

Jerzy Choma

## Zastosowanie nanoporowatych materiałów do oczyszczania wody

Woda jest niewątpliwie jednym z najbardziej znanych związków chemicznych występujących na Ziemi. Jest ona niezbędna do funkcjonowania większości znanych form życia. Choć ludzkość uznaje wodę za jeden z najważniejszych surowców naturalnych, to jednak bardzo często stan czystości rzek, jezior i mórz jest niezadowalający. Zanieczyszczenia wody zazwyczaj występują w postaci [1]:

- mikroorganizmów chorobotwórczych (głównie bakterii) i skomplikowanych cząstek organicznych, niemających struktury komórkowej (wirusów), drobnych organizmów, przeważnie heterotroficznych (*protoza*), pasożytów i innych drobnoustrojów patogennych, takich jak glony, grzyby, pierwotniaki i ich toksyny; łącznie te zanieczyszczenia są nazywane zanieczyszczeniami biologicznymi,

- zanieczyszczeń organicznych, do których można zaliczyć związki aromatyczne i ich pochodne, chloropochodne alifatyczne, barwniki, związki ropopochodne, tworzywa sztuczne i pestycydy,

- rozpuszczonych zanieczyszczeń nieorganicznych, takich jak sole, substancje biogenne, metale toksyczne i związki radioaktywne,

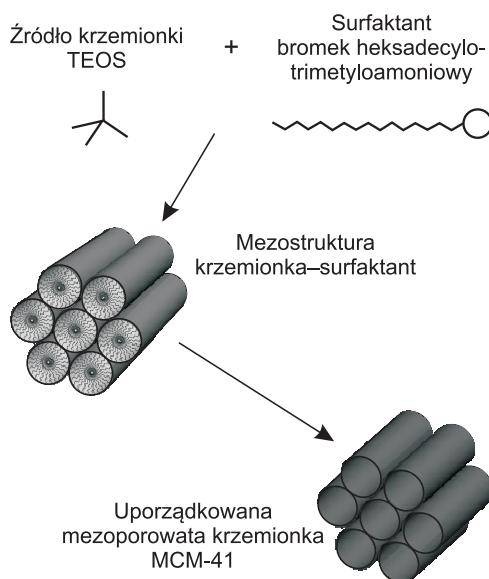
- zawiesin, które w istotny sposób mogą zmniejszać dostęp światła do głębszych warstw wody,

Z tego względu badane są różne metody służące odsalaniu i oczyszczaniu wody, ze szczególnym uwzględnieniem wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Metody te polegają m.in. na wykorzystaniu zjawisk adsorpcji, biodegradacji, fotodegradacji, katalizy, fotokatalizy itp. Większość tych metod oparta jest na wykorzystaniu zaawansowanych materiałów, takich jak materiały porowate [2], membrany polimerowe [3], nieorganiczne i organiczne flokulanty [4], utleniacze [5], fotokatalizatory [6], materiały mikrobiologiczne [7] itp. Istotny postęp w dziedzinie oczyszczania wody związany jest z otrzymywaniem nowoczesnych, zaawansowanych materiałów. Materiały porowate, w szczególności porowate węgle (np. węgle aktywne [8, 9], makroporowate sadze, mikroporowate aktywne włókna węglowe [10]) i funkcjonalne polimery są powszechnie stosowane w przemysłowych procesach usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza z powodu wyjątkowych właściwości tych materiałów, a głównie ich dużej powierzchni właściwej, dużej porowatości, nieznacznej aktywności chemicznej oraz dużej mechanicznej wytrzymałości. Na przykład węgle

aktywne są wykorzystywane do usuwania z wody tych substancji, które trudno ulegają biodegradacji (np. barwniki organiczne) [9].

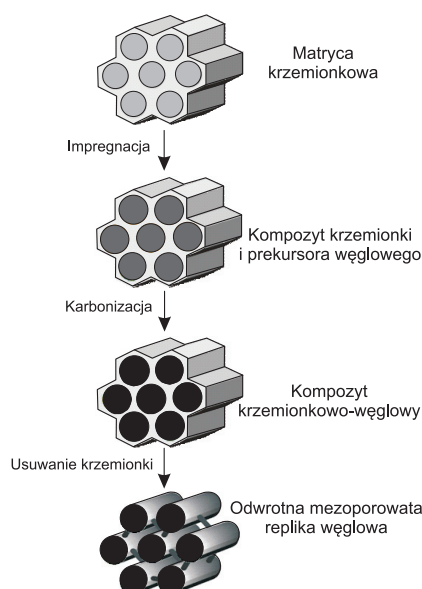
W niniejszej pracy skoncentrowano się na wykorzystaniu w procesach oczyszczania wody nowoczesnych materiałów nanoporowatych, w tym uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych i węglowych.

Na początku lat 90. ubiegłego wieku zsyntezowano po raz pierwszy nową klasę materiałów nanoporowatych – uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe (ordered mesoporous silicas – OMSs) [11, 12]. Cechą charakterystyczną tych materiałów jest duża powierzchnia właściwa i duża objętość porów, a ponadto stosunkowo mała ilość grup silanolowych na powierzchni ścianek porów, w porównaniu z konwencjonalną krzemionką. Na przykład rodzina uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych o symbolu MCM-41 ma heksagonalnie uporządkowane pory o wymiarach od ok. 1,5 nm do ok. 7÷8 nm. Istotną właściwością tych materiałów jest to, że w procesie syntezy, którego schemat przedstawiono na rysunku 1, istnieje możliwość precyzyjnej kontroli wymiaru, kształtu i objętości porów, która zazwyczaj przekracza sumaryczną wartość 0,7 cm<sup>3</sup>/g i powierzchni właściwej, która zazwyczaj jest większa od 700 m<sup>2</sup>/g.



Rys. 1. Schemat syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów MCM-41

Fig. 1. Synthesis of ordered mesoporous siliceous materials MCM-41



Rys. 2. Schemat syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych metodą twardego odwzorowania [15]

Fig. 2. Synthesis of ordered mesoporous carbons by the hard-templating method [15]

Proces syntezy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych składa się z następujących etapów:

- przygotowanie roztworu krzemionki,
- przygotowanie roztworu związku powierzchniowo czynnego (surfaktantu),
- zmieszanie roztworów krzemionki i surfaktantu w celu wytrącenia uporządkowanego materiału krzemionkowego,
- obróbka hydrotermiczna,
- filtrowanie, przemywanie, suszenie i usuwanie surfaktantu w procesie kalcynacji lub ekstrakcji.

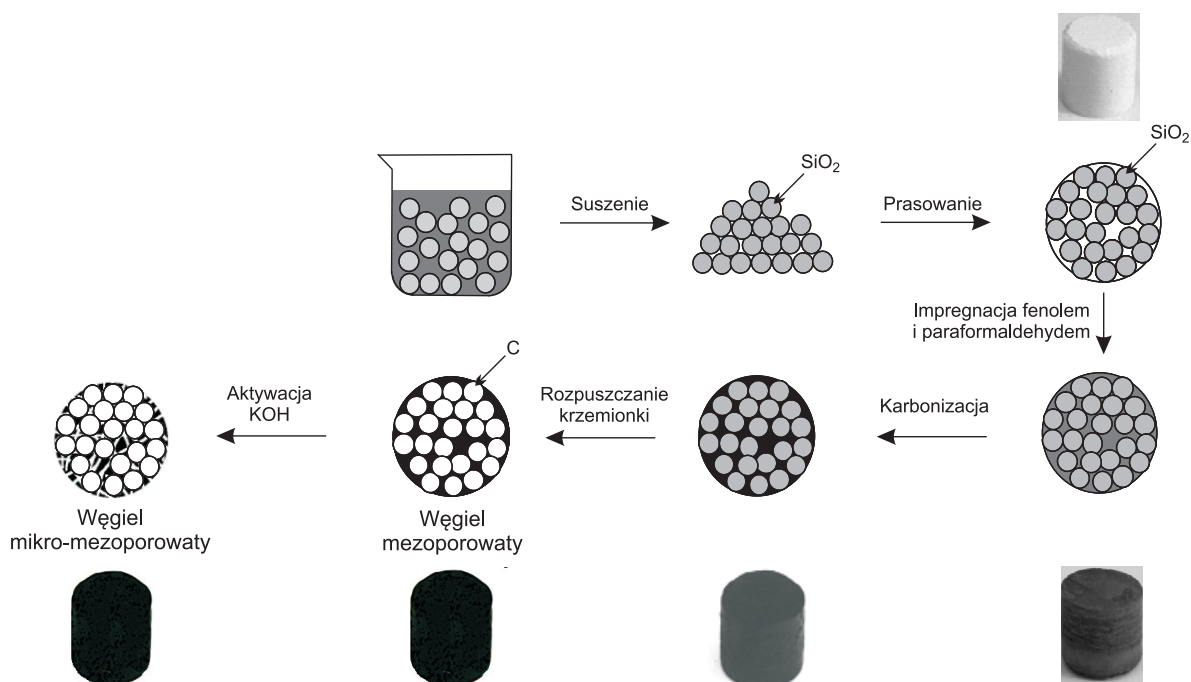
Heksagonalne materiały MCM-41 to nie jedyni przedstawiciele nowej klasy adsorbentów krzemionkowych.

Inne uporządkowane materiały krzemionkowe mają strukturę regularną (MCM-48), lamelarną (MCM-50), a także heksagonalną (SBA-3, FSM-16).

Z kolei pod koniec lat 90. ubiegłego wieku po raz pierwszy, stosując metodę twardego odwzorowania (hard-templating – HT) matrycy krzemionkowej, zsyntezowano uporządkowane mezoporowate węgle (ordered mesoporous carbons – OMCs) [13,14]. W efekcie zastosowania tej metody otrzymano mezoporowate węgle, jako odwrotną replikę uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, takich jak MCM-48 czy FDU-1. Odwzorowanie uporządkowanych mezoporowatych krzemionek polegało na wypełnieniu porów tych krzemionek prekursorem węglowym, karbonizacji tego prekursora i ostatecznym rozpuszczeniu twardej matrycy. Schemat tego procesu przedstawiono na rysunku 2.

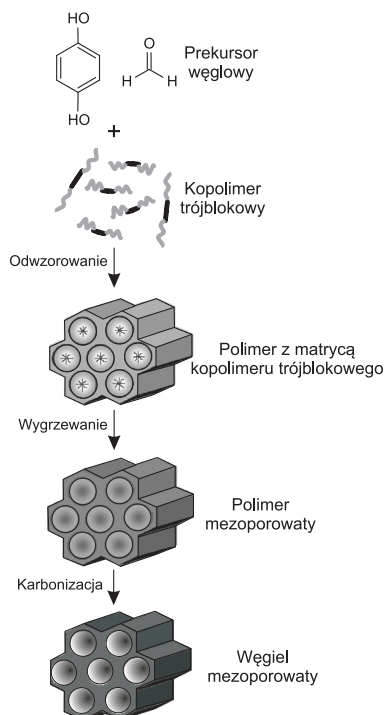
Po raz pierwszy uporządkowane mezoporowate węgle otrzymała grupa R. Ryoo [16] w 1999 r., stosując uporządkowaną krzemionkę MCM-48 jako twardą matrycę i sacharozę jako prekursor węglowy. Strukturalne i adsorpcyjne właściwości tak otrzymanego węgla zależały nie tylko od matrycy krzemionkowej, ale również od właściwości prekursora węglowego. M. Jaroniec i wsp. [17] zaproponowali ciekawą metodę otrzymywania mezoporowatych materiałów węglowych w postaci monolitów z wykorzystaniem krzemionki koloidalnej. Schemat tej metody pokazano na rysunku 3.

Ostateczny monolit węglowy może zawierać nano-cząstki metalu, jeśli zostały dodane w trakcie syntezy, lub też może zostać poddany aktywacji (np. za pomocą KOH w wysokiej temperaturze) w celu rozwinięcia struktury mikroporowatej i otrzymania ostatecznie mikro-mezoporowatego monolitu węglowego. Chociaż metodę twardego odwzorowania wszechstronnie przebadano, to jednak – jak się wydaje – jest ona mało przydatna do otrzymywania węgla w dużych ilościach, dlatego że proces ten jest wieloetapowy, a co najważniejsze – wymaga rozpuszczenia matrycy krzemionkowej za pomocą żrących roztworów NaOH lub HF.



Rys. 3. Schemat otrzymywania mezoporowatego i mikro-mezoporowatego węgla metodą odwzorowania monolitu koloidalnej krzemionki oraz fotografie próbek z poszczególnych etapów syntezy [17]  
Fig. 3. Synthesis of mesoporous and micro-mesoporous carbons by using a colloidal silica monolith as a hard template; pictures of the sample were taken at particular stages of the process [17]

Kilka lat później, po otrzymaniu uporządkowanych mezoporowatych materiałów węglowych metodą twardego odwzorowania, zaproponowano metodę miękkiego odwzorowania (soft-templating – ST), która bardzo różni się od metody twardego odwzorowania. Strategia tej metody oparta jest na odwzorowaniu matrycy utworzonej z cząsteczek kopolimeru trójblokowego przez cząsteczki polimeryzujących związków organicznych, które pełnią funkcję prekursorów węglowych. W efekcie na pewnym etapie syntezy otrzymuje się nanokompozyt organiczno-organiczny. Dalsza termiczna obróbka tego nanokompozytu w temperaturze powyżej 400 °C prowadzi do usieciowania prekursorów węglowych oraz usunięcia cząsteczek kopolimeru trójblokowego z wnętrza struktury nanokompozytu. Jeszcze większy wzrost temperatury do ok. 850 °C, w atmosferze obojętnej, np. przepływającego azotu, powoduje karbonizację prekursorów węglowych. Schemat tej metody pokazano na rysunku 4. Znaczące zmniejszenie liczby etapów otrzymywania mezoporowatych uporządkowanych węgla metodą miękkiego odwzorowania, ale przede wszystkim termodegradacja matrycy kopolimerowej oraz stosowanie odczynników bardziej przyjaznych środowisku (najczęściej etanolu i wody) powoduje, że otrzymywanie tych materiałów może być realizowane w większej skali.



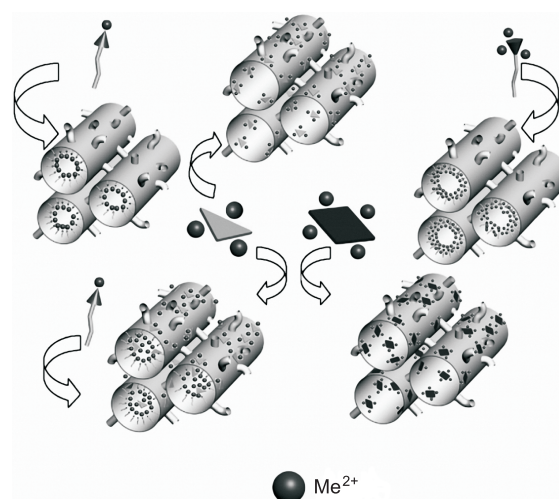
Rys. 4. Schemat syntezy uporządkowanych mezoporowatych węgla metodą miękkiego odwzorowania [14, 15]

Fig. 4. Synthesis of ordered mesoporous carbons by the soft-templating method [14, 15]

Dwie grupy badawcze zainicjowały dynamiczny rozwój metody miękkiego odwzorowania. D. Zhao i wsp. [18] zaproponowali syntezę w środowisku zasadowym, wykorzystując NaOH do wstępnej polimeryzacji fenolu i formaldehydu (prekursorów węglowych), po czym uzyskaną mieszaninę zobojętniono po dodaniu kopolimeru trójblokowego (miękkiej matrycy), aby stworzyć odpowiednie warunki do miękkiego odwzorowania. S. Dai i wsp. [19] zaproponowali natomiast polimeryzację floroglucyny i formaldehydu (prekursorów węglowych) w obecności trójblokowego kopolimeru w środowisku kwasowym, z użyciem HCl jako katalizatora tej polimeryzacji.

## Adsorpcja jonów metali ciężkich

Odkąd otrzymano uporządkowane mezoporowate krzemionki, są one szeroko wykorzystywane do adsorpcji jonów metali ciężkich z wody, jednakże większość klasycznie otrzymywanych mezoporowatych uporządkowanych krzemionek ma ograniczoną pojemność adsorpcyjną w stosunku do jonów metali ciężkich. Aby zwiększyć tę pojemność niezbędne jest przyłączenie do powierzchni krzemionkowej odpowiednich grup funkcyjnych i wytworzenie specyficznych miejsc aktywnych. Na szczęście grupy –OH związane z krzemem (grupy silanolowe) łatwo ulegają podstawieniu i wymianie na inne grupy. Są dwa różne podejścia do wprowadzania tych grup na powierzchnię krzemionkową: pierwsze – modyfikacja posyntezyowa i drugie – modyfikacja jednoetapowa (tzw. kokondensacja). W obu tych metodach najczęściej wykorzystywane są organosilany, wraz z którymi dostarcza się na powierzchnię krzemionkową różne terminalne grupy funkcyjne (rys. 5) [20].

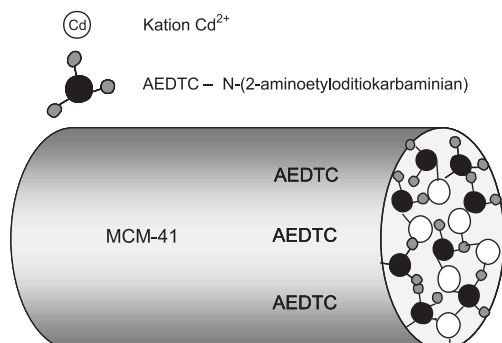


Rys. 5. Hipotetyczny model wiązania jonów metali ciężkich (Me<sup>2+</sup>) za pomocą różnych rodzajów grup funkcyjnych obecnych w mezoporowatych krzemionkach [20]

Fig. 5. Hypothetical model of heavy metal ions (Me<sup>2+</sup>) binding with different functional groups present in mesoporous silicas [20]

Bardzo ważnym osiągnięciem było otrzymanie materiałów krzemionkowych ze związanymi na powierzchni grupami tiolowymi, które wykazują wyjątkowo duże powinowactwo do jonów Hg<sup>2+</sup>, będących jednymi z najgroźniejszych jonów występujących w zanieczyszczonej wodzie. Ligandy zawierające grupy tiolowe (tioalkohole, tiomocznik, tioetery itp.) są na dużą skalę wykorzystywane do modyfikacji powierzchni mezoporowatych krzemionek MCM-41 i SBA-15 tak, aby uzyskać duże pokrycie powierzchni i aby te grupy były łatwo dostępne. Takie hybrydowe połączenia wykazują bardzo duże powinowactwo i dużą pojemność adsorpcyjną względem jonów Hg<sup>2+</sup> (nawet setki miligramów na jeden gram adsorbentu). Materiały te charakteryzują się również dużą stabilnością i selektywnością, także względem innych jonów metali ciężkich. Wykazano, że tak modyfikowane krzemionki skutecznie usuwają jony rtęci z zanieczyszczonej wody zawierającej 10 gHg/m<sup>3</sup>. Ponadto tak związane jony rtęci w mezoporach materiału krzemionkowego są niedostępne dla bakterii o wymiarach znacznie większych od mezoporów i w ten sposób nie powstaje śmiertelnie toksyczny metylek rtęci. Czynnikiem wpływającym na ilość adsorbowanych jonów Hg<sup>2+</sup> są pH, porowatość, struktura adsorbentu itp.

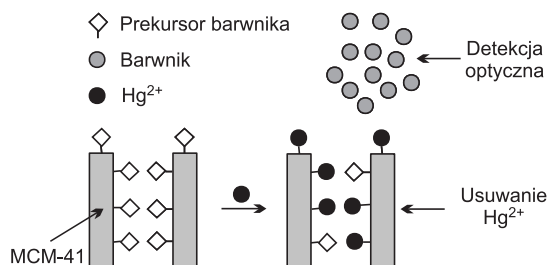
Analogiczne materiały z terminalnie związanymi grupami anionowymi – zasadowymi (aminy, mocznik, poliamidoaminy itp.) lub karboksylowymi wykazują właściwości skutecznego wiązania takich jonów metali ciężkich, jak:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  [21]. Stwierdzono, że proces adsorpcji jonów metali ciężkich polega na ich powierzchniowym kompleksowaniu (rys. 6) [22].



Rys. 6. Schemat kompleksowania jonów  $\text{Cd}^{2+}$  na powierzchni modyfikowanych ścianek materiałów MCM-41 [22]

Fig. 6. Binding model of  $\text{Cd}^{2+}$  ions on the modified pore walls of mesoporous materials MCM-41 [22]

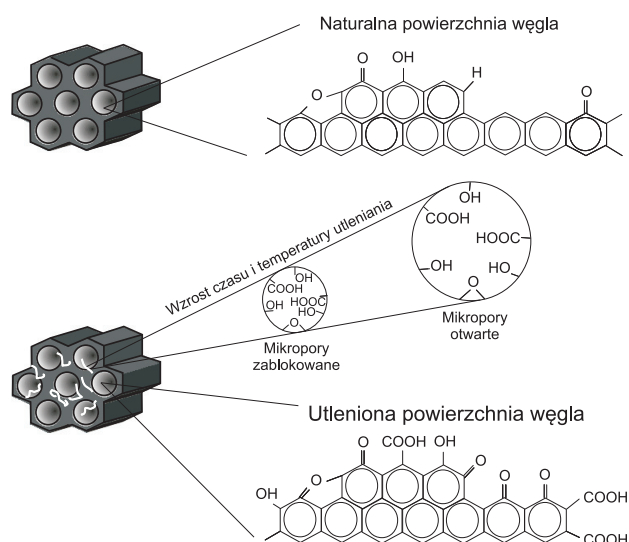
Ostatnim ciekawym osiągnięciem było wykazanie, że za pomocą uporządkowanych mezoporowatych krzemionek można zarówno adsorbować jony metali, jak i wykrywać ich rodzaj. Na przykład mezoporowata krzemionka zawierająca zaadsorbowany chemoczuJNIK, np. barwnik typu squarylium, specyficznje reaguje z jonami  $\text{Hg}^{2+}$  znajdującymi się w wodzie – jony  $\text{Hg}^{2+}$  adsorbowane na powierzchni mezoporowatej krzemionki wypierają z niej cząsteczki barwnika. W tym samym czasie, kiedy następuje adsorpcja jonów  $\text{Hg}^{2+}$  np. na materiale MCM-41, woda zabarwia się na kolor ciemnoniebieski (rys. 7).



Rys. 7. Schemat adsorpcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i ich równoczesnej detekcji [23]

Fig. 7. Adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  ions and their simultaneous detection [23]

Tak więc detekcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  związanej z desorpcją barwnika towarzyszy adsorpcja tych jonów, a pojemność adsorpcyjna wynosi ok. 1,7 mmol/g [23]. Tak więc modyfikowane mezoporowate organokrzemionki, ale także i uporządkowane mezoporowate węgle, wykazują dużą pojemność adsorpcyjną względem jonów metali. Szczególnie przydatne wydają się być uporządkowane mezoporowate węgle, które charakteryzują się dużą porowatością, przewidywalną strukturą porowatą i wymiarami porów, dużą trwałością termiczną, a ich powierzchnię można łatwo modyfikować (rys. 8). Nie bez przyczyny uważa się, że mogą to być adsorbenty nowej generacji. Na przykład ostatnio otrzymany uporządkowany mezoporowaty węgiel FDU-15 [24], o powierzchni modyfikowanej grupami karboksylowymi, wykazywał wyjątkowo dużą pojemność adsorpcyjną (ok. 1 mmol/g) względem jonów metali ciężkich.

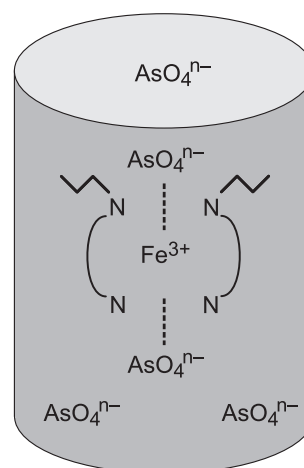


Rys. 8. Schemat modyfikacji mezoporowatego węgla FDU-15 [24]

Fig. 8. Modification of mesoporous carbon FDU-15 [24]

## Adsorpcja anionów

Woda bywa zanieczyszczona wieloma różnymi anionami, np. arsenianowym(V), fosforanowym(V), chromianowym(VI), selenianowym(VI), renianowym(VII) itp. Ich podwyższone ilości budzą powszechne zaniepokojenie. Specyficzna adsorpcja mająca na celu usuwanie tych anionów z wody jest jednym z ważniejszych problemów chemii, biologii, inżynierii materiałowej i inżynierii środowiska. Podstawowa strategia usuwania tych toksycznych anionów sprowadza się do ich adsorpcji na uporządkowanych mezoporowatych krzemionkach modyfikowanych grupami aminowymi z przyłączonymi metalami, które z kolei mogą wiązać toksyczne aniony jako ligandy tworząc odpowiednie kompleksy (rys. 9) [25]. Matryca krzemionkowa może również bezpośrednio wiązać aniony za pomocą dodatnich grup amoniowych [26].



Rys. 9. Schemat adsorpcji anionów arsenianowych za pomocą kationów metalu przejściowego ( $\text{Fe}^{3+}$ ) związanej na powierzchni mezoporowatej krzemionki modyfikowanej grupami aminowymi [25]

Fig. 9. Adsorption model of arsenate ion on the transition metal cations ( $\text{Fe}^{3+}$ ) captured by amino-functionalized mesoporous silica [25]

Krzemionki modyfikowane etylenodiaminą tworzą poprzez te grupy chelaty z jonami  $\text{Cu}^{2+}$ , które z kolei wiążą jony arsenianowe(V) i chromianowe(VI). Otrzymuje się w ten sposób selektywne adsorbenty krzemionkowe o dużej pojemności [27]. Mezoporowate krzemionki modyfikowane grupami aminowymi i dalej z przyłączonymi kationami metali ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) są bardzo skutecznymi adsorbentami do zatrzymywania anionu arsenianowego(V) [25]. Powinowactwo i pojemność adsorpcyjna krzemionki zawierającej kationy metalu maleją w następującej kolejności  $\text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . Maksymalna pojemność adsorpcyjna materiału krzemionkowego modyfikowanego kationami  $\text{Fe}^{3+}$  względem jonów  $\text{AsO}_4^{3-}$  wynosi 2,5 mmol/g. Pojemność adsorpcyjna materiału krzemionkowego MCM-41, modyfikowanego grupami aminowymi z koordynacyjnie związanymi kationami  $\text{Fe}^{3+}$ , względem oksojonu arsenianowego(V) wynosi 1,56 mmol/g, chromianowego(VI) – 0,99 mmol/g, selenowego(VI) – 0,81 mmol/g oraz molibdenianowego(VI) – 1,29 mmol/g [28].

Porównując adsorpcyjne usuwanie jonów metali ciężkich oraz anionów za pomocą modyfikowanych uporządkowanych mezoporowatych krzemionek trzeba podkreślić, że wyników badań tych ostatnich nie jest zbyt wiele. Prawdopodobnie dzieje się tak dlatego, że ujemnie naładowana powierzchnia krzemionki oraz aniony z trudnością tworzą stabilne i trwałe wiązania i w związku z tym skuteczność tych badań jest bardzo ograniczona. Przyszłe badania powinny być skoncentrowane na syntezie nowych mezoporowatych kompozytowych materiałów zawierających nanocząstki tlenków żelaza, które wykazują dużą pojemność adsorpcyjną względem anionów arsenianowych(V).

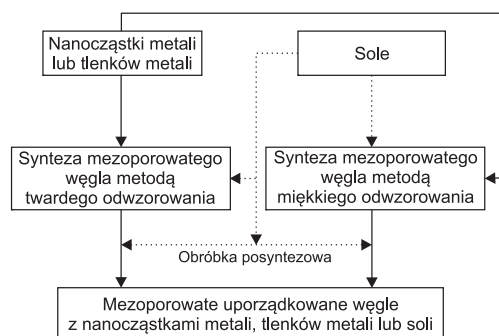
### Adsorpcja zanieczyszczeń organicznych

Mezoporowate uporządkowane materiały są szeroko stosowane jako adsorbenty do usuwania wielu związków organicznych z wody. Jednym z najczęściej badanych zagadnień jest adsorpcja barwników z roztworów wodnych za pomocą uporządkowanych krzemionek. Podobnie do adsorpcji jonów metali ciężkich, uporządkowane mezoporowate krzemionki modyfikowane grupami karboksylowymi lub aminowymi są wykorzystywane do adsorpcji barwników zasadowych i kwasowych. Modyfikowane mezoporowate krzemionki wykazują bardzo dobrą selektywność i bardzo dużą szybkość adsorpcji, ponieważ pomiędzy ich dużą powierzchnią aktywną a cząsteczkami barwnika występują bardzo silne oddziaływania elektrostatyczne [29]. Zarówno adsorbent, jak i barwnik mogą być bardzo łatwo odzyskane w wyniku prostego przemywania wodnym roztworem kwasu lub zasady. Nawet niemodyfikowane uporządkowane materiały krzemionkowe mogą być użyteczne do usuwania związków organicznych z roztworów wodnych pod warunkiem, że materiały te zawierają surfaktanty, przy użyciu których zostały otrzymane. Na przykład takie zanieczyszczenia, jak kwasy mono-, di- oraz trichlorooctowe, toluen, naftalen czy oranż metylowy mogą być skutecznie zatrzymywane za pomocą hybrydowego materiału krzemionkowego zawierającego bromek heksadecylo-trimetyloamoniowy, używany do syntezy mezoporowatej krzemionki. Warto podkreślić, że materiał krzemionkowy poddany procesowi kalcynacji, w wyniku którego usunięto z jego porów cząsteczki surfaktantu, bardzo słabo adsorbuje te związki. Jest to spowodowane zmianą chemicznej budowy powierzchni tej krzemionki i złym oddziaływaniem z nią takich adsorbatów [30]. Ponieważ zanieczyszczenia organiczne są najczęściej bardziej lub

mniej hydrofobowe, to można przewidywać, że ich lepszymi adsorbentami będą uporządkowane mezoporowate węgle niż uporządkowane mezoporowate krzemionki. Węgiel jest inertny, trwały, lekki i zazwyczaj hydrofobowy i dlatego wykazuje duże powinowactwo do zanieczyszczeń organicznych. Ponadto, w przeciwieństwie do uporządkowanych mezoporowatych krzemionek, które muszą mieć centra adsorpcyjne, na mezoporowatych węglach wystarczająca do skutecznego zatrzymywania wielu związków organicznych jest adsorpcja fizyczna, która bardzo skutecznie przebiega na niemodyfikowanych węglach. Dlatego uporządkowane mezoporowate węgle są bardzo szeroko stosowane do usuwania barwników i innych związków organicznych z wody. Mają one dużą pojemność adsorpcyjną i charakteryzują się dużą szybkością adsorpcji wywołaną ułatwioną dyfuzją do wnętrza porów [31–33].

W związku z ostatnimi osiągnięciami w zakresie otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgli metodą miękkiego odwzorowania, być może będą one tanimi materiałami następnej generacji o bardzo dużej pojemności adsorpcyjnej, stosowanymi do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody. Na przykład uporządkowane mezoporowate węgle mają ekstremalnie dużą pojemność adsorpcyjną w stosunku do serii barwników organicznych (np. ponad 800 mg/g w przypadku chlorku metylotioniny oraz chlorowodoru heksametylo-p-rozniliny – fioletu krystalicznego) [34].

Oprócz dużej porowatości, uporządkowane mezoporowate kompozytowe materiały krzemionkowe i węglowe charakteryzują się niekiedy wyrafinowanymi i specyficznymi właściwościami, np. magnetycznymi, które mogą mieć pożądaną wpływ na procesy adsorpcji i separacji. Mezoporowate kompozytowe materiały otrzymuje się w wyniku dodawania nanocząstek metali, tlenków metali lub soli na etapie syntezy materiału lub też w procesie obróbki posyntezowej (rys. 10) [35]. Dodawane mogą być nanocząstki Ag, Au, Pt, Pd,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz sole  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , a także kwas  $\text{HAuCl}_4$ .



Rys. 10. Schemat sposobów otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgli metodą twardego i miękkiego odwzorowania z dodatkiem nanocząstek metali, tlenków metali i soli [35]

Fig. 10. Schematic illustration of the synthesis of ordered mesoporous carbons by hard- and soft-templating methods with the addition of metal, metal oxide and salt nanoparticles [35]

Z punktu widzenia specyficznego oczyszczania wody i szczególnych właściwości antybakteryjnych, najważniejsze są mezoporowate materiały węglowe z nanocząstkami srebra. Do włókien węglowych otrzymanych ze smoly węglowej aktywowanych parą wodną można dodawać nanocząstki srebra [36]. Tak otrzymany kompozyt węglowo-srebrny wykazywał dobre właściwości adsorpcyjne względem jodu i błękitu metylenowego z roztworów wodnych. W pracy [37] omówiono otrzymanie uporządkowanego mezoporowatego węgla CMK-3 z nanocząstkami srebra

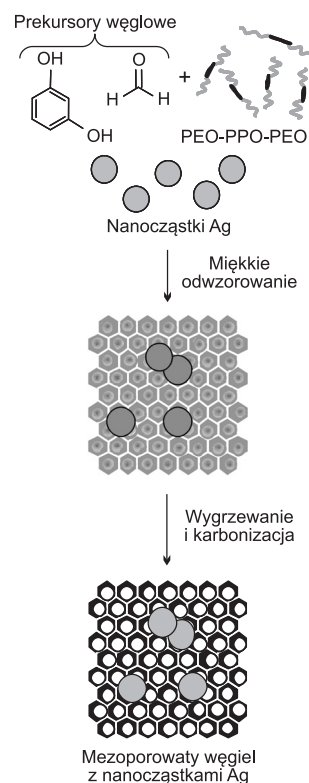
w wyniku impregnacji tego węgla roztworem  $\text{AgNO}_3$ , a następnie termicznego rozkładu tej soli. Na podstawie badań za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazano, że nanocząstki srebra o wymiarach ok. 3 nm znajdują się w tunelowych porach węgla CMK-3. Badania antybakteryjnych właściwości kompozytów węglowo-srebranych otrzymanych w wyniku impregnacji włókien węglowych roztworem azotanu(V) srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) wykazały, że włókna impregnowane zaledwie 1% wag. roztworem  $\text{AgNO}_3$  wykazują silne właściwości antybakteryjne w stosunku do gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*) oraz pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*) [38]. W przypadku opisywanych kompozytów, na podstawie badań za pomocą TEM i XRD stwierdzono, że nanocząstki srebra są niejednorodnie rozproszone w matrycy węglowej.

Inny interesujący sposób otrzymywania mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra metodą twardego odwzorowania nanokoloidalnej krzemionki zaproponowali M. Jaroniec i wsp. [17] i J. Choma i wsp. [39]. Opracowana synteza polegała na prasowaniu koloidalnych nanocząstek krzemionki i srebra do postaci monolitu, który zaimpregnowano żywicą fenolową będącą prekursorem węglowym. Tak przygotowany materiał kompozytowy skarbonizowano i rozpuszczono matrycę krzemionkową za pomocą kwasu fluorowodorowego. Ostateczny mezoporowaty węgiel z nanocząstkami srebra charakteryzował się dużymi i jednorodnymi mezoporami odzwierciedlającymi kształt i wymiar nanocząstek zastosowanej krzemionki (kulki o średnicy ok. 27 nm), dużą powierzchnią właściwą (ok.  $830 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i dużą objętością porów (ok.  $2,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

Możliwości zastosowania nanomateriałów do oczyszczania wody zawiera praca przeglądowa [40], w której przedstawiono najnowsze osiągnięcia w zastosowaniu nowych nanomateriałów w procesach oczyszczania wód powierzchniowych, podziemnych oraz ścieków przemysłowych zanieczyszczonych jonami metali ciężkich, radionuklidami, rozpuszczonymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi, a także bakteriami i wirusami.

Ostatnio interesujący sposób otrzymywania uporządkowanych mezoporowatych węgla z nanocząsteczkami srebra zaproponowali J. Choma i wsp. [41]. Materiały te otrzymano metodą miękkiego odwzorowania (rys. 11), wykorzystując rezorcynol i formaldehyd, jako prekursor węglowe, oraz kopolimer trójblokowy Lutrol F127 ( $\text{EO}_{101}\text{PO}_{56}\text{EO}_{101}$ ), jako miękką matrycę. Nanocząstki srebra o wymiarach ok. 90 nm, w dwóch różnych ilościach (10% wag. i 20% wag.), wprowadzano do matrycy węglowej. Ostatecznie kompozytowe materiały węglowo-srebrone charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą (ok.  $650 \text{ m}^2/\text{g}$ ) oraz dużą całkowitą objętością porów (ok.  $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), w której udział objętości mezoporów wynosił ok. 70%. Funkcje rozkładu objętości porów wykazały obecność mikroporów o wymiarach ok. 2 nm i mezoporów o wymiarach ok. 6 nm. Zdjęcia SEM wskazywały na heterogeniczność wymiarów nanocząstek srebra zawartych w strukturze węglowej kompozytów węglowo-srebranych. Stwierdzono występowanie zarówno pojedynczych, jak i zaglomerowanych nanocząstek srebra o różnych kształtach i wymiarach od 50 nm do kilkuset nanometrów.

Dobrze rozwinięta struktura porowata kompozytowych materiałów węglowych z osadzonymi na nich nanocząstkami srebra lub cząstkami złota [42] stwarza możliwość ich wykorzystania w wielu procesach katalitycznych i adsorpcyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów oczyszczania wody.



Rys. 11. Schemat otrzymywania mezoporowatych węgla z nanocząstkami srebra metodą miękkiego odwzorowania [41]

Fig. 11. Illustration of the soft-templating synthesis of mesoporous carbons with embedded silver nanoparticles [41]

## Podsumowanie

Uporządkowane mezoporowate materiały zyskują coraz większe znaczenie w procesach adsorpcji, separacji i przechowywania substancji. Intensywny rozwój badań dotyczących usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza, kontroli tych zanieczyszczeń, a także przechowywania gazów i energii miał w ostatniej dekadzie istotne znaczenie. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą, dużą objętość porów oraz regularne pory o określonych wymiarach, uporządkowane mezoporowate materiały wykazują niespotykane właściwości adsorpcyjne względem wielu różnych nieorganicznych i organicznych substancji niepożądanych w wodzie przeznaczonej do spożycia.

Mezoporowate materiały charakteryzują się szybką kinetyką adsorpcji, dużą pojemnością adsorpcyjną i dużą trwałością. Ponadto ich duża powierzchnia właściwa i duża aktywność powierzchniowa stwarzają możliwości wytwarzania specyficznych miejsc aktywnych, do których mogą być przyłączane cząsteczki niepożądanych zanieczyszczeń. W związku z tym uporządkowane mezoporowate materiały z funkcjonalnymi grupami w strategii oczyszczania wody pełnią rolę materiałów zaawansowanych i nowoczesnych. Warto podkreślić, że niekiedy procesy modyfikacji posyntezowej wywołują też negatywne skutki, np. mogą powodować zmniejszenie porowatości materiału, a także nie udaje się niekiedy uzyskać jednorodnego rozkładu grup funkcyjnych. W rezultacie tego obserwuje się zmniejszenie ich pojemności adsorpcyjnej, co prawdopodobnie jest spowodowane blokowaniem mezoporów. Tak zwana kondensacja, czyli modyfikacja materiału w procesie jego otrzymywania, prowadzi do powstania materiału hybrydowego z jednorodnym rozkładem grup funkcyjnych, ale z kolei część z nich może być niedostępna w przypadku

dużych cząsteczek adsorbentu. W związku z tym w przyszłych badaniach należy uwzględnić uzyskanie największej z możliwych gęstości i pełnej dostępności grup funkcyjnych, z jak najmniejszym zmniejszeniem porowatości, a także z ułatwieniem dyfuzji molekularnej i zwiększeniem kinetyki adsorpcji. Z tego punktu widzenia uporządkowane mezoporowate materiały węglowe, szczególnie otrzymywane metodą miękkiego odwzorowania w wyniku organiczno-organicznego oddziaływania cząsteczek prekursorów węglowych i cząsteczek kopolimeru trójblokowego jako miękkiej matrycy, mogą być adsorbentami następnej generacji. Mogą one z pełnym powodzeniem zastąpić przede wszystkim węgle aktywne czy aktywne włókna węglowe. Z drugiej strony wysoka selektywność i rozpoznanie cząsteczek adsorbentu powinno być innym ważnym przedmiotem przyszłych badań.

Uporządkowane mezoporowate kompozyty mają ponadto niekiedy podwójne lub wielofunkcyjne właściwości. Służą do wykrywania, adsorpcji i separacji. Istnieje także możliwość ich regeneracji, przez co materiały te stwarzają nowe możliwości ich zastosowań. Z punktu widzenia praktycznego wykorzystania adsorbenty sferyczne lub monolityczne są łatwiejsze do stosowania, a co ważniejsze – mają lepsze właściwości kinetyczne w adsorpcji w porównaniu z adsorbentami pylistymi. Niestety wykorzystanie modyfikowanych mezoporowatych adsorbentów w wielocyklicznych procesach adsorpcji i regeneracji ciągle jeszcze jest bardzo ograniczone. Na przykład pojemność adsorpcyjna uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych modyfikowanych grupami tiolowymi do adsorpcji jonów  $Hg^{2+}$  maleje o 30÷50% już po pierwszej regeneracji. Dlatego w przyszłych badaniach należy poszukiwać adsorbentów o znacznie lepszej cyklicznej stabilności w procesie ich regeneracji [43].

*Praca naukowa została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę, jako granty nr NN 204154836 i nr BS 038/2011.*

## LITERATURA

1. D. ZHAO, M. JARONIEC, B.S. HSIAO: Editorial for themed issue on 'Advanced materials in water treatments'. *Journal of Materials Chemistry* 2010, Vol. 20, pp. 4476–4477.
2. D.W. BRUCE, R. WALTON, D. O'HARE: Porous Materials. John Wiley & Sons Inc., London 2010.
3. J. MARCHAND-BRYNAERT: Polymer membranes. In: P. SOMASUNDARAN, A. HUBBARD [Eds.]: Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Taylor and Francis, London 2011.
4. H.I. HEITNER: Flocculating agents. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc., London 2004.
5. Oxidation technologies for water and wastewater treatment IV. *Water Science and Technology* 2007, Vol. 55, No. 12.
6. M. KANEKO, I. OKURA: Photocatalysis. Springer-Verlag, Berlin 2002.
7. M. MARA, N. HORAN [Eds.]: The Handbook of Water and Wastewater Microbiology. Academic Press, London 2003.
8. H. JANKOWSKA, A. SWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood, Chichester 1991.
9. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Adsorpcja błękitu metylenowego z roztworów wodnych na węglach aktywnych. *Ochrona Środowiska* 1991, vol. 13, nr 2, ss. 41–44.
10. J.B. DONNET, T.K. WANG, S. REBOUILLAT, J.C.M. PENG [Eds.]: Carbon Fibers. Marcel Dekker, New York 1998.
11. J.S. BECK, J.C. VARTULI, W.J. ROTH, M.E. LEONOWICZ, C.T. KRESGE, K.D. SCHMITT, C.T.-W. CHU, D.H. OLSON, E.W. SHEPPARD, S.B. McCULLEN, J.B. HIGGINS, J.L. SCHLENKER: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society* 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
12. C.T. KRESGE, M.E. LEONOWICZ, W.J. ROTH, J.C. VARTULI, J.S. BECK: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992, Vol. 359, pp. 710–712.
13. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK: Mezoporowate węgle: Synteza i właściwości. *Wiadomości Chemiczne* 2008, vol. 61, nr 5–6, ss. 373–402.
14. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, K. JEDYNAK: Adsorpcyjne właściwości nanoporowatych materiałów węglowych otrzymywanych z wykorzystaniem matryc krzemionkowych i polimerowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 17–24.
15. M. JARONIEC: Development of Microporosity in Templated Mesoporous Carbons for Advanced Applications. Abstracts of the International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2010), Sydney 2010.
16. R. RYOO, S.H. JOO, S. JUN: Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, Vol. 103, pp. 7743–7747.
17. M. JARONIEC, J. CHOMA, J. GÓRKA, A. ZAWIŚLAK: Colloidal templating synthesis of carbonaceous monoliths assuring formation of uniform spherical mesoporous and incorporation of inorganic nanoparticles. *Chemistry of Materials* 2008, Vol. 20, pp. 1069–1075.
18. Y. MENG, D. GU, F. ZHANG, Y. SHI, L. CHENG, D. FENG, Z. WU, Z. CHEN, Y. WAN, A. STEIN, D. ZHAO: A family of highly ordered mesoporous polymer resin and carbon structures from organic-organic self-assembly. *Chemistry of Materials* 2006, Vol. 18, pp. 4447–4464.
19. Z. LI, C. LIANG, S. DAI: Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie. International Edition* 2008, Vol. 47, pp. 3696–3717.
20. O. OLKHOVYK, M. JARONIEC: Chemically-modified mesoporous silicas and organosilicas for adsorption and detection of heavy metal ions. In: G.E. FRYXELL, G. CAO [Eds.]: Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents and Sensors. World Scientific, Singapore 2007, pp. 179–212.
21. A. HEIDARI, H. YOUNESI, Z. MEHRABAN: Removal of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal* 2009, Vol. 153, pp. 70–79.
22. P. STATHI, K. DIMOS, M.K. KARAKASSIDES, Y. DELIGIANNAKIS: Mechanism of heavy metal uptake by a hybrid MCM-41 material: Surface complexation and EPR spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, Vol. 343, pp. 374–380.
23. J.V. ROS-LIS, R. CASASUS, M. COMES, C. COLL, M.D. MARCOS, R. MARTINEZ-MANEZ, F. SANCENON, J. SOTO, P. AMOROS, J. EL HASKOURI, N. GARRO, K. RURACK: A mesoporous 3D hybrid material with dual functionality for  $Hg^{2+}$  detection and adsorption. *Chemistry A European Journal* 2008, Vol. 14, pp. 8267–8278.
24. Z.X. WU, P.A. WEBLEY, D.Y. ZHAO: Comprehensive study of pore evaluation, mesostructural stability, and simultaneous surface functionalization of ordered mesoporous carbon (FDU-15) by wet oxidation as a promising adsorbent. *Langmuir* 2010, Vol. 26, pp. 10277–10286.
25. H. YOSHITAKE, T. YOKOI, T. TATSUMI: Adsorption behavior of arsenate at transition metal cations captured by amino-functionalized mesoporous silicas. *Chemistry of Materials* 2003, Vol. 15, pp. 1713–1721.
26. S. HAMOUDI, A. EL-NEMAR, K. BELKACEMI: Adsorptive removal of dihydrogenphosphate ion from aqueous solution using mono-, di- and triammonium-functionalized SBA-15. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010, Vol. 343, pp. 615–621.

27. G.E. FRYXEL, J. LIU, T.A. HAUSER, Z.M. NIE, K.F. FER-  
RIS, S. MATTIGOD, M.L. GONG, R.T. HALLEN: Design  
and synthesis of selective mesoporous anion traps. *Chemistry  
of Materials* 1999, Vol. 11, pp. 2148–2154.
28. T. YOKOI, T. TATSUMI, H. YOSHIKATE: Fe<sup>3+</sup> coordi-  
nated to amino-functionalized MCM-41: An adsorbent for  
the toxic oxyanions with high capacity, resistability to in-  
hibiting anions, and reusability after a simple treatment.  
*Journal of Colloid and Interface Science* 2004, Vol. 274,  
pp. 451–457.
29. Z. YAN, S. TAO, J. YIN, G. LI: Mesoporous silicas func-  
tionalized with a high density of carboxylate groups as efficient  
adsorbents for the removal of basic dyestuffs. *Journal of Ma-  
terials Chemistry* 2006, Vol. 16, pp. 2347–2353.
30. Y.X. ZHAO, M.Y. DING, D.P. CHEN: Adsorption properties  
of mesoporous silicas for organic pollutants in water. *Analyti-  
ca Chimica Acta* 2005, Vol. 542, pp. 193–198.
31. X. YUAN, S.-P. ZHAO, W. XING, H.-Y. CUI, X.-D. DAI,  
X.-M. LIU, Z.-F. YAN: Aqueous dye adsorption on ordered  
mesoporous carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*  
2007, Vol. 310, pp. 83–89.
32. D.A. ASOUHIDOU, K.S. TRIANATAFYLLIDIS, N.K. LA-  
ZARIDIS, K.A. MATIAS, S.-S. KIM, T.J. PINNAVAIA:  
Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered  
hexagonal and disordered mesoporous carbons. *Microporous  
and Mesoporous Materials* 2009, Vol. 117, pp. 257–267.
33. Z. WU, Y. MENG, D. ZHAO: Nanocasting fabrication of  
ordered mesoporous phenol-formaldehyde resins with var-  
ious structures and their adsorption performances for basic  
organic compounds. *Microporous and Mesoporous Materials*  
2010, Vol. 128, pp. 165–179.
34. X. ZHUANG, Y. WAN, C. FENG, Y. SHEN, D. ZHAO: Highly  
efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater  
on ordered mesoporous carbons. *Chemistry of Materials*  
2009, Vol. 21, pp. 706–716.
35. J. CHOMA, J. GÓRKA, M. JARONIEC, K. JEDYNAK:  
Otrzymywanie i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych  
węgli z nanocząstkami ditlenku tytanu. *Biuletyn WAT* 2011,  
vol. 60, nr 2, ss. 265 – 283.
36. S.K. RYU, S.Y. KIM, Z.J. LI, M. JARONIEC: Characterization  
of silver-containing pitch-based activated carbon fibers. *Journal  
of Colloid and Interface Science* 1999, Vol. 220, pp. 157–162.
37. J.M. CAO, Y.L. CAO, X. CHANG, M.B. ZHENG, J.S. LIU,  
H.M. JI: Synthesis of silver nanoparticles within ordered  
CMK-3 mesoporous carbon. *Studies in Surface Science and  
Catalysis* 2005, Vol. 156, pp. 423–426.
38. S.-J. PARK, Y.-S. JANG: Effect of micropore filling by silver  
and anti-bacterial activity of activated carbon fiber treated  
with AgNO<sub>3</sub>. *Journal of the Korean Industrial and Engi-  
neering Chemistry* 2002, Vol. 13, pp. 166–172.
39. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK:  
Mezoporowate materiały węglowe: Synteza z wykorzystaniem  
matryc krzemionkowych i charakterystyka właściwości ad-  
sorpcyjnych. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 3–15.
40. N. SAVAGE, M.S. DIALLO: Nanomaterials and water puri-  
fication: Opportunities and challenges. *Journal of Nanopar-  
ticle Research* 2005, Vol. 7, pp. 331–342.
41. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Morfo-  
logia i właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nano-  
cząstkami srebra. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 1, ss. 3–8.
42. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. MARSZEWSKI,  
M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych  
węgli z cząstkami złota. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33,  
nr 3, ss. 3–8.
43. Z. WU, D. ZHAO: Ordered mesoporous materials as adsorbents.  
*Chemical Communications* 2011, Vol. 47, No. 12, pp. 3332–3338.

**Choma, J. Application of Nanoporous Materials in Water Treatment. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 4, pp. 15–22.**

**Abstract:** Adsorption processes involving new generation adsorbents can noticeably facilitate the removal of such toxic substances as heavy metal ions, complex anions and various organic pollutants. These new adsorbents include siliceous and carbonaceous mesoporous materials. Their unique adsorption properties are attributable to a high surface area, uniform and accessible pores of desired sizes, a large pore volume and an interconnected structure of pores. The well-developed and active surface of these materials can be easily modified, thus enabling the preparation of adsorbents with desired adsorption properties. It has been demonstrated that the incorporation/embedding of metal, metal oxide and inorganic salt nanoparticles into

the siliceous or carbonaceous matrix of these materials may also allow for tailoring their adsorption properties. In this work presented are the available methods for the synthesis of ordered mesoporous siliceous and carbonaceous materials. Special emphasis is placed on the modification methods that allow for the use of mesoporous materials in water treatment. Examples of methods for the synthesis of carbon-based composites with metal, metal oxide and inorganic salt nanoparticles are described, considering the beneficial effect of those materials on the adsorption-based water treatment process. It can be expected that in near future the role of ordered mesoporous carbon and silica materials in water treatment will gain in importance.

**Keywords:** Ordered mesoporous silica, ordered mesoporous carbons, synthesis, properties, modification, water treatment.