

PET-MOF-CLEANWATER WSPÓLNY PROJEKT POLSKA – REPUBLIKA POŁUDNIOWEJ AFRYKI

PET-MOF-CLEANWATER Joint Poland – South Africa Project

Bożena Sartowska

Streszczenie: Celem projektu PET-MOF-CLEANWATER jest wytworzenie nowych zaawansowanych materiałów adsorpcyjnych na bazie porowatych metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych (sorbenty typu MOF) z wykorzystaniem odpadów PET jako surowca do pozyskania liganda tereftalowego. Uzyskano pozytywne wyniki badań laboratoryjnych. Prowadzone są prace dla wykazania przydatności materiałów sorpcyjnych produkowanych z wykorzystaniem odpadowego PET do usuwania szkodliwych pierwiastków z roztworów wodnych.

Abstract: The aim of PET-MOF-CLEANWATER project is to produce new advance sorption materials on the base of porous metaloorganic coordinated polymers (sorbents MOF type) with using terephthalic linker recovered from waste PET. The positive results of laboratory investigations were obtained. Works for removal of the hazardous elements removal from water solutions using sorption materials formed from waste PET are carried out.

Słowa Kluczowe: PET – Polyethylene terephthalate, MOF – Metal Organic Framework, kwas tereftalowy, usuwanie szkodliwych pierwiastków z wody

Keywords: PET – Polyethylene terephthalate, MOF – Metal Organic Framework, terephthalic acid, hazardous elements removal from water solutions

Od 2019 r. realizowany jest projekt o akronimie: **PET-MOF-CLEANWATER** i tytule: (pol.) Wykorzystanie odpadów PET do syntezy porowatych sorbentów metalo-organicznych (MOF) jako konkurencyjnych ekonomicznie adsorbentów do usuwania niebezpiecznych pierwiastków z zanieczyszczonej wody, (ang.) The studies on waste PET – derived metal organic frameworks (MOFs) as cost – effective adsorbents for removal of hazardous elements from polluted water.

Projekt realizowany jest przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ), Polska oraz Council for Scientific and Industrial Research (CSIR), Republika Południowej Afryki. Wsparcie finansowe pochodzi z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), Polska oraz National Research Foundation (NFSC), Republika Południowej Afryki.

Celem projektu jest wytworzenie materiałów adsorpcyjnych na bazie porowatych metaloorganicznych polimerów koordynacyjnych (sorbenty typu MOF) z wykorzystaniem odpadów PET jako surowca do pozyskania liganda tereftalowego. Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych czynią zasadną kwestię zwiększenia skali procesu oraz wykazania przydatno-

ści materiałów sorpcyjnych produkowanych z wykorzystaniem odpadowego PET do usuwania pierwiastków toksycznych z roztworów wodnych.

W ramach projektu prowadzone są badania nad usuwaniem metali ciężkich (Cd⁺, Hg²⁺) oraz usuwaniem pierwiastków radioaktywnych, (anionu ^{99m}TcO⁴⁻) z roztworów wodnych, jak i z symulowanego roztworu nisko-aktywnych odpadów promieniotwórczych powstających w zakładach przerobu paliwa jądrowego w Hanford.

The Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) jest wiodącą organizacją naukową RPA gdzie realizowane są badania w celu przyspieszenia rozwoju socjo-ekonomicznego kraju. Organizacja odgrywa kluczową rolę we wsparciu publicznego i prywatnego sektora poprzez ukierunkowane badania naukowe, rozwojowe i aplikacyjne. Kierunki badań są wytyczane i realizowane zgodnie z naukowymi, inżynierskimi i technologicznymi kompetencjami. Cele działalności CSIR to: prowadzenie badań naukowych, rozwój i innowacje; rozwój i wzmacnianie kompetencji nauki i przemysłu; realizacja socjo-ekonomicznych przemian kraju poprzez działalność RD&I; transfer zasobów ludzkich i infrastruktury, rozdział posiadanych

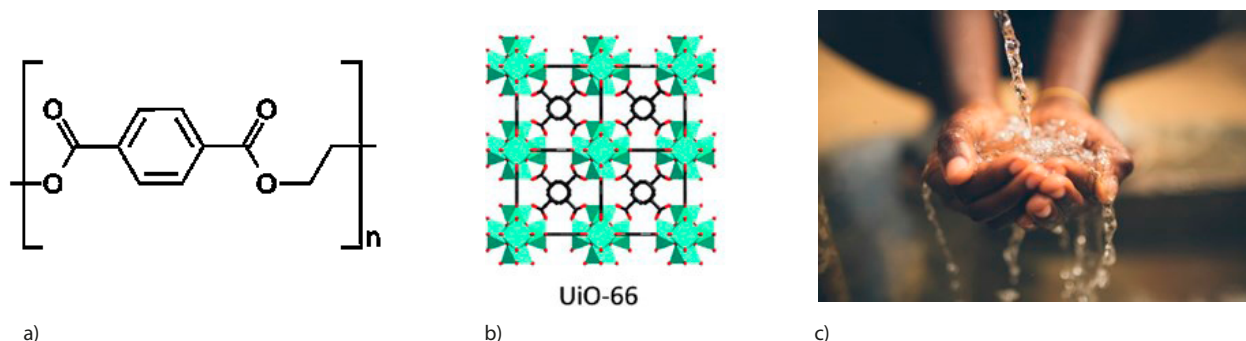
środków, zrównoważone finansowanie i dobre zarządzanie. Możliwość depolimeryzacji odpadowego PET została wykazana ostatnio w badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych w CSIRO (RPA) dla dwu stabilnych w wodzie struktur MOF znanych jako MIL-101(Cr) i UiO-66(Zr). Zadaniem zespołu CSIR kierowanego przez prof. Jianwei REN jest wyprodukowanie sorbentów w skali kilogramowej. Szczególna uwaga zostanie zwrócona na sorbenty cechujące się dużą trwałością w środowisku wodnym (odpornością na hydrolizę). W tym celu w pierwszej kolejności zostaną rozważone sorbenty zawierające w węzłach metalicznych cyrkon (sorbent o topologii UiO-66), chrom i żelazo (sorbent o topologii MIL-101).

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej jest wiodącym w kraju ośrodkiem w dziedzinie chemii jądrowej, chemii radiacyjnej i radiobiologii. Instytut ma wieloletnie doświadczenie teoretyczne i praktyczne w zakresie separacji radionuklidów z wykorzystaniem różnorodnych technik rozdziału. W zakresie badania procesów sorpcyjnych stosowana jest w Instytucie czuła metoda znaczników izotopowych. Badania procesów sorpcyjnych prowadzone są zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. Istnieje ponadto możliwość zbadania przydatności syntezowanych sorbentów

tody badań strukturalnych oraz wyznaczenia parametrów struktury porowatej. Planowane jest również wykorzystanie badawczych technik jądrowych, takich jak metoda znaczników izotopowych.

W zakresie głównego celu badań – wyznaczenia zdolności sorpcyjnych dla wybranych jonów metali ciężkich z roztworów wodnych (Cd^+ , Hg^{2+}) oraz anionu technetu (TcO^4) – zostaną przeprowadzone badania izoterm adsorpcji przy zastosowaniu metody znaczników izotopowych. Wybrane jony Cd^{2+} , Hg^{2+} i anion TcO^4 są ważne ze względu na ochronę środowiska. Kadm jest bardzo toksyczny, a jego związki są klasyfikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem jako należące do grupy pierwszej związków rakotwórczych. Rtęć w środowisku występuje głównie w postaci Hg^{2+} , Hg_2^{2+} i CH_3Hg^+ . Metylek rtęci jest bardzo toksyczny. Technet jest radioaktywnym sztucznym pierwiastkiem. Najdłużej żyjącym izotopem technetu jest ^{97}Tc mający półokres rozpadu wynoszący $4,2 \times 10^6$ lat. W środowisku najczęściej występuje izotop ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,1 \times 10^5$ lat) będący produktem rozszczepienia ^{235}U .

Akronim PET-MOF-CLEANWATER oddaje tematykę trzech części projektu.



Rys. 1. Schemat części projektu: a) monomer PET, b) struktura MOF UiO-66, c) czysta woda jest podstawową potrzebą dla rozwoju życia na Ziemi zarówno dla człowieka jak i dla zwierząt i roślin

Fig. 1. Diagram of parts of the project: a) PET monomer, b) MOF UiO-66 structure, c) clean water is a basic need for the development of life on Earth for both man and animals and plants

typu MOF w rzeczywistych układach przepływowych stosowanych do eliminacji zanieczyszczeń metalicznych i radioaktywnych z roztworów wodnych. Instytut posiada również oryginalny dorobek w zakresie syntezy polimerów koordynacyjnych – struktur metaloorganicznych, wyrażających się liczbą 103 struktur, opisanych w literaturze naukowej i zdeponowanych w bazie danych Cambridge Structural Database. Zadaniem zespołu IChTJ kierowanego przez dra Wojciecha STAROSTĘ jest wszechstronna charakteryzacja sorbentów wyprodukowanych przez CSIR pod kątem ich właściwości strukturalnych i fizykochemicznych. W tym celu zastosowane zostaną standardowe me-

(i) PET – Polyethylene terephthalate

PET jest tworzywem sztucznym należącym do termoplastycznych poliestrów.

Otrzymywany jest metodą syntezy z kwasu tereftalowego (TA, z ang. *terephthalic acid*) oraz glikolu etylenowego. Wybrane właściwości fizyczne PET: średnia masa cząsteczkowa 30–80 tys. Da; temperatura zeszklenia 70–115 °C; temperatura mięknięcia 265 °C; gęstość około 1,4 g/cm³. Najważniejsze właściwości użytkowe PET: dobre właściwości mechaniczne zapewniające odpowiednią giętkość; dobre właściwości suwne i poślizgowe; wysoka odporność

na ścieranie; odporność chemiczna na słabe kwasy i roztwory zasad oraz oleje i tłuszcze, wysoka stabilność wymiarowa, łatwość obróbki i polerowania; twarda i mocna powierzchnia; niska odporność na gorącą wodę, stężone kwasy i roztwory zasad. Popularność PET jako materiału opakowaniowego wynika z właściwości tego polimeru, a szczególnie przezroczystości podobnej do szkła i niewielkiej masy, co w połączeniu z elastycznością i odpornością mechaniczną sprawia, że opakowania z tego tworzywa są odporne na stłuczenia.

PET jest szeroko stosowany do wytwarzania opakowań do żywności: butelki – soki owocowe, wody mineralne (niegazowane i gazowane), piwo, oleje jadalne; słoiki – dżemy, owoce suszone, produkty spożywcze suche; tacki – dania gotowe do odgrzewania w kuchenkach mikrofalowych, wyroby cukiernicze i piekarnicze, warzywa, owoce; folie i folie metalizowane – produkty do gotowania w torebkach, przekąski, orzechy, słodycze, lody; wyroby z PET z dodatkową barierą tlenu – piwo, próżniowo pakowane przetwory mleczarskie i mięsne, wino w opakowaniach typu Bag In Box, kawa, ciastka, syropy. Z włókien wytworzonych z PET produkuje się dzianiny i tkaniny, między innymi polar, dakron i tergal (np. do produkcji płócien żaglowych), liny i tym podobne.



Fot. 1. Generujemy zdecydowanie za dużo plastikowych odpadów
Photo. 1. Plastic wastes were produced in the strongly too much amount

Składowanie odpadów PET jest poważnym problemem ekologicznym z uwagi na niską biodegradowalność tego materiału w środowisku. Każdego roku do mórz i oceanów trafiają miliony ton plastikowych śmieci. Większe i mniejsze (tzw. mikroplastik) jego cząsteczki stanowią ogromne zagrożenie dla morskich ekosystemów.

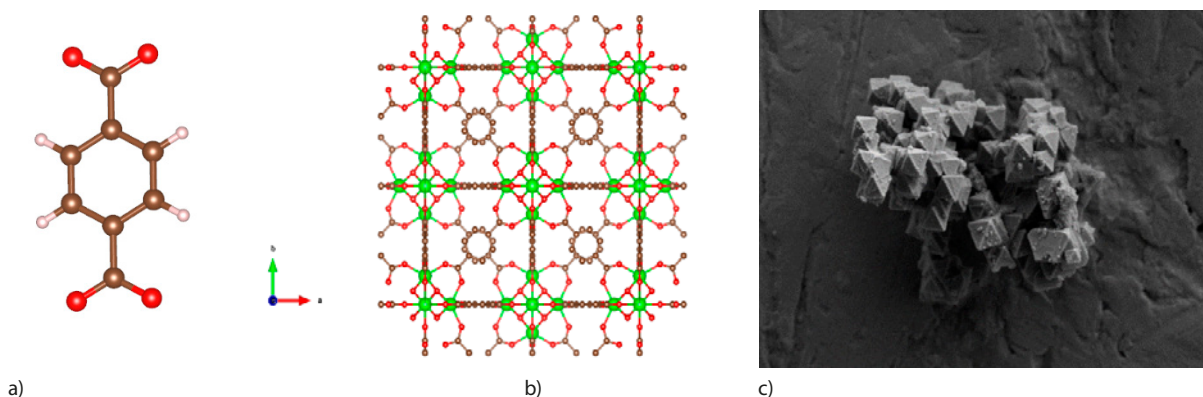
W tej części projektu z odpadów PET zostanie odzyskany organiczny ligand – kwas tereftalowy.

(ii) MOF – Metal Organic Frameworks

Cechą charakterystyczną budowy materiałów porowatych typu MOF jest koordynacyjne połączenie kationów metalicznych („węzłów” szkieletu) z ligandami organicznymi, które stanowią łączniki między segmentami nieorganicznymi i wspólnie tworzą wielowymiarowe sieci. Łączniki organiczne są cząsteczkami zawierającymi przynajmniej dwie grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia połączeń koordynacyjnych z nieorganicznymi kationami. Duża różnorodność stosowanych kationów metalicznych i ligandów organicznych stwarza możliwość tworzenia olbrzymiej liczby potencjalnych struktur o różnorodnej geometrii i właściwościach. Porowate struktury metaloorganiczne stanowią nową generacją materiałów sorpcyjnych po zeolitach i węgla aktywowanym. Cechą charakterystyczną tych materiałów jest możliwość tworzenia w szerokim zakresie ich struktury porowatej, w szczególności takich parametrów jak rozmiar i geometria okien, rozmiar komór, obecność grup funkcyjnych na ściankach komór, poprzez odpowiedni dobór metalu i liganda. Stwarza to możliwość syntezy materiału o parametrach dostosowanych do przewidywanego zastosowania.

Do syntezy materiałów MOF najczęściej wykorzystywane są kationy metali przejściowych takich jak np.: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} . Stosowane są również metale ziem alkalicznych (np. Ca, Sr, Ba, Ra), metale grup głównych układu okresowego (np. Sn, Al) czy metale ziem rzadkich (np. Sc, Y, lantanowce). Rodzaj użytego pierwiastka, jego wartościowość, a także typowe dla niego liczby koordynacyjne wpływają na geometrię powstającej struktury MOF. Istotnym parametrem wykorzystywanych ligandów organicznych jest ich geometria oraz długość. Na uwagę zasługuje fakt zsyntetyzowania stabilnych w środowisku wodnym struktur, do których syntezy potrzebny jest stosunkowo prosty ligand, jakim jest kwas tereftalowy:

- i. MIL-53 (kwas tereftalowy + M = Al, Fe, V)
- ii. MIL 101 (kwas tereftalowy + Cr)
- iii. UiO-66 (kwas tereftalowy + Zr)



Rys. 2. UiO-66 MOF: a) ligand – kwas tereftalowy, b) struktura krystaliczna, c) obraz z mikroskopu elektronowego kryształów struktury syntetyzowanej z wykorzystaniem kwasu tereftalowego odzyskanego z PET

Fig. 2. UiO-66 MOF: a) linker – terephthalic acid, b) crystallic structure, c) SEM images of crystals of samples from PET-derived terephthalic acid

Partnerzy z Republiki Południowej Afryki zdemontowali ostatnio możliwość depolimeryzacji PET i wykorzystania kwasu tereftalowego do produkcji sorbentów typu MOF takich jak UiO-66 oraz MIL-101.

W tej części projektu zostaną zsyntetyzowane struktury porowate typu MOF z wykorzystaniem kwasu tereftalowego jako liganda.

(iii) CLEANWATER

Woda jest środowiskiem dla milionów gatunków, począwszy od najdrobniejszych organizmów mierzonych w mikronach po płetwale błękitne o długości do 30 m i wadze do 200 ton. Dla nas – ludzi – woda jest nie tylko zasobem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania naszych organizmów, lecz także zasobem, z którego korzystamy.

Zanieczyszczenie środowiska wodnego, wód powierzchniowych i gruntowych, jest poważnym problemem ekologicznym, mającym wpływ nie tylko na stan zdrowia ludzi, ale też na kondycję całego ekosystemu. Źródła zanieczyszczeń środowiska są wielorakie. Są to na przykład: emisja pyłów do atmosfery, składowanie odpadów, spalanie odpadów, ścieki miejskie, emisja związana z środkami transportu, stosowanie nawozów sztucznych, górnicza eksploatacja surowców i towarzyszące jej powstawanie kwaśnych wód kopalnianych. Należy tu też wymienić katastrofy ekologiczne. Przykładem takiej katastrofy jest wypadek w elektrowni jądrowej w Fukushima w 2011 r. W jej wyniku nastąpiło poważne skażenie wód i gleby w otoczeniu elektrowni materiałami jądrowymi (uran

i pluton) oraz produktami ich rozpadu (Sr, Cs, Ru, I, Xe, Ln itd.). Ponadto na terenie elektrowni zgromadzona została znaczna ilość wody pochodzącej z chłodzenia zanieczyszczonej radioaktywnym strontem i cezem, która wymagać będzie dekontaminacji przed dokonaniem jej rzutu do środowiska.

W tej części projektu zostaną przeprowadzone eksperymentalne procesy oczyszczania wody z niebezpiecznych jonów metali z wykorzystaniem nowych specjalnych sorbentów – struktur porowatych typu MOF zsyntetyzowanych w części drugiej projektu.

Projekt **PET-MOF-CLEANWATER** dotyczy bardzo ważnego zagadnienia, a mianowicie ochrony środowiska naturalnego. Ważne są tu dwa główne aspekty, które zostały podjęte w proponowanym projekcie:

- i. zmniejszenie ilości odpadów PET w środowisku i potraktowanie ich jako źródło surowca do wytworzenia specjalnych nowych sorbentów,
- ii. poprawa jakości wody

Z jednej strony proponowane jest zagospodarowanie uciążliwego, słabo degradującego się w środowisku materiału, jakim jest PET, którego ilość w odpadach niepokojąco rośnie. Z drugiej strony proponowane jest wykorzystanie odpadów PET do wytworzenia materiału użytecznego do szeroko pojętej poprawy jakości środowiska.

dr inż. Bożena Sartowska,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa