

DEBRECENI MŰSZAKI KÖZLEMÉNYEK 201X/X

NANOTITANÁT ALKALMAZÁSA AKTÍV ÉS PASSZÍV MÓDON A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN

USE OF NANOTITANIUM IN ACTIVE AND PASSIVE WAYS FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION

MILÓ László¹, LAKATOS Csilla², KECZÁNNÉ ÜVEGES Andrea³^{1,2}egyetemi hallgató, ³főiskolai docensDebreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék
4028 Debrecen, Ótemető utca 2-4.¹milolaszlo.1@gmail.com, ²csilla.lakatos1@gmail.com, ³auveges@eng.unideb.hu

Kivonat: A nanorészecskék felhasználása napjainkban egyre szélesebb körben elterjedt úgy a gyógyászatban, mint az iparban és a környezetvédelemben. A titánát nanorészecskék oxidatív tulajdonságát kihasználva a víztisztításban arzénmentesítésre és a vizek fertőtlenítésére is kitűnően alkalmazható, azonban különleges hatásukat csak megfelelő diszpergáltság mellett fejtik ki effektíven. Kutatásunk fő célja a titánát nanorészecskék különböző monomerekben történő diszpergálásának megvalósítása volt. A nanorészecskéket ezért szárítószeletrényben és vákuum alatt szárítottuk, porítottuk majd az elosztást keveréssel és ultrahangos fürdővel valósítottuk meg. Ezeket követően munkánk eredményét pásztázó elektronmikroszkópos felvétellel vizsgáltuk.

Kulcsszavak: nanotitanát, víztisztítás, arzénmentesítés, antiszeptikusság, diszpergálás

Abstract: Nowadays the usage of nanosized particles is prevalent in therapeutics, the industry and in the environmental protection as well. The titanium nano particles can be used for Arsenic removal in water treatment facilities as for disinfection as well due to its photocatalytic nature. This effect is achievable only with proper dispersion of the particles, so the main goal of our research was the implement of this. As a preparation the nano titanium particles were dried on high temperature and in vacuum as well, then we powdered them. We disperse them with mechanical mixing and sonical treatment. The effect of our work was checked by scanning electronic microscopy.

Keywords: nano titanium, water treatment, arsenic removal, antiseptical, dispersion

1. BEVEZETÉS

A nanoméretű részecskék alkalmazása egyre nagyobb szerepet kap az ipar, a gyógyászat és a mindennapi élet számos területén. Intenzív kutatások folynak felhasználási körük bővítésére, illetve alkalmazásuk hatékonyságának növelésére.

A víztisztítás területén számtalan alkalmazási lehetőség adódik például a nanotitanát részecskék előtt, kihasználva antiszeptikus, illetve fotokatalitikus tulajdonságaikat. A titánát nanorészecskék egyik potenciális felhasználási területe lehet a vizek arzénmentesítése, ami hazánkban is igen nagy problémát jelent. A titánát részecskék fotokatalitikus úton az arzenitet arzenáttá alakítják át, ami már sokkal kevésbé vízoldható [1, 2, 3]. Amellett, hogy a nanorészecskék oxidálják az arzenit részecskéket, valószínűsíthetően főként hidroxil gyökök segítségével [4], képesek azokat adszorbeálni a saját felületükön [5].

Az arzénmentesítés mellett a vizek fertőtlenítésére is kitűnően alkalmazhatóak a nanotitanát részecskék szintén a fotokatalitikus tulajdonságuk révén. A nano-TiO₂ részecskék hatásmechanizmusa azon alapszik, hogy vízzel érintkezve, abból szabadgyököket hoznak létre, melyek szétroncsolják a patogén kórokozókat, illetve azok sejtfalait [6]. Ezen hatásuk ugyan UV-fény hatására jelentősen nő, azonban számos kutatás alátámasztja, hogy sötétben is toxikus hatással bírnak a kórokozókra nézve [7].

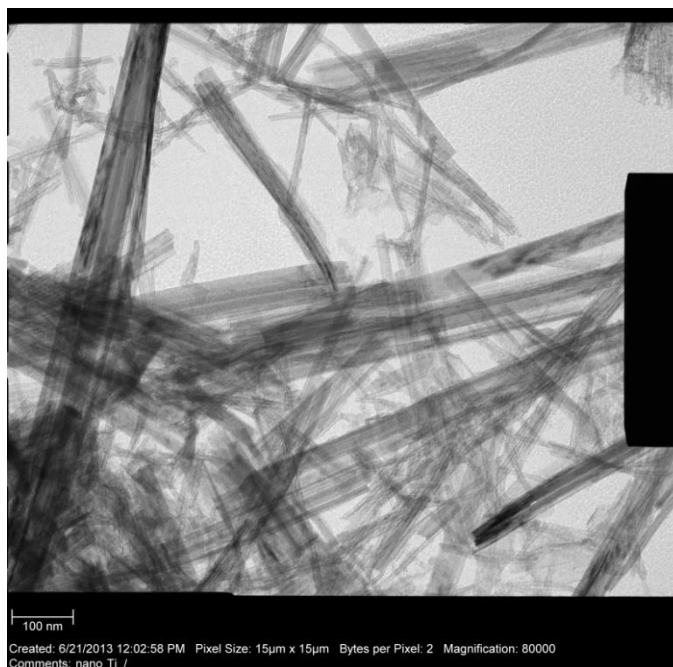
2. KÍSÉRLETEK

2.1 Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok

A kísérleteinkben felhasznált anyagokat az Ökomontázs Kft. biztosította. Ismereteink szerint a nanorészecskék a Kasuga és társai (1998) által kidolgozott alkáli hidrotermális eljárás egy továbbfejlesztett változatával lettek előállítva [8]. A részecskék morfológiájának tanulmányozása érdekében transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokat végeztünk.

Az említett vizsgálati módszer lényege, hogy a felnagyítani kívánt tárgy, részecske irányába elektron sugárnyalábokat bocsátunk ki, és a műszer az áthaladó elektronokat érzékeli, azok segítségével hozza létre a valós nagyított képet [9].

A titanát nanorészecskéket a mátrixanyagba történő bekeverés előtt kétféle előkezelésnek vetettük alá, egy részüket szobahőmérsékleten vákuumban, a másik részüket pedig szárítószekrényben 80-100 °C közötti hőmérsékleten 16 órán át szárítottuk. Ezt követően a titanát nanorészecskék 96%-os etanolban készített diszperzióját szennyezett rézhálókra cseppentettük, majd egy éjszakán át hagytuk száradni. Az elektronmikroszkópos felvételeket JEOL 2000 FX-II készülékkel készítettük el, ezen képek egyikét szemlélteti az 1. ábra.



1. ábra: Titanát nanorészecskékről készített transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel

Az 1. ábrán egyértelműen látszik, hogy a részecskék szálak szerkezetűek, valószínűsíthetően nanocsövek. A csöves szerkezetre abból következtettünk, hogy a részecskék szélei vastagabbnak tűnnek a felvételeken, ez az effektus pedig a csövek oldalfalának tulajdonítható, emellett az is egyértelműen látszik, hogy a részecskék nagy aggregátumokat képeznek, kötegekbe rendeződnek.

A felvételek azt is bizonyítják, hogy a részecskék méretüket tekintve nano részecskéknél tekinthetők, mivel legalább egy dimenziójuk - jelen esetben a csövecskék átmérője - nano skálán mérhető.

2.2 Nanorészecskék előkezelése és diszpergálása

A titanát nanorészecskék melyekkel dolgoztunk, nagy aggregátumokká összeállva, nedves állapotban álltak rendelkezésünkre, ezért első lépésként el kellett távolítanunk a felületükön adszorbeálódott nedvességet. A nagyobb aggregátumok valószínűsíthetően éppen a magas nedvességtartalom és

felületi feszültség hatására alakultak ki, melyek nagyban hátráltatják a monomerekben való elosztatásukat, ezért az anyag szárítása a munkánk szempontjából esszenciális volt.

A szárítást kétféle módon valósítottuk meg. Egyik módszer a részecskék szárítószekrényben 80-100 °C közötti 8, 16 illetve 24 órán át történő szárítása, másik módszer pedig a titanát vízsugárszivattyúval létrehozott vákuumban szobahőmérsékleten (5 nap) történő szárítása. Ezt követően a nagyobb aggregátumok szétesése érdekében porítottuk a mintákat, mivel ezek a monomerekbe való bekeverést akadályozták volna.

Munkánk során azt vizsgáltuk, hogy a fenti módszerek alapján kiszárított részecskék milyen mértékben diszpergálhatóak a következő monomerekben:

- Trietilénlikol-divinil-éter (DVE-3): két funkciós csoporttal rendelkező vegyület, melyet felhasználásig sötét üvegben, 4°C-on tároltunk.
- Ebecryl[®] 4858 (Eb 4858): Alacsony viszkozitású alifás poliuretán diakrilát. A belőle húzott vékony filmréteg ultraviola sugárzás hatására megköt, a keletkezett anyag kedvező fizikai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. Az Eb 4858 filmrétegek, melyeket UV-sugárzással, illetve elektronmágneses sugárzással iniciált polimerizációval állítanak elő magas szilárdsággal, áttetszőséggel és jó ütésellenállósággal rendelkeznek [10, 11].
- Ebecryl[®] 80 (Eb 80): Amin módosított poliészter tetraakrilát, mely alacsony viszkozitással és rendkívül gyors reakcióval (UV-fény hatására) jellemezhető. Az UV-fénnyel vagy elektromágneses sugárzással polimerizált Ebecryl 80 filmrétegek, magas fényű, jó oldószerellenálló és kötés után szagtalan felületet alkotnak. Ez az anyag különösen alkalmas UV-fény hatására gyorsan kötő felső lakkrétegnek, köszönhetően az alacsony viszkozitásának [10, 11].

A részecskék egyenletes elosztatását a monomerekben mechanikus keveréssel, illetve ultrahangos fürdő segítségével kívántuk megvalósítani. Az ultrahangos fürdő széles körben elterjedt eljárás, amely a különböző szilárd részecskék folyadékokban való diszpergálására kiválóan alkalmazható. Az aggregátumokat különböző erők és kötések tartják egyben, beleértve a Van der Waals erőket is [12]. Annak érdekében, hogy a diszpergálás megvalósulhasson ezen összetartó erőknél nagyobb erőt kell kifejteni a részecskékre. Az ultrahangos fürdő közben, az aggregátumokra ható mechanikai stressz hatására azok szétesnek, és emellett a részecskék közé préselődő folyadék megakadályozza a további aggregációt [13].

A szonikus eljárást 5 órán keresztül végeztük, ELMASONIC S120 típusú készülék segítségével, melyről készült fotó a 2. ábrán látható. A monomerekbe 2% (m/m) titanát nanorészecskét kevertünk be manuálisan, sötétített üvegcsékben, majd ezeket állványok segítségével a fürdőbe helyeztük, rezgésközvetítő közegként ultratiszta vizet alkalmaztunk.

A gyakorlati tapasztalataink azt mutatták, hogy a kezelést megszakítás nélkül 5 órán keresztül nem végezhetjük, mivel a magas frekvenciájú rezgések, melyek a részecskék diszpergálását segítik elő egyben a víz, illetve a minták felmelegedését is okozták. Annak érdekében, hogy ezt elkerüljük 45 percenként 10 perc szünetet tartottunk. Tekintve, hogy ennek ellenére a víz olykor elérte 45-50°C-ot is, ezért a kezelési idő felénél a teljes vízmennyiséget lecseréltük a túlmelegedés elkerülése érdekében.



2. ábra: ELMASONIC S120 típusú ultrahangos készülék

2.3 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok (SEM)

A különböző monomerekben történő diszpergáltság mértékének megállapítása érdekében a próbatetek törési felületéről pásztázó SEM felvételeket készítettünk. A pásztázó elektronmikroszkóp egy olyan elektronoptikai eszköz, mely egy vizsgálandó tárgy felszínét irányított elektronnalábbal végigpásztázza, a felszín illetve az elektronsugár kölcsönhatásából származó jelet egy detektor segítségével érzékeli [13], majd ezeket feldolgozva képi vagy más (pl.: spektrum) formában jelzi ki [14]. A SEM vizsgálat nagy előnye, hogy nagy felbontású és nagyítású képeket képes alkotni. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételeinket egy Hitachi 3000N típusú géppel végeztük. Vizsgálataink eredményeit legjobban a 3. ábrán látható felvételek szemléltetik.

Ahogy az a 3. ábrán is látható, a titanát részecskék a viszkozusabb Eb[®] 80 monomerben kevésbé voltak diszpergálhatóak, több nagyobb méretű aggregátum is látszik a felvételeken. A kevésbé viszkozus DVE-3 monomerben ezzel szemben kevesebb az aggregátum és mindemellett lényegesen kisebb méretűek is.



3. ábra: SEM felvétel az Eb[®] 80 (bal oldalon) és a DVE-3 (jobb oldalon) monomerben diszpergált nanorészecskékről

3. Összefoglalás

- Annak érdekében, hogy a vizsgálati anyagaink szerkezetéről pontos képet kapjunk, a titanát nanorészecskékről TEM felvételeket készítettünk. Ebből tudtuk egyértelműen megállapítani azt, hogy nanorészecskékkal van dolgunk és, hogy azok túlnyomórészt kötegekké agglomerálódott csövecskék.
- Az anyagaink előkészítéseként porítást, illetve szárítást alkalmaztunk annak érdekében, hogy megkönnyítsük a monomerekben való elkeverésüket.
- Végül SEM vizsgálatokat végeztünk, melyek alátámasztják a vizsgálataink alatt tapasztaltakat, miszerint a kevésbé viszkózus monomerben sokkal jobban sikerült diszpergálni a nanorészecskéket. A diszpergálási módszerek változtatásának vagyis, hogy a bekeverést követően csak ultrahangos fürdőnek vetettük alá vagy emellett vákuum alá is helyeztük a monomereket, különösebb jelentőségét nem tapasztaltuk.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Dutta PK; Ray AK; Sharma VK; Millero FJ (2004). Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *J Colloid Interface Sci*, 278: 270-5.
- [2] Fostier AH; Pereira MDS; Rath S; Guimaraes JR (2008). Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. *Chemosphere* 72: 319-324.
- [3] Hristovski K; Baumgardner A; Westerhoff P (2007). Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: From nanopowders to aggregated nanoparticle media. *J Hazard Mater*, 147: 265-274. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGF-4MSHY3F-1/2/32e33288255e28bc90232dc38b91106c>
- [4] Sharma VK; Sohn M (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ Int*, 35: 743-759. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V7X-4VNCC30-2/2/f35c556755d8d67ddc278d738be8dcc2>.
- [5] Jing C; Liu S; Patel M (2005). Arsenic leachability in water treatment adsorbents. *Environ Sci Technol*, 39: 5481-5487. <http://dx.doi.org/10.1021/es050290p>
- [6] Neal AL (2008). What can be inferred from bacterium-nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? *Ecotoxicology*, 17: 362-371. <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-008-0217-x>
- [7] Adams LK; Lyon DY; McIntosh A; Alvarez PJ (2006). Comparative toxicity of nano-scale TiO₂, SiO₂ and ZnO water suspensions. *Water Sci Technol*, 54: 327-334.
- [8] Horváth Endre: Multifunkciós nanoszerkezetű polimererősítő anyag előállítása és jellemzése, Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, 2009.
- [9] Transzmissziós elektronmikroszkóp (2013-10-01) http://hu.wikipedia.org/wiki/Transzmisszi%C3%B3s_elektronmikroszk%C3%B3p
- [10] Lakatos Csilla; UV-fényre keményedő, öntisztuló, antiszeptikus polimer nanokompozit előállítása, Debreceni Egyetem Műszaki Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék, 2012, OTDK dolgozat
- [11] <http://www.innovadex.com/Inks/Detail/2414/208509/EBECRYL-80>
- [12] hielscher Ultrasound Technology: Ultrasonic Dispersing and Deagglomeration 2013, <http://www.hielscher.com/disperse.htm>
- [13] D. McMullan: Scanning Electron Microscopy 1828-1965, SCANNING/Foundation for Advances of Medicine and Science, 1993. aug.
- [14] The principles of SEM and Microanalysis, Graz University of Technology <http://portal.tugraz.at/portal/page/portal/felmi/research/Scanning%20Electron%20Microscopy/Principles%20of%20SEM>.