a ich długość może być miliony razy większa. Wykazują niezwykłą **wytrzymałość** na rozrywanie i unikalne własności **elektryczne**, oraz są znakomitymi przewodnikami **ciepła**. Te właściwości sprawiają, że są badane jako obiecujące materiały do zastosowań w **nanotechnologii**, **elektronice**, optyce i **badaniach materiałowych** [14].
 - nanostruktury molekularne:
 - Duża molekula w postaci łańcucha, mająca co najmniej jeden wymiar nanometryczny. Nanostrukturą molekularną może być DNA.

NANOTECHNOLOGIA A PRZEMYSŁ SPOŻYWCZY

Według Kuzmy i VerHagena [7] nanonauka jest kluczem do technologii dwudziestego pierwszego wieku. Nanotechnologia posiada ogromne możliwości do tworzenia wielu produktów o szerokim zastosowaniu. Technologia ta znalazła także zastosowanie w sektorze spożywczym, opakowaniowym, a także w rolnictwie. Nie ma jeszcze dokładnego określenia dla żywności zawierającej nanocząstki, ani żywności wyprodukowanej za pomocą nanotechnologii, w związku z tym określa się ją ogólnie jako nanożywność (nanofood).

Nanożywność powoli wkracza na rynek. Według badań Alianz zysk z tego sektora wzrośnie z 7,0 miliardów \$ w 2005 roku do 20,4 miliardów w roku 2010 [1]. Wprowadzanie na rynek produktów nano można porównać z wprowadzaniem GMO (Genetically Modified Organisms). Konsument ma cały czas negatywny stosunek do „rzeczy” nowych i jest to związane z małą wiedzą dotyczącą tych produktów. Z drugiej strony nauka nadal posiada małą wiedzę na temat pozytywnych, bądź negatywnych oddziaływań nanożywności na ludzki organizm, z powodu braku badań długoterminowych. Według Hutchinsona [6] obecne dane są niewystarczające, by ocenić bezpieczeństwo nanotechnologii, a często pojawiają się sprzeczne informacje dotyczące tej dziedziny. Według niego przemysł, któremu najbardziej zależy na akceptacji nanotechnologii przez społeczeństwo, powinien odegrać główną rolę w promocji tej dziedziny nauki i badaniu wpływu nowej technologii na środowisko i zdrowie ludzi.

Poniżej przedstawiono kierunki wykorzystania nanotechnologii w rolnictwie, przemyśle spożywczym oraz opakowaniowym [11, 12]:

1. Nanocząstki w żywności (barwniki, zagęszczacze, ulepszacze, sensory, detektory toksyn);
 - tworzenie nanokapsuł pozwala na poprawę jakości żywności. Kapsuły zamykają cenne składniki odżywcze w swojej strukturze, a następnie dodawane są do żywności. Po spożyciu aktywny czynnik uwalnia się i dostaje do organizmu. Taka metoda powoduje, że produkt nie zmienia swojego smaku ani zapachu, ułatwia przyswajalność oraz ochrania nietrwale substancje odżywcze.
2. Nanocząstki poprawiające bezpieczeństwo wytwarzania;
 - wprowadzono do użycia frytkownicy pokryte warstwą nanoceramiczną. Ich rozwinięta powierzchnia ogranicza utlenianie się tłuszczów i przedłuża żywotność używanych olejów,
 - zastosowano preparaty zawierające proteiny luminescencyjne w postaci nanocząstek, które wiążą się z bakteriami i po oświetleniu promieniami ultrafioletowymi wskazują położenie bakterii poprzez jej świecenie,
 - opracowano przenośny nanosensor, wykrywający patogeny i toksyny, co umożliwia badanie żywności na dowolnym etapie produkcji.
3. Zwiększenie wydajności produkcji rolnej;
 - opracowano nanokolojdy miedziowe, wykazujące silną grzybobójczość, osiąganą przy stężeniach mniejszych niż preparaty pestycydowe.

4. Opakowania wskazujące termin przydatności produktów oraz wydłużające przydatność produktów żywnościowych;
 - stworzenie nowego syntetycznego materiału zawierającego nanocząstki srebra, służącego do pakowania żywności. Nanosrebro wykazuje właściwości bakterio-bójcze, co powoduje przedłużenie trwałości produktu. Jednakże niektórzy uważają, że cząstki srebra mogą migrować z opakowania do produktu, co miałyby negatywny wpływ na zdrowie człowieka.
5. Membrany do filtracji wody.
6. Redukcja ilości odpadów.
7. Przetwarzanie odpadów w wartościowe produkty.
8. Recykling opakowań, opakowania szybko degradowalne.

PODSUMOWANIE

Nanonauka jest nowym działem w nauce, który bardzo dynamicznie się rozwija. Jest to spowodowane coraz większymi inwestycjami państwowymi i prywatnymi w nowe technologie. Nanotechnologia ma duże potencjalne zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, również w przemyśle spożywczym. W codziennym życiu można zaobserwować coraz więcej produktów, które zostały wyprodukowane przy wykorzystaniu nanotechnologii np. opakowania, sensory i detektory toksyn.

LITERATURA

- [1] Alianz & OECD.: Opportunities and risks of nanotechnology, Munich: Alianz, 2005.
- [2] Dobrodziej J., Mazurkiewicz A.: Obszary badawcze nanonauk i nanotechnologii, Nanonauki i nanotechnologie, Stan i perspektywy rozwoju (red. A. Mazurkiewicz), Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom, 2007.
- [3] Edwards S.: The Nanotech Pioneers, WILEY-CCH, 2006.
- [4] Gradoń L., Podgórski A.: Otrzymywanie nanostrukturalnych cząstek do zastosowań medycznych, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 25, 1915-1923, 2004.
- [5] Hullmann A.: Who is winning the global nanorace, Nature Nanotechnology 1 (2), 81-83, 2006.
- [6] Hutchison J.: Greener Nanoscience: A Proactive Approach to Advancing Applications and Reducing Implications of Nanotechnology, ACS Nano, 2 (3), 395-402, 2008.
- [7] Kuzma J., VerHagen P.: Nanotechnology in agriculture and food production, DC: Woodrow Wilson International Center for Scholars, 2006.
- [8] Michalczewski R., Mazurkiewicz A.: Geneza nanonauk i nanotechnologii, Nanonauki i nanotechnologie, Stan i perspektywy rozwoju (red. A. Mazurkiewicz), Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom, 2007.
- [9] Mitura S., Niedzielski P., Walkowiak B.: NANODIAM New Technologies for medical applications: studying and production of carbon surfaces allowing for controllable bioactivity, PWN, Warszawa, 2006.

- [10] Olszyna A.: Twardość a kruchość tworzyw ceramicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004.
- [11] Varshney M., Waggoner P., Tan C., Aubin K., Montagna R., Craighead H.: Prion protein detection using nanomechanical resonator arrays and secondary mass labeling, *Analytical Chemistry*, 80 (6), 2141-2148, 2008.
- [12] Wawrzyński R., Karsznia W.: Zastosowanie nanotechnologii, Nanonauki i nanotechnologie, Stan i perspektywy rozwoju (red. A. Mazurkiewicz), Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom, 2007.
- [13] http://pl.wikipedia.org/wiki/Druty_kwantowe.
- [14] <http://pl.wikipedia.org/wiki/Nanorurki>.
- [15] www.nasa.gov.

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

SUMMARY

A basic information about nanomaterials is presented in this article. Nanomaterials are substances which are created in shape of grains or drops in nanometric scale (m^0). Activity of nanomaterials mainly depends on its surface and it is often very different than bulk materials. Technical applications, which are mentioned in this text, are specific and original. Nanomaterials are promising and perspective direction of researches and implementations in food technology and their examples are presented in the text.