

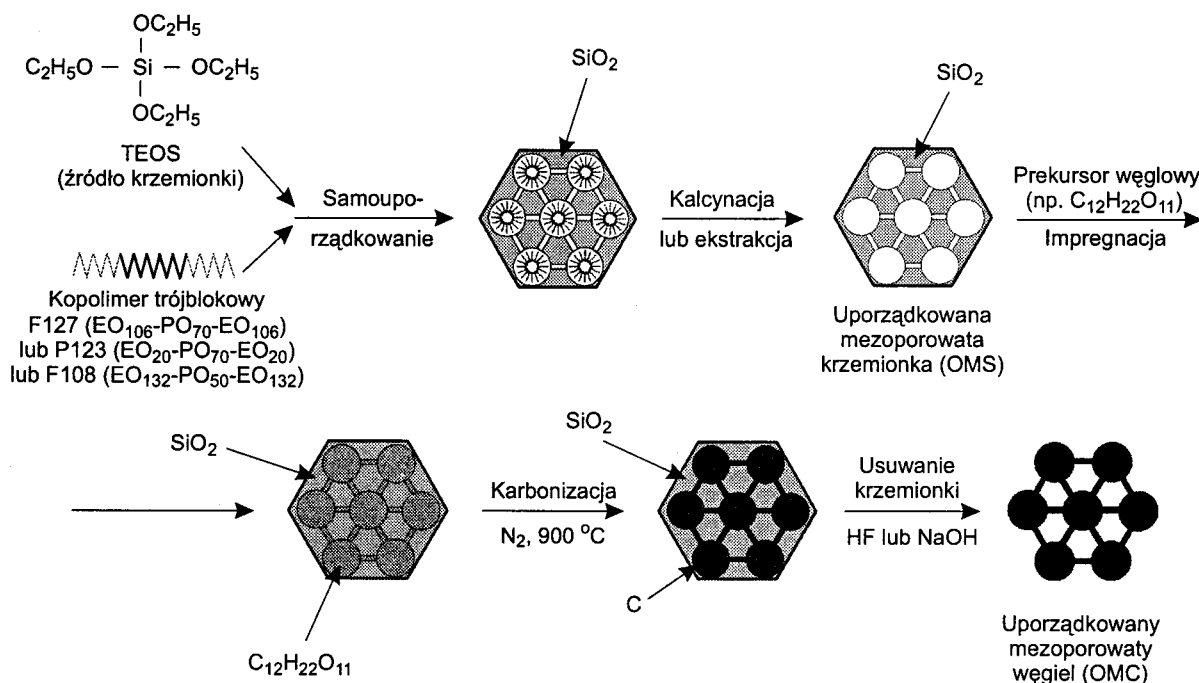
Jerzy Choma, Mietek Jaroniec, Marcin Kloske

## Zastosowanie uporządkowanych nanomateriałów krzemionkowych i węglowych w inżynierii środowiska

Pojawienie się w 1992 r. dwóch pierwszych prac [1,2] na temat uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych z rodziny MCM-41 zapoczątkowało niezwykle zainteresowanie tymi materiałami na całym świecie. Jak dotąd ukazało się blisko 10 tysięcy prac naukowych dotyczących uporządkowanych materiałów nanoporowatych (ONM – Ordered Nanoporous Materials). Tak ogromne zainteresowanie tymi materiałami, w szczególności w zakresie ich syntezy, zaowocowało odkryciem wielu nowych nieorganicznych, organicznych i hybrydowych uporządkowanych mezostruktur, o ściśle określonej porowatości, morfologii i właściwościach powierzchniowych. Bardziej szczegółowe dane na temat syntezy i właściwości tych materiałów znaleźć można w pracach Sayari i Liu [3], Stein i wsp. [4], Sayari i Hamoudi [5], Schüth i Schmidt [6], Soler-Illia i wsp. [7], Stein [8] oraz Chomy i wsp. [9,10].

Uporządkowane nanoporowate materiały krzemionkowe, organokrzemionkowe, krzemionkowo-węglowe i węglowe

z heksagonalnymi, regularnymi i klatkopodobnymi nanostrukturami o określonych wymiarach, otrzymano w odpowiednich warunkach przy użyciu właściwie dobranych matryc, takich jak związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) [1,2], oligomery [11] i kopolimery blokowe [12]. Schemat tradycyjnej syntezy uporządkowanego mezoporowatego materiału krzemionkowego (OMS – Ordered Mesoporous Silica) i dalej z niego syntezy uporządkowanego mezoporowatego materiału węglowego (OMC – Ordered Mesoporous Carbon) przedstawiono na rysunku 1 [13]. Wyżej wymienione organiczne substancje są wykorzystywane jako tzw. miękkie matryce do otrzymywania uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych i węglowych. Usuwanie wyżej wspomnianych miękkich matryc z organiczno/nieorganicznych nanostrukturalnych kompozytów, poprzez ich kalcynację lub ekstrakcję, prowadzi do wytworzenia otwartych przestrzeni (porów), które są wykorzystywane w procesie adsorpcji lub innych podobnych procesach.



Rys. 1. Schemat syntezy uporządkowanego mezoporowatego węgla (OMC) przy użyciu uporządkowanej mezoporowatej krzemionki (OMS) jako stałego wzorca [13]

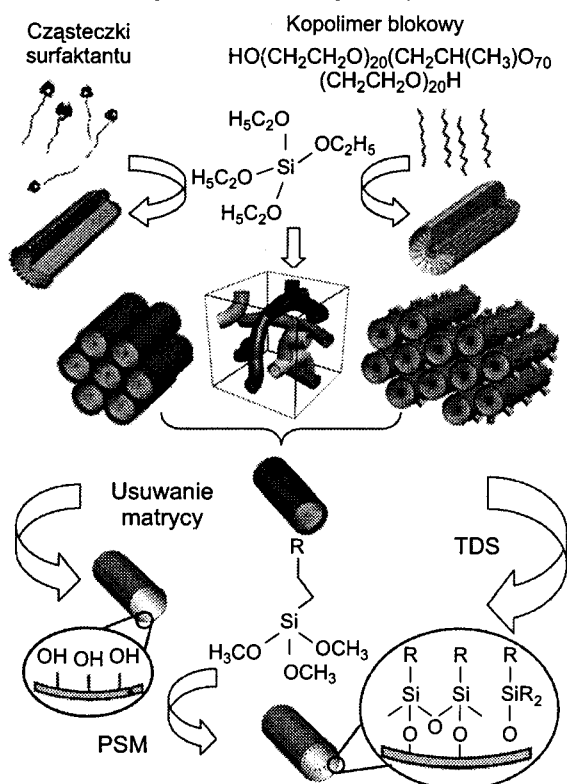
Prof. dr hab. inż. J. Choma: Akademia Świętokrzyska, Instytut Chemii, ul. Chęcińska 2, 25-020 Kielce, [choma@pu.kielce.pl](mailto:choma@pu.kielce.pl)  
 Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, Ohio 44242, USA, [jaroniec@kent.edu](mailto:jaroniec@kent.edu)  
 Dr inż. M. Kloske: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

W ten sposób otrzymane uporządkowane materiały nanoporowate mogą być także wykorzystywane jako tzw. stałe matryce do syntezy innych uporządkowanych nanoporowatych materiałów, takich jak nieorganiczne tlenki, węgle i polimeryczne adsorbenty, których otrzymywanie na drodze miękkiego odwzorowania jest bardziej skomplikowane. Pomimo

dużej liczby prac dotyczących różnorodnych nanostruktur wciąż istnieje znaczne zainteresowanie nowymi metodami otrzymywania uporządkowanych materiałów nanoporowatych, z wykorzystaniem procesów miękkiego i twardego odwzorowania, w celu otrzymania materiałów o określonych wymiarach porów, dużej powierzchni właściwej i dużej pojemności adsorpcyjnej.

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd najważniejszych metod syntezy uporządkowanych materiałów nanoporowatych, przeznaczonych do wykorzystania w procesach związanych z inżynierią środowiska, takich jak zmniejszenie emisji dwutlenku węgla, usuwanie gazowych organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń poprzez adsorpcję lub katalityczną degradację połączoną z detoksykacją tych substancji, usuwanie jonów metali ciężkich z wód, oczyszczanie wody z radionuklidów, bakterii i wirusów itp. W pracy zostały także poruszone zagadnienia dotyczące zastosowania uporządkowanych nanoporowatych krzemionek i organokrzemionek oraz uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych w szeroko pojętej inżynierii środowiska

Wiele grup badawczych koncentruje się na syntezie nanomateriałów o różnorodnej strukturze i chemicznej budowie powierzchni, tak aby zapewnić znacznie lepsze właściwości uporządkowanych materiałów nanoporowatych (ONM), w porównaniu z materiałami konwencjonalnymi. Znakomitą ilustracją w tym zakresie jest synteza ONM metodą miękkiego odwzorowania, która doprowadziła do otrzymania nowej rodziny materiałów z uporządkowanymi strukturami nanoporów. Dalej istnieje możliwość modyfikacji (funkcjonalizacji) tych materiałów różnymi grupami powierzchniowymi. Na rysunku 2 przedstawiono schemat syntezy uporządkowanych mezoporowatych krzemionek z wykorzystaniem surfaktantów (część lewa) oraz polimerów (część prawa) jako wzorców [14].



Rys. 2. Schemat syntezy i modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych krzemionek (PSM – modyfikacja posyntezowa, TDS – synteza z usunięciem wzorca) [14]

Po utworzeniu sieci krzemionkowej (i usunięciu wzorca), na rysunku zilustrowanej jako sieć heksagonalna i jednorodna (sześcienna), można przeprowadzić posyntezową modyfikację (PSM – Post-Synthesis Modification) uporządkowanych krzemionek. Możliwa jest też modyfikacja uporządkowanych mezoporowatych krzemionek w wyniku zastąpienia, w trakcie syntezy, wzorca cząsteczkami substancji modyfikującej. W skrócie metodę tę określa się jako TDS (Template Displacement Synthesis). W efekcie tych działań otrzymuje się OMS, w których do ścianek porów zostały przyłączone odpowiednie ligandy (R).

### Zastosowanie uporządkowanych materiałów nanoporowatych do usuwania dwutlenku węgla

Najróżniejsze uporządkowane materiały nanoporowate z modyfikowaną powierzchnią badano jako adsorbenty do usuwania dwutlenku węgla z fazy gazowej. Xu i wsp. [15,16] zastosowali materiał krzemionkowy MCM-41 modyfikowany polietylenoiminą do adsorpcji  $\text{CO}_2$  i uzyskali pojemność adsorpcyjną ok.  $250 \text{ mgCO}_2/\text{g}$ . Również Shen i wsp. [17] badali właściwości adsorpcyjne materiału krzemionkowego MCM-41 modyfikowanego  $\text{La}_2\text{O}_3$  względem  $\text{CO}_2$ . Badano również adsorpcję  $\text{CO}_2$  na materiałach krzemionkowych MCM-41 zawierających Al, Fe, Cu i Zn [18]. Materiały krzemionkowe MCM-41 zawierają dwuwymiarowe (2D) heksagonalne uporządkowane mezopory (symetria grupy  $P6mm$ ), podczas gdy materiały krzemionkowe MCM-48 mają strukturę uporządkowaną trójwymiarowo (3D) o symetrii  $Ia3d$ . Macario i wsp. [18] badali adsorpcję  $\text{CO}_2$  na materiałach MCM-48 modyfikowanych specyficznymi metalami, podczas gdy adsorpcję  $\text{CO}_2$  na MCM-48 modyfikowanych aminami badali Huang i wsp. [19] oraz Kim i wsp. [20].

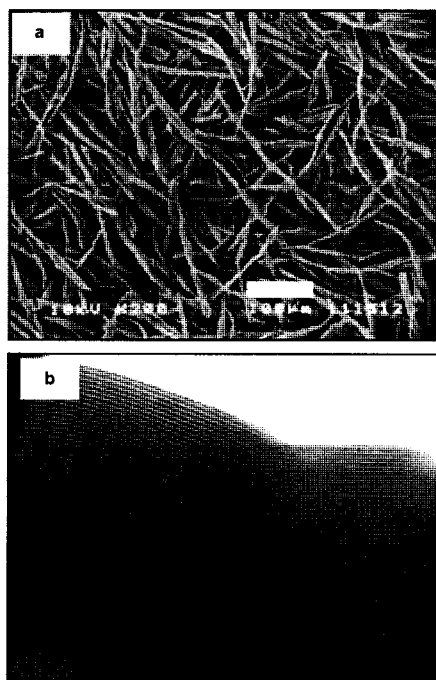
W literaturze można znaleźć wiele artykułów naukowych poświęconych zastosowaniu modyfikowanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych otrzymanych z wykorzystaniem wzorców polimerowych (np. SBA-15 modyfikowanych aminami) do pochłaniania dwutlenku węgla [21,22]. SBA-15 jest uporządkowanym mezoporowatym materiałem krzemionkowym zawierającym większe pory o heksagonalnym uporządkowaniu 2D. Jednak w odróżnieniu od MCM-41 materiał SBA-15 zawiera nieregularne mikropory umiejscowione w ściankach regularnych mezoporów. Tak więc mikropory łączą uporządkowane mezopory tworząc wspólną sieć 3D mikro- i mezoporowatą. Materiały SBA-15 z aminowymi grupami funkcyjnymi są bardzo obiecującymi materiałami do adsorpcji  $\text{CO}_2$ . Ich pojemność adsorpcyjna jest analogiczna do odpowiednio modyfikowanych materiałów typu MCM-41 [23].

### Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe i węglowe jako adsorbenty lotnych związków organicznych i innych zanieczyszczeń gazowych

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe i węglowe są bardzo obiecującymi adsorbentami do usuwania lotnych związków organicznych [24–27]. Zhao i wsp. [24] pokazali, że niektóre typowe lotne związki organiczne, takie jak benzen, czterochlorek węgla czy n-heksan, są zatrzymywane przez takie materiały, jak MCM-41, w stopniu znacznie lepszym niż klasyczne adsorbenty, takie jak zeolity czy węgle aktywne. Wyniki porównawczych badań adsorpcji izopentanu i toluenu na OMS (otrzymywanych z wykorzystaniem surfaktantów i polimerów jako wzorców), takich jak MCM-41

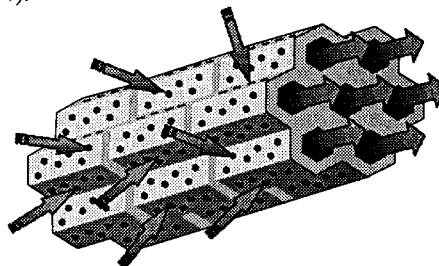
i SBA-15, przedstawili Serrano i wsp. [26]. Ueno i wsp. [25] badali adsorpcję benzenu, toluenu i ksylenu na materiałach SBA-15 i SBA-16. Ten ostatni materiał jest uporządkowanym materiałem krzemionkowym o porach klatkowych i symetrii  $Im3m$ . Stwierdzono, że badane OMS mają większą selektywność względem benzenu niż względem toluenu i ksylenu. W 2002 r. Ueno i wsp. [28] opisali konstrukcję mikrofluidalnego urządzenia zawierającego sproszkowany OMS do wykrywania mieszaniny benzenu, toluenu i o-ksylenu. Za pomocą tego urządzenia możliwa jest detekcja benzenu za poziomu ok. 100 ppb. Unikalna 3D mezo- i mikroporowata struktura materiałów SBA-15 i innych OMS otrzymanych przy użyciu polimerowych wzorców czyni te materiały bardzo atrakcyjnymi do adsorpcji najróżniejszych węglowodorów. Van Bavel i wsp. [27] badali materiały SBA-15 w procesie adsorpcji heksanu, heptanu i metylopentanu. Newalkar i wsp. [29,30] testowali materiały SBA-15 jako potencjalne adsorbenty lekkich węglowodorów, takich jak metan, etan, etylen, acetylen, propan i propylen. Stwierdzili oni, że pojemność adsorpcyjna tych adsorbentów względem etylenu i propylenu była większa niż względem odpowiednich alkanów. Badania te wskazały na silniejsze oddziaływanie materiałów SBA-15 z alkanami niż z odpowiadającymi im alkanami. Było to spowodowane obecnością mikroporów uzupełniających strukturę mezoporowatą tych materiałów. Pokazano, że próbki SBA-15 z rozwiniętą mikroporowatością adsorbują więcej etylenu. Badania te wykazały, że adsorpcja najróżniejszych węglowodorów na OMS takich jak SBA-15, otrzymanych z wykorzystaniem wzorców polimerowych, podobnie jak rozdzielanie mieszanin alkanu i alkenu oraz węglowodorów aromatycznych i alifatycznych może być kontrolowana poprzez rozwinięcie mikroporowatości w tych materiałach.

Kosuge i wsp. [31] opublikowali wyniki dynamicznej adsorpcji i desorpcji lotnych związków organicznych, takich jak toluen i benzen, na trzech rodzajach mezoporowatych krzemionek SBA-15, o tym samym średnim wymiarze mezoporów ok. 5,7 nm, oraz na krzemionce MCM-41 z mniejszymi mezoporami, ok. 2,1 nm. Włókнопodobna krzemionka SBA-15 (rys. 3) wykazuje nadzwyczajne właściwości ochronne, bardzo dużą pojemność adsorpcyjną i łatwą desorpcję względem lotnych związków organicznych.



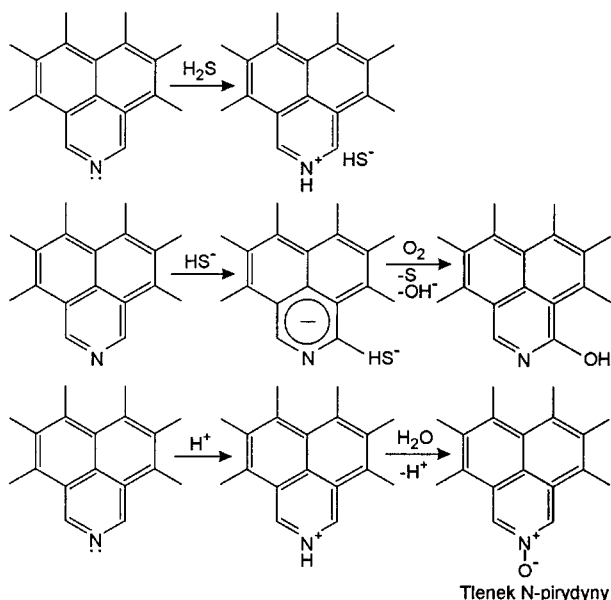
Rys. 3. Zdjęcie włókien krzemionki SBA-15 (a – skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), b – transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM))

Bardzo duża pojemność dynamiczna włókнопodobnych materiałów krzemionkowych względem lotnych związków organicznych wynika z obecności bimodalnego systemu porów, składającego się z długich jednowymiarowych mezoporowatych kanałów połączonych uzupełniającymi mikroporami (rys. 4).



Rys. 4. Schematyczny obraz procesu adsorpcji i desorpcji lotnych związków organicznych na włóknach krzemionkowych o bimodalnej strukturze porowatej (strzałki węższe obrazują proces adsorpcji w mikroporach, strzałki szersze obrazują proces desorpcji poprzez mezopory) [31]

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe i węglowe są wykorzystywane do adsorpcji innych gazowych zanieczyszczeń. Na przykład materiały MCM-48 (modyfikowany aminami) i MCM-41 (modyfikowany polietylenoiminami) były wykorzystywane do adsorpcji siarkowodoru. Bandosz i wsp. [33] otrzymali nowe adsorbenty krzemionkowo-węglowe przeznaczone do adsorpcji i utleniania siarkowodoru. Stwierdzono, że pojemność adsorpcyjna nowych adsorbentów względem siarkowodoru oraz następnego jego utlenianie do siarki zależy od rozdrobnienia matrycy krzemionkowej, rodzaju polimeru użytego do karbonizacji, powierzchniowej zasadowości oraz porowatości. Termiczna transformacja polimeru prowadzi do wytworzenia nowych silnie zdyspergowanych centrów katalitycznych z aktywnymi atomami azotu. Na rysunku 5 przedstawiono możliwe mechanizmy reakcji chemicznych przebiegających z udziałem adsorbentu zawierającego azot pirydynowy z siarkowodem [33]. Obecność matrycy krzemionkowej zapewnia odpowiednią przestrzeń porowatą do zatrzymania produktów utleniania siarkowodoru, najczęściej do elementarnej siarki. Bhargava i Akolekar [34] badali materiał krzemionkowy MCM-41 zawierający Al jako



Rys. 5. Możliwe mechanizmy reakcji siarkowodoru na modyfikowanej powierzchni węgla (skondensowane pierścienie aromatyczne to fragmenty warstw grafenowych) [33]

Tabela 1. Wykaz ligandów stosowanych do modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych materiałów przy użyciu różnych metod oraz metale wiązane za pomocą tych ligandów wraz z pojemnością adsorpcyjną adsorbentów [14]

Ligand	Metoda modyfikacji*	Jon metalu	Pojemność adsorpcyjna mmol/g
3-Merkaptopropylotrimetoksylsilan	PSM	Hg <sup>2+</sup>	3,04
Ditiokarbaminian sodu	PSM	Hg <sup>2+</sup>	0,20
N-(3-trietoksylilopropyl)-4,5-dihydroimidazol	PSM	Pt <sup>2+</sup>	0,09
		Pd <sup>2+</sup>	0,09
Acetamid kwasu fosforowego	PSM	Cd <sup>2+</sup>	0,32
		Pb <sup>2+</sup>	2,11
Propionamid kwasu fosforowego	PSM	Cd <sup>2+</sup>	0,32
		Pb <sup>2+</sup>	0,01
N,N-dimetylodecyloamina	PSM	Co <sup>2+</sup>	1,05
		Ni <sup>2+</sup>	0,93
		Cu <sup>2+</sup>	1,67
		Hg <sup>2+</sup>	1,49
1-Allilo-3-propylotiomocznik	PSM	Hg <sup>2+</sup>	1,49
1-Benzoilo-3-propylotiomocznik	PSM	Hg <sup>2+</sup>	6,48
3-Trimetoksypropylotioetyloamina	PSM	Co <sup>2+</sup>	1,08
		Ni <sup>2+</sup>	1,20
		Cu <sup>2+</sup>	1,70
		Pb <sup>2+</sup>	1,34
		Hg <sup>2+</sup>	4,02
2-Merkaptopirydyna	PSM	Hg <sup>2+</sup>	0,16
1,4,8,11-Tetraazacyklotetradekan	PSM	Cu <sup>2+</sup>	0,80
		Co <sup>2+</sup>	0,80
3-Merkaptopropylotrimetoksylsilan	OPS	Hg <sup>2+</sup>	2,30
		Cd <sup>2+</sup>	0,20
Aminopropyl	OPS	Cu <sup>2+</sup>	0,55
		Ni <sup>2+</sup>	0,15
		Co <sup>2+</sup>	0,10
		Cd <sup>2+</sup>	0,01
3-(2-Aminoetyloamino)-propylotrimetoksylsilan	OPS	Cd <sup>2+</sup>	0,51
		Zn <sup>2+</sup>	0,57
3-Aminopropylotrimetoksylsilan	OPS	chromian	1,19
		arsenian	0,25
[1-(2-Aminoetylo)-3-aminopropyl]-trimetoksylsilan	OPS	chromian	0,27
		arsenian	0,28
(Trimetoksylsilo)-propylodietylenotriamina	OPS	chromian	0,54
		arsenian	0,36
1-Allilo-3-propylotiomocznik	TDS	Hg <sup>2+</sup>	0,80
2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiodiazol	TDS	Hg <sup>2+</sup>	8,47
Trimetoksylsilo-propylodietylfosforan	PMO	Cr <sup>3+</sup>	1,58
Kwas humusowy	PMO	Cd <sup>2+</sup>	0,002
3-Aminopropylotrimetoksylsilan i 3-merkaptopropylotrimetoksylsilan	PMO	Hg <sup>2+</sup>	1,51
1,4,8,11-Tetrakis[3-(trietoksylilo)-propyl]- -1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan	PMO	Cu <sup>2+</sup>	1,31
N-(2-aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilan i N-(6-aminiheksylo)-3-aminopropylotrimetoksylsilan	PMO	Cu <sup>2+</sup>	6,50
		Eu <sup>3+</sup>	4,80
(1,4)-Bis(trietoksylilo)propylotetrasiaczek	PMO	Hg <sup>2+</sup>	13,50
Tris[3-(trimetoksylilo)propyl]izocyjanuran	PMO	Hg <sup>2+</sup>	8,90
Tris[3-(trimetoksylilo)propyl]-izocyjanuran i (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan	PMO	Hg <sup>2+</sup>	5,60

\*PSM – modyfikacja posyntezy, OPS – synteza jednoetapowa, TDS – synteza z wymianą wzorca, PMO – uporządkowane organokrzemionki

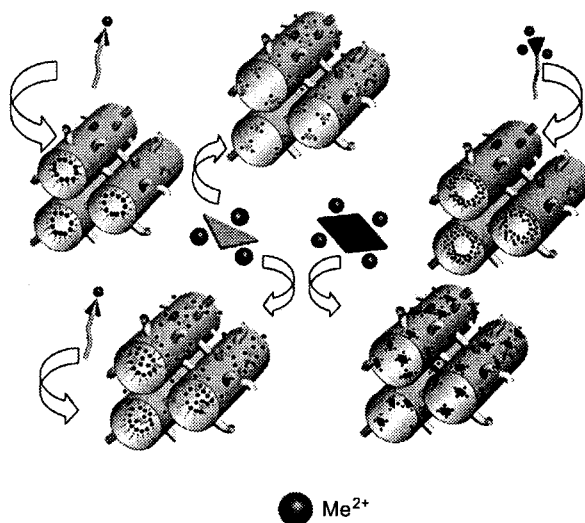
potencjalny adsorbent NO i CO, podczas gdy materiał krzemionkowy SBA-15 zawierający Al badano jako adsorbent różnych kancerogennych nitrozoamin [35].

### Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe i węglowe jako adsorbenty jonów metali ciężkich

W literaturze znaleźć można liczne prace poświęcone syntezie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych i węglowych (z przyłączonymi do powierzchni grupami organicznymi), charakteryzujących się bardzo dużym powinowactwem do jonów metali ciężkich, w szczególności jonów rtęci. Materiały te okazują się bardzo skutecznymi adsorbentami jonów metali ciężkich z wodnych roztworów, ponieważ mają bardzo dużą powierzchnię właściwą, dużą objętość porów, odpowiedni wymiar porów oraz bardzo liczne połączenia pomiędzy porami.

Krzemionki z heksagonalnymi uporządkowanymi mezoporami, jak MCM-41, były początkowo modyfikowane powierzchniowymi grupami merkaptopropylowymi i były wykorzystywane do adsorpcji jonów rtęci z wody [36,37]. Później stosowano inne uporządkowane materiały, takie jak MCM-48 i SBA-15, z bardziej złożonymi ligandami, takimi jak 1-allylo-3-propylotiomocznik czy benzoilotiomocznik, przyłączonymi do powierzchni ścianek porów i poprawiającymi pojemność adsorpcyjną oraz powinowactwo do jonów rtęci. Wykazano, że można wprowadzić grupy 1-benzoilo-3-propylotiomocznikowe do wnętrza mezoporów materiałów MCM-41 i MCM-48 w dużym stężeniu (ok. 1,5 mmol/g) i dalej mieć do czynienia z materiałem o dużej powierzchni właściwej i średnim wymiarze porów bliskim 3,0 nm. Maksymalne upakowanie jonów rtęci z roztworów wodnych na takich materiałach może wynosić 5÷7 mmolHg/g, co znacznie przewyższa pojemność adsorpcyjną materiałów wcześniej wykorzystywanych w tym celu. Dalsze ulepszenie tych materiałów powinno polegać na wprowadzeniu do ich sieci wielofunkcyjnych grup mostkowych [38] lub otrzymywaniu mezostruktur, zarówno z powierzchniowymi, jak i wbudowanymi w strukturę funkcyjnymi grupami mostkowymi [39].

Bardzo interesujące są również osiągnięcia dotyczące wykorzystania uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych i węglowych jako adsorbentów do adsorpcji jonów innych metali ciężkich. Mezoporowate krzemionki z grupami aminowymi wykorzystywano do badania adsorpcji jonów kadmu(II) [40]. Także uporządkowane mezoporowate krzemionki o klatkowej strukturze porów, takie jak FDU-1, z wbudowanymi cząsteczkami kwasów humusowych, były testowane w procesie oczyszczania wody z jonów kadmu(II) [41]. Materiały SBA-15 z tiolowymi i imidazolowymi ligandami badano jako adsorbenty jonów Pd(II) i Pt(II) [42,43]. Badano również adsorpcję jonów chromu(III) na OMS z fosforowymi grupami funkcyjnymi [44]. Wspomniane adsorbenty otrzymano za pomocą posyntezy modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych krzemionek lub przyłączano pożądane ligandy bezpośrednio w trakcie syntezy. Na rysunku 6 pokazano model przyłączania jonów metali ciężkich do powierzchni mezoporowatych organokrzemionek (PMO – Periodic Mesoporous Organosilicas) zawierających różnorodne grupy funkcyjne i grupy mostkowe. Na rysunku tym trójkąty i romby reprezentują grupy organiczne w materiale PMO mającym potrójne lub kwadrupolowe aktywne miejsca wiążące jony metali



Rys. 6. Hipotetyczny model wiązania jonów metali ciężkich ( $Me^{2+}$ ) za pomocą różnych rodzajów grup funkcyjnych obecnych w mezoporowatych organokrzemionkach [14]

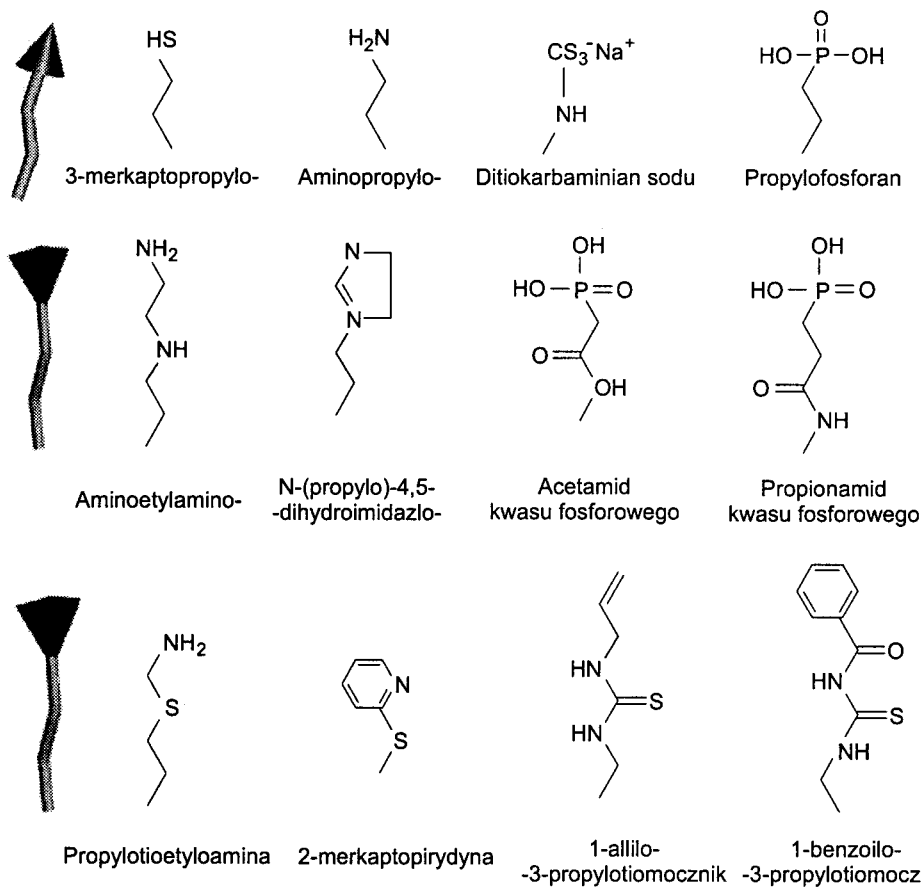
ciężkich. Pojemność adsorpcyjna adsorbentów z rodziny PMO może być znacznie zwiększona na wskutek dodatkowego wprowadzenia na powierzchnię grup, które są w stanie związać jeden lub więcej jonów metali ciężkich. W tabeli 1 zamieszczono wykaz ligandów chelatujących jony metali ciężkich, które wykorzystuje się do modyfikacji mezoporowatych krzemionek w celu zwiększenia pojemności adsorpcyjnej OMS jako adsorbentów jonów metali ciężkich. Chemiczną strukturę tych ligandów przedstawiono na rysunkach 7 i 8, przy czym na rysunku 7 przedstawiono strukturę najczęściej używanych ligandów powierzchniowych, podczas gdy na rysunku 8 pokazano strukturę grup mostkowych używanych do otrzymywania adsorbentów z rodziny PMO.

Niedawno Sayari i wsp. [45] przedstawili nowy sposób otrzymywania materiału z rodziny MCM-41 do usuwania jonów Co(II), Cu(II) i Ni(II) z roztworów wodnych. Metoda polegała na posyntezy poszerzeniu porów w mezoporowatej strukturze materiału MCM-41 za pomocą N,N-dimetylo-decyloaminy. Taki proces pozwala otrzymać materiał z otwartą strukturą porowatą zawierającą ujemnie naładowane miejsca aktywne, które łatwo przyłączają wiele różnych jonów metali.

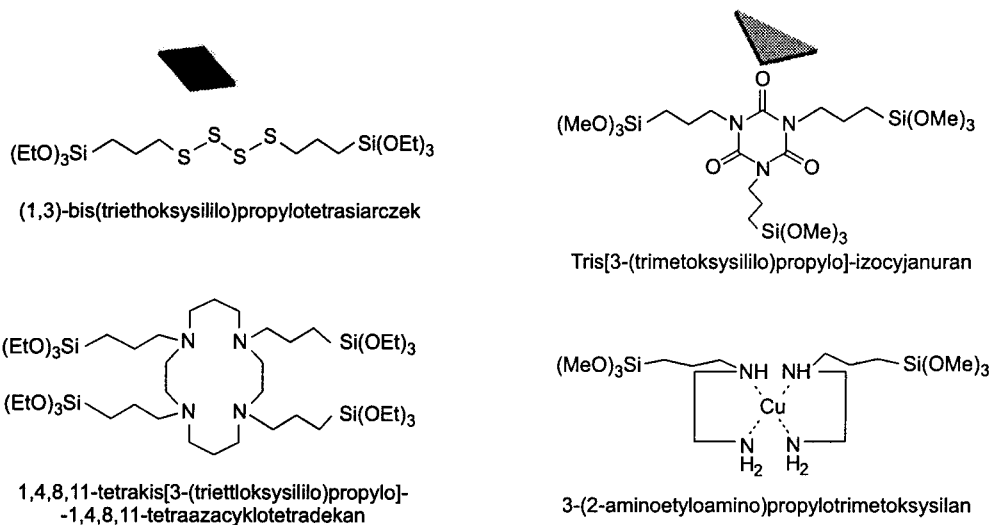
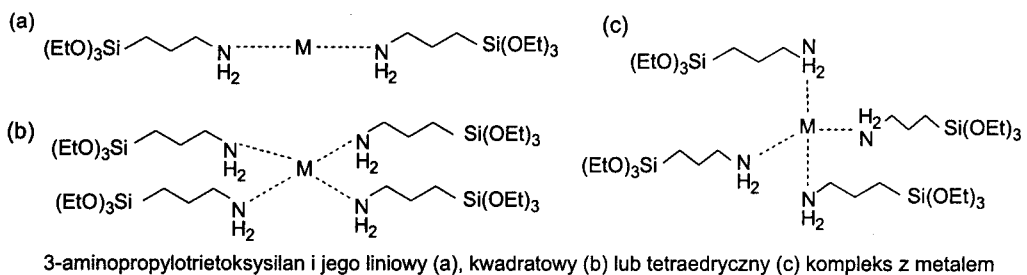
### Zastosowanie nanomateriałów do oczyszczania wody

Woda pozbawiona toksycznych związków chemicznych i patogenów pełni niezwykle ważną rolę w codziennym życiu człowieka. Czysta woda jest także bardzo istotna w niektórych gałęziach przemysłu, takich jak przemysł elektroniczny, farmaceutyczny czy spożywczy. Dlatego poszukuje się ciągle nowych i skuteczniejszych metod otrzymywania wody o odpowiedniej jakości.

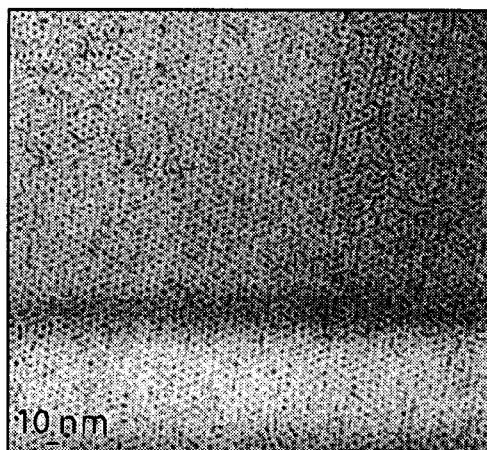
Postęp w badaniach nanomateriałów zapewnia bezprecedensowe możliwości ich wykorzystania do skutecznego i całkowicie bezpiecznego oczyszczania wody. Na rysunku 9 przedstawiono cztery klasy materiałów, które są stosowane do oczyszczania wody: nanocząstki metali (lub ich związków), nanomateriał węglowy, dendrymer i zeolit. Materiały te mają bardzo interesujące właściwości adsorpcyjne i z tego powodu mogą być stosowane do oczyszczania wody.



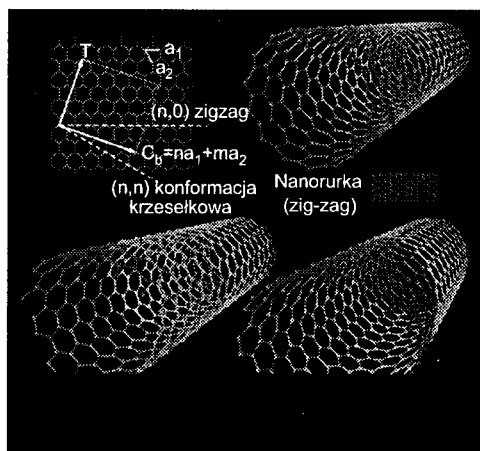
Rys. 7. Chemiczna budowa ligandów chelatujących jony metali ciężkich, wykorzystywanych do powierzchniowej modyfikacji uporządkowanych mezoporowatych krzemionek; ligandy (R) wchodzi w skład trialkoksylanu  $(\text{RO})_3\text{SiR}$  [14]



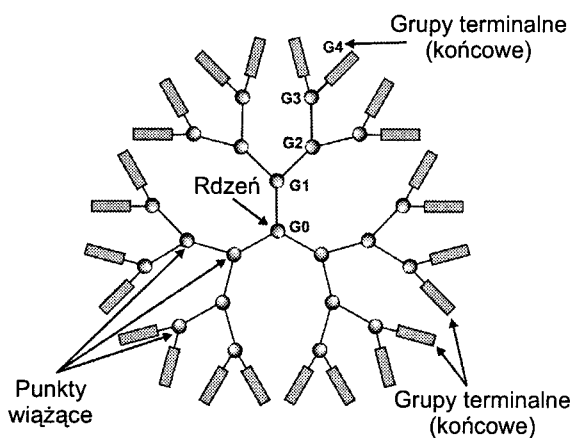
Rys. 8. Chemiczna budowa grup mostkowych używanych do syntezy okresowych mezoporowatych organokrzemionek [14]



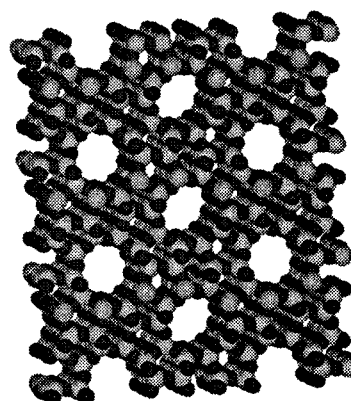
Nanocząstki ZnO



Nanotuby węglowe



Dendrymer



Zeolit

Rys. 9. Nanomateriały wykorzystywane do oczyszczania wody

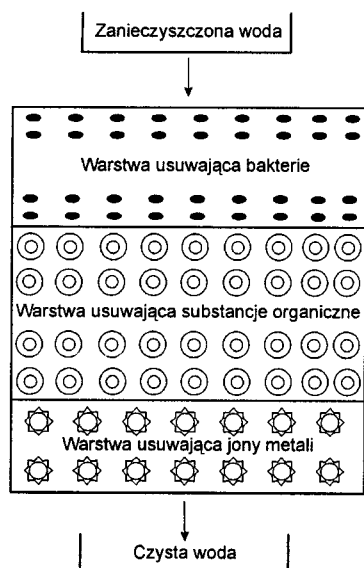
Nanosorbenty są szeroko stosowane jako materiały separacyjne w procesie oczyszczania wody, tj. usuwania z niej zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych. Nanocząstki mają dwie główne właściwości, które sprawiają, że są one wyjątkowo atrakcyjne jako adsorbenty; po pierwsze – mają bardzo dużą powierzchnię właściwą przypadającą na jednostkę masy i po drugie – mogą być modyfikowane najróżniejszymi grupami funkcyjnymi w celu poprawienia ich pojemności adsorpcyjnej w stosunku do interesujących związków. W wielu pracach mówi się o unikalnych właściwościach nanocząstek mających bardzo duże pojemności adsorpcyjne i wyjątkową selektywność w stosunku do jonów metali oraz anionów. Li i wsp. [46] badali adsorpcję jonów Pb(II), Cu(II) i Cd(II) na nanorurkach węglowych. Określili maksymalną pojemność adsorpcyjną tych nanorurek wynoszącą 97,08 mgPb/g, 24,49 mgCu/g i 10,86 mgCd/g w temperaturze 20 °C przy pH=5,0 i stężeniu równowagowym jonów metali wynoszącym 10 g/m<sup>3</sup>. Li i wsp. [46] stwierdzili ponadto, że pojemność adsorpcyjna nanorurek węglowych względem jonów metali jest ok. 3+4-krotnie większa od pojemności adsorpcyjnej pylistego lub granulowanego węgla aktywnego, dwóch najczęściej używanych adsorbentów do oczyszczania wody. Peng i wsp. [47] donoszą o otrzymaniu nowego adsorbentu o powierzchni właściwej wynoszącej 189 m<sup>2</sup>/g, składającego się z tlenku ceru wbudowanego w ścianki nanorurek węglowych (CeO<sub>2</sub>-CNT) (CNT – Carbon NanoTubes). Badacze ci wykazali, że cząstki CeO<sub>2</sub>-CNT są skutecznymi adsorbentami arsenu(V).

Nanomateriały węglowe, ze względu na dużą pojemność adsorpcyjną i selektywną adsorpcję, mogą być wykorzystywane do adsorpcji substancji organicznych z roztworów wodnych. Mangun i wsp. [48] otrzymali nanoporowate aktywne włókna węglowe (ACF – Active Carbon Fibers) o średnim wymiarze porów 1,16 nm i powierzchni właściwej zmieniającej się w przedziale od 171 m<sup>2</sup>/g do 483 m<sup>2</sup>/g. Mierzono adsorpcję benzenu, toluenu, p-ksylenu i etylobenzenu na ACF w temperaturze 20 °C. Stwierdzono, że izotermy te można dobrze opisać za pomocą równania Freundlicha. We wszystkich przypadkach ACF mają większe stałe równowagi, charakteryzujące adsorpcję substancji organicznych, niż granulowany węgiel aktywny. Peng i wsp. [49] badali adsorpcję 1,2-dichlorobenzenu (DCB) na CNT. Stwierdzili, że jedynie 40 min potrzeba na osiągnięcie równowagi adsorpcyjnej DCB na CNTs z maksymalną pojemnością adsorpcyjną wynoszącą 30,8 mg/g. Li i wsp. [50] donoszą, że nanorurki węglowe są lepszymi adsorbentami lotnych związków organicznych z wodnych roztworów niż sadza. Fugetsu i wsp. [51] pokazali, że klatkowe nanorurki węglowe charakteryzują się dużą pojemnością i selektywną adsorpcją w stosunku do czterech barwników rozpuszczalnych w wodzie, tj. oranżu akrydyny, bromku etyldyny, niebieskiej eoizyny i oranżu G. Zhao i Nagy [52] zsyntezowali hybrydowy nieorganiczno-organiczny nanoadsorbent poprzez przyłączenie dodecylosiarcznu sodu do warstwowego podwójnego wodorotlenku magnezu i glinu. Badacze ci donoszą, że taki hybrydowy adsorbent ma znacznie

większą pojemność adsorpcyjną względem chlorowanych alkenów (np. względem tetrachloroetyleny i trichloroetyleny) z roztworów wodnych niż glinokrzemiany.

Fullereny, nowa odmiana alotropowa węgla, mogą służyć jako adsorbenty wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), np. naftalenu [53].

Ciekawe rozważania dotyczące wykorzystania nanomateriałów w procesie oczyszczania wody zostały zaprezentowane przez Savage i Diallo [54]. Autorzy są przekonani, że wykorzystując już obecnie znane nanosorbenty (np. nieorganiczne nanokryształy, nanocząstki węglowe czy zeolity), nanocząstki aktywne w reakcjach redoks (np.  $\text{Fe}^0$  i bimetaliczne  $\text{Fe}^0$ ) i bioaktywne nanocząstki (np.  $\text{MgO}$  i  $\text{Ag}$ ) możliwe jest zbudowanie instalacji do oczyszczania wody z jonów metali, rozpuszczonych substancji organicznych, a także z bakterii. Schemat takiego reaktora, zawierającego trzy warstwy nanomateriałów, został przedstawiony na rysunku 10.



Rys. 10. Schemat filtru warstwowego zawierającego nanomateriały do usuwania z wody bakterii, rozpuszczonych substancji organicznych i jonów metali [54]

## Podsumowanie

Woda o odpowiedniej jakości (tzw. czysta woda) jest niezbędna człowiekowi do życia w dobrym zdrowiu. Stanowi ona również niezbędny element znacznej części kluczowych gałęzi współczesnego przemysłu, takich jak elektronika, a także produkcja żywności i farmaceutyków. Dzisiejszy świat staje z jednej strony w obliczu poważnego wyzwania przejawiającego się wzrastającym zapotrzebowaniem na wodę, a z drugiej – szybko zmniejszających się jej zasobów. Taka sytuacja spowodowana jest przez przedłużające się susze, wzrost populacji, coraz wyższe wymagania jakościowe stawiane wódzie mającej spełniać kryteria wody czystej oraz coraz większej rywalizacji w dążeniu do posiadania jej źródeł.

Nanomateriały, charakteryzujące się wyjątkowymi właściwościami fizykochemicznymi, stają się coraz bardziej interesującymi materiałami, które mogą być wykorzystywane w układach i instalacjach do oczyszczania wody. Nanomateriały charakteryzuje znacznie większa powierzchnia właściwa, w porównaniu z dotychczas powszechnie stosowanymi w tym celu materiałami. Dodatkowo nanomateriały mogą być

modyfikowane poprzez wprowadzenie na ich powierzchnię lub do ich struktury różnych grup atomów lub cząsteczek, w celu zwiększenia ich powinowactwa do określonej substancji chemicznej stanowiącej zanieczyszczenie wody. Nanomateriały mogą być także użyte jako wysoko wydajne i selektywne adsorbenty (z możliwością regeneracji), do oddzielania toksycznych jonów metali, radionuklidów, organicznych i nieorganicznych substancji rozpuszczonych w wodzie.

Nanomateriały stwarzają bezprecedensowe możliwości otrzymywania wysokowydajnych, aktywnych substancji o właściwościach katalitycznych i redukujących. Jest to spowodowane ich dużą powierzchnią właściwą, kształtem i wymiarem porów oraz wynikającymi stąd właściwościami optycznymi, elektronicznymi i katalitycznymi. Nanomateriały mogą być także stosowane do otrzymywania, wolnych od chloru, substancji służących do niszczenia mikroorganizmów w wodzie, poprzez odpowiednią modyfikację, polegającą na wprowadzeniu pożądanych grup funkcyjnych, które w sposób selektywny będą niszczyć zawarte w wodzie bakterie i wirusy. Można przewidywać, że nanomateriały staną się wkrótce kluczowym elementem przemysłowych i domowych instalacji do oczyszczania wody, w miarę postępu w otrzymywaniu tych materiałów metodami akceptowalnymi z punktu widzenia inżynierii środowiska oraz – co istotne – przy niskich kosztach produkcji.

Rozwój selektywnych membran z naniesioną na powierzchnię biologicznie aktywną warstwą (biofilmem) i naniesionymi na nią detektorami (czynnikami uruchamiającymi działanie warstwy biologicznej), które będą w sposób zautomatyzowany dobierać właściwości membrany półprzepuszczalnej i jej selektywność jest do 2020 r. długoterminowym celem planu odsalania i oczyszczania wody przygotowanego w Stanach Zjednoczonych. Nanomateriały stanowiąc będą kluczowy składnik tego typu membran.

Rozwój możliwości otrzymywania nanocząstek  $\text{TiO}_2$  aktywowanych światłem będzie mieć znaczący wpływ na przyszłe zaopatrzenie ludzi w wodę. Kontrolowane wprowadzenie wspomnianych nanocząstek do wód powierzchniowych poddanych działaniu światła słonecznego może w sposób znaczący zmniejszyć zawartość substancji organicznych w wyniku reakcji ich fotochemicznego rozkładu.

W najbliższym czasie przewiduje się, że nanomateriały pomogą w rozwiązaniu pojawiających się problemów w zaopatrzeniu w wodę m.in. poprzez ułatwienie odsalania wody, odzyskiwanie wartościowych metali toksycznych (poprzez ich zateżnienie z wody słonej na membranach), zastosowanie wolnych od chloru substancji do niszczenia mikroorganizmów w wodzie, oczyszczanie wody zanieczyszczonej składnikami toksycznymi (chlorany(VII), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, chlorowane bifenyle) itp.

*Pracę częściowo finansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – projekt AŚ BS 038/2007 (J.Ch.).*

## LITERATURA

1. J.S. BECK, J.C. VARTULLI, W.J. ROTH, M.E. LEONOWICZ, C.T. KRESGE, K.D. SCHMITT, C.T.-W. CHU, D.H. OLSON, E.W. SHEPARD, S.B. McCULLEN, J.B. HIGGINS, J.L. SHLENKER: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.



2. 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.
3. A. SAYARI, P. LIU: Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress. *Microporous Mater.*, 1997, Vol. 12, pp. 149–177.
4. A. STEIN, B.J. MELDE, R.C. SCHRODEN: Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscale reactors coming of age. *Adv. Mater.*, 2000, Vol. 12, pp. 1403–1419.
5. A. SAYARI, S. HAMOUDI: Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 3151–3168.
6. F. SCHÜTH, W. SCHMIDT: Microporous and mesoporous materials. *Adv. Mater.*, 2002, Vol. 14, pp. 629–638.
7. G.J.A.A. SOLER-ILLIA, C. SCHANCHEZ, B. LEBEAU, J. PATARIN: Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.*, 2002, Vol. 102, pp. 4093–4138.
8. A. STEIN: Advances in microporous and mesoporous solids. *Adv. Mater.*, 2003, Vol. 15, pp. 763–775.
9. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Biblioteka Wiad. Chem.*, 2001, ss. 89–137.
10. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Wybrane uporządkowane nanoporowate materiały węglowe: otrzymywanie, właściwości i zastosowanie. *Wiad. Chem.*, 2005, Vol. 59, ss. 305–352.
11. J.C. BRINKER, Y. LU, A. SELLINGER, H. FAN: Evaporation-induced self-assembly nanostructures made easy. *Adv. Mater.*, 1999, Vol. 11, pp. 579–585.
12. D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G.H. FREDRICKSON, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY: Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, Vol. 279, pp. 548–552.
13. J. CHOMA, M. KLOSKE, A. ZAWIŚLAK, M. JARONIEC: Synteza i właściwości mezoporowatych węgla otrzymanych z żywic fenolowych w obecności polimerów blokowych. *Ochrona Środowiska*, 2007, nr 1, ss. 3–9.
14. O. OLKHOVYK, M. JARONIEC: Chemically-modified mesoporous silicas and organosilicas for adsorption and detection of heavy metal ions. In "Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents and Sensors" [G.E. FRYXELL & G. CAO, Eds.], World Scientific, Singapore, 2007, chap. 8, pp. 179–212.
15. X. XU, C. SONG, J.M. ANDERSEN, B.G. MILLER, A.W. SCARONI: Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high capacity adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Energy and Fuels*, 2002, Vol. 16, pp. 1463–1469.
16. X. XU, C. SONG, J.M. ANDERSEN, B.G. MILLER, A.W. SCARONI: Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> molecular basket on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, Vol. 62, pp. 29–45.
17. S.C. SHEN, X. CHEN, S. KAWI: CO<sub>2</sub> adsorption over Si-MCM-41 materials having basic sites created by postmodification with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Langmuir*, 2004, Vol. 20, pp. 9130–9137.
18. A. MACARIO, A. KATOVIC, G. GIORDANO, F. ILUCOLANO, D. CAPUTO: Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, Vol. 81, pp. 139–147.
19. H.Y. HUANG, R.T. YANG, D. CHINN, C.L. MUNSON: Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, Vol. 42, pp. 2427–2433.
20. S. KIM, J. IDA, V.V. GULIANTS, Y.S. LINJERRY: Tailoring pore properties of MCM-48 silica for selective adsorption of CO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 2005, Vol. 109, pp. 6287–6293.
21. N. HIYOSHI, K. YOGO, T. YASHIMA: Adsorption of carbon dioxide on amine modified SBA-15 in the presence of water vapor. *Chem. Lett.*, 2004, Vol. 33, pp. 510–511.
22. F. ZHENG, D.N. TRAN, B.J. BUSCHE, G.E. FRYXELL, R.S. ADDLEMAN, T.S. ZEMANIAN, C.L. AARDAHL: Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO<sub>2</sub> sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, Vol. 44, pp. 3099–3105.
23. M. JARONIEC: Design, synthesis and characterization of ordered mesoporous materials for environmental applications. In: *Combined Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications*, NATO Security through Science Series C: Environmental Security [J.M. LOUREIRO, M.T. KARTEL Eds.], Springer, Dordrecht, 2006, pp. 23–36; Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications, Kiev, Ukraine, 15–17 September 2005.
24. X.S. ZHAO, Q. MA, G.Q.M. LU: VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon. *Energy and Fuels*, 1998, Vol. 12, pp. 1051–1054.
25. Y. UENO, A. TATE, O. NIWA, H. SZHOU, T. YAMADA, I. HONMA: High benzene selectivity of mesoporous silicate for BTX gas sensing microfluidic devices. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, Vol. 382, pp. 804–809.
26. D.P. SERRANO, G. CALLEJA, J.A. BOTAS, F.J. GUTIERREZ: Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, Vol. 43, pp. 7010–7018.
27. E. VAN BAVEL, V. MEYNEN, P. COOL, K. LEBEAU, E.F. VANSANT: Adsorption of hydrocarbons on mesoporous SBA-15 and PHTS materials. *Langmuir*, 2005, Vol. 21, pp. 2447–2453.
28. Y. UENO, T. HORIUUCHI, M. TOMITA, O. NIWA, H.-S. ZHOU, T. YAMADA, I. HONMA: Separate detection of BTX mixture gas by a microfluidic device using a function of nanosized pores of mesoporous silica adsorbent. *Anal. Chem.*, 2002, Vol. 74, pp. 5257–5262.
29. B.L. NEWALKAR, N.V. CHOUDARY, P. KUMAR, S. KOMARNENI, T.S.G. BHAT: Exploring the potential of mesoporous silica, SBA-15, as an adsorbent for light hydrocarbon separation. *Chem. Mater.*, 2002, Vol. 14, pp. 304–309.
30. B.L. NEWALKAR, N.V. CHOUDARY, U.T. TURAGA, R.P. VIJAYALAKSHMI, P. KUMAR, S. KOMARNENI, T.S.G. BHAT: Potential adsorbent for light hydrocarbon separation: Role of SBA-15 framework porosity. *Chem. Mater.*, 2003, Vol. 15, pp. 1474–1479.
31. K. KOSUGE, S. KUBO, N. KIKUKAWA, M. TAKEMORI: Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance. *Langmuir*, 2007, Vol. 23, pp. 3095–3102.
32. X. XU, I. NOVOCHINSKII, C. SONG: Low-temperature removal of H<sub>2</sub>S by nanoporous composite of polymer-mesoporous molecular sieve MCM-41 as adsorbent for fuel cell applications. *Energy and Fuels*, ASAP article 2005.
33. T.J. BANDOSZ, M. SEREDYCH, J. ALLEN, J. WOOD, E. ROSENBERG: Silica-polyamine-based carbon composite adsorbents as media for effective hydrogen sulfide adsorption/oxidation. *Chem. Mater.* (in print).
34. S.K. BHARGAVA, D.B. AKOLEKAR: Adsorption of NO and CO over transition-metal-incorporated mesoporous catalytic materials. *J. Coll. and Interf. Sci.*, 2005, Vol. 281, pp. 171–178.
35. C.F. ZHOU, Y.M. WANG, J.H. XU, T.T. ZHUANG, Y. WANG, Z.Y. WU, J.H. ZHU: New efficient Al-containing SBA-15 materials for removing nitrosoamines in mild conditions. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, Vol. 156, pp. 907–916.

36. X. FENG, G.E. FRYXEL, L.Q. WANG, A.Y. KIM, J. LIU, K. KEMNER: Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. *Science*, 1997, Vol. 276, pp. 923–930.
37. L. MERCIER, T.J. PINNAVAIA: Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. *Adv. Mater.*, 1997, Vol. 9, pp. 500–503.
38. O. OLKHOVYK, M. JARONIEC: Periodic mesoporous organosilica with large heterocyclic bridging groups. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, Vol. 127, pp. 60–61.
39. O. OLKHOVYK, S. PIKUS, M. JARONIEC: Bifunctional periodic mesoporous organosilica with large heterocyclic bridging groups and mercaptopropyl ligands. *J. Mater. Chem.*, 2005, Vol. 15, pp. 517–519.
40. Y.-K. LU, X.-P. YAN: An imprinted organic-inorganic hybrid sorbent for selective separation of cadmium from aqueous solution. *Anal. Chem.*, 2004, Vol. 76, pp. 453–457.
41. L.C. CIDES DA SILVA, G. ABATE, N. ANDREA, M.C.A. FANTINI, J.C. MASINI, L.P. MERCURI, O. OLKHOVYK, M. JARONIEC, J.R. MATOS: Microwave synthesis of FDU-1 silica with incorporated humic acid and its application for adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solutions. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, Vol. 156, pp. 941–950.
42. T. KANG, Y. PARK, J. YI: Highly selective adsorption of  $\text{Pt}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  using thiol functionalized mesoporous silica. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, Vol. 43, pp. 1478–1484.
43. T. KANG, Y. PARK, K. CHOI, J.S. LEE, J. YI: Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazole-containing functionalizes as a selective adsorbent of precious metal ions. *J. Mater. Chem.*, 2004, Vol. 14, pp. 1043–1049.
44. K.H. NAM, L.L. TAVLARIDES: Synthesis of high-density phosphonic acid functional mesoporous adsorbent: application to chromium(III) removal. *Chem. Mater.*, 2005, Vol. 17, pp. 1597–1604.
45. A. SAYARI, S. HAMOUDI, Y. YANG: Applications of pore-expanded mesoporous silica. 1. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater. *Chem. Mater.*, 2005, Vol. 17, pp. 212–216.
46. Y.-H. LI, J. DING, Z.K. LUAN, Z.C. DI, Y.F. ZHU, C.L. XU, D.H. WU, B.Q. WEI: Competitive adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, Vol. 41, pp. 2787–2792.
47. X.J. PENG, Z.K. LUAN, J. DING, Z.C. DI, Y.H. LI, B.H. TIAN: Ceria nanoparticles supported nanotubes for the removal of arsenate from water. *Mater. Lett.*, 2005, Vol. 59, pp. 399–403.
48. C.L. MANGUN, Z.R. YUE, J. ECONOMY, S. MALONEY, P. KEMME, D. CROPEK: Adsorption of organic contaminants from water using tailored ACFs carbon. *Chem. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 2356–2360.
49. X.J. PENG, Y.H. LI, Z.K. LUAN, Z.C. DI, H.Y. WANG, B.H. TIAN, Z.P. JIA: Adsorption of 1,1-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, Vol. 376, pp. 154–158.
50. Q.L. LI, D.X. YUAN, Q.M. LIN: Evaluation of multiwalled carbon nanotubes as an adsorbent for trapping volatile organic compounds from environmental samples. *J. Chromatogr.*, 2004, Vol. 1026, pp. 283–288.
51. B. FUGETSU, S. SATOH, T. SHIBA, T. MIZUTANI, Y.B. LIN, N. TERUI: Paged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based of ionic dyes. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, Vol. 38, pp. 6890–6896.
52. H.T. ZHAO, K.L. NAGY: Dodecyl sulfate-hydroxalite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2004, Vol. 274, pp. 613–624.
53. X. CHENG, A.T. KAN, M.B. TOMSON: Naphthalene adsorption and desorption from aqueous  $\text{C}_{60}$  fullerene. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, Vol. 49, pp. 675–683.
54. N. SAVAGE, M.S. DIALLO: Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *J. Nanoparticles Res.*, 2005, Vol. 7, pp. 331–342.

**Choma, J., Jaroniec, M., Kloske, M. Ordered Siliceous and Carbonaceous Nanomaterials in Environmental Protection. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 3, pp. 3–12.**

**Abstract:** The main objective of this work is a comprehensive review of recent literature reporting on the application of nanomaterials to environmental protection, especially to the purification of water. A brief characteristics of nanoporous siliceous and carbonaceous materials, which are potentially useful for environmental applications, is provided. Potential uses of orde-

red mesoporous materials for the removal of carbon dioxide and volatile toxic organic compounds from polluted air, as well as for the removal of heavy metal ions from contaminated water, are specified. The prospects for the use of nanoparticles of metals and metal oxides, carbons, zeolites and dendrimers in water purification are outlined.

**Keywords:** Ordered mesoporous materials, siliceous materials, carbonaceous materials, nanoparticles, environmental engineering, water treatment, gas purification.