

ნინო მახალდიანი

ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლების გაწმენდა ჰიბრიდული
მრავალკომპონენტური ნანოკომპოზიტის შემცველი ფილტრის
გამოყენებით

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად

სადოქტორო პროგრამა- ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია
შიფრი- 0410

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, 0175, საქართველო
ივლისი, 2020

საავტორო უფლება © 2020 წელი, ნინო მახალდიანი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით ნინო მახალდიანის მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: **ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლების გაწმენდა ჰიბრიდული მრავალკომპონენტური ნანოკომპოზიტის შემცველი ფილტრის გამოყენებით** და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

----- 2020 წელი

ხელმძღვანელი:

ასოც. პროფ. მარინე დონაძე

რეცენზენტი:

რეცენზენტი:

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2020

ავტორი: მახალდიანი ნინო

დასახელება: ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლების გაწმენდა
ჰიბრიდული მრავალკომპონენტური ნანოკომპოზიტის შემცველი
ფილტრის გამოყენებით.

ფაკულტეტი : ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის

ხარისხი: ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერიის დოქტორი

სხდომა ჩატარდა:

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ
ზემომოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის
შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების
უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც
მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან
სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი
ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო
უფლებებით დაცული მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა
ის მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ
მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია
სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს
პასუხისმგებლობას.

რეზიუმე

ნანომასალები ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა ტექნოლოგიებში. მათ მისაღებად გამოიყენება ორი ძირითადი მიდგომა: „ზევიდან - ქვევით“ ან „ქვევიდან - ზევით“. ტერმინი „ზევიდან - ქვევით“ გულისხმობს საწყისი მასალის მექანიკურ დაქუცმაცებას სხვადასხვა ფიზიკო-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით, ხოლო ტერმინი „ქვევიდან - ზევით“ იძლევა ატომებით და მოლეკულებით ახალი მასალის კონსტრუირების შესაძლებლობას.

უსაფრთხო სასმელი წყლის მომზადება მსოფლიოში უდიდესი პრობლემაა. ყოველწლიურად მატულობს ეკოლოგიური საფრთხე. წყლის გაწმენდის ძველი მეთოდები მსოფლიოს მოწინავე ქვეყნებში უკვე ამოღებულია. მუშავდება წყლის გაწმენდის თანამედროვე ტექნოლოგიები, რომელიც არ გულისხმობს ქლორით დეზინფექციას. წყლის დეზინფექციის მიზნით, ტრადიციული (ქლორი, ქლორ-ამინები, ოზონი) მასალების გამოყენება დაკავშირებულია სასმელ წყალში ადამიანის სიცოცხლისათვის უაღრესად საშიშ, მათ შორის კანცეროგენული ნაერთების წარმოქმნასთან.

მფილტრავი მასალის ძირითადი კომპონენტებია: **ნანოვერცხლი**, რომელიც ხასიათდება ბაქტერიციდული აქტივობით; **ნანო MnO_2** - ჟანგვითი და სორბციული უნარის გამო გამოიყენება მძიმე ლითონებით დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად და **ნანო მაგნეტიტი (Fe_3O_4)** ჟანგვითი და სორბციული უნარის გამო გამოიყენება მძიმე ლითონებით, საღებავებითა და პესტიციდებით დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად.

ჰიბრიდული ნანომასალების ($AgMnOx$ და $FeMnOx$) სინთეზის წარმოდგენილი ახალი სტრატეგია გულისხმობს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებით (გარსი) სტაბილიზებული ლითონის ნანონაწილაკის (ბირთვი) ელექტროქიმიურ მიღებას და სხვა ლითონის ჟანგულის პრეკურსორით, გარსის (ოლეინმჟავა) ქიმიური დაჟანგვით ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის წარმოქმნას.

ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების მრავალი მეთოდი არსებობს. ძირითადად ნანოვერცხლი მიიღება სველი ქიმიით, პრეკურსორზე სხვადასხვა აღმდგენელის მოქმედებით, სონოქიმიით, ელექტროსინთეზით და სხვა.

ნანოვერცხლის ზოლი მიღებულია ელექტროსინთეზით მბრუნავ კათოდზე ორშრიან აბაზანაში. ნანონაწილაკების მიღებისას კათოდის კონსტრუქციას გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს. კათოდი წარმოადგენს მბრუნავ ღერძზე დამაგრებულ დისკოს. დისკო ბრუნავს ორფენიან აბაზანაში ისე, რომ მისი ერთი ნახევარი იმყოფება წყალხსნარის ფაზაში, ხოლო მეორე ორგანულ ფაზაში. კათოდის ბრუნვისას თითოეული წერტილი აღიწერება კუთხური და ხაზოვანი სიჩქარით. წერტილები, რომლებიც ცენტრიდან გამომავალ ერთ წრფეზე მდებარეობენ ხასიათდებიან ერთი და იგივე კუთხური სიჩქარით, პერიოდით და სიხშირით, მაგრამ განსხვავდებიან ხაზოვანი სიჩქარით. სხვადასხვა წრეზე განლაგებული წერტილების ხაზოვანი სიჩქარეების დაახლოების მიზნით

შეიქმნა კათოდის ახალი კონსტრუქცია. მთლიანი დისკოს ნაცვლად დატოვებულია ძალინ ვიწრო რკალი, რომელიც ზრდის ლითონის ნანოზოლის მონოდისპერსულობას. დისკის ნაცვლად რკალის გამოყენებამ უზრუნველყო ნანოზოლის მონოდისპერსულობის ზრდა.

პირველ ეტაპზე ელექტროქიმიური სინთეზით მიღებულია ჰექსანში დისპერგირებული ოლეინმჟავით სტაბილიზებული ვერცხლის ნანონაწილაკები. მეორე ეტაპი გულისხმობს ოლეინმჟავის გარსის ჩანაცვლებას $MnOx$ -ით, რომელიც წარმოიქმნება პერმანგანატით ოლეინმჟავას დაჟანგვის შედეგად. წარმოქმნილი ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი გამოიყენება ჰეტეროგენულ კატალიზში, ელექტროდულ მასალებში წყლის გაწმენდაში და სხვა. ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტები დახასიათებულია ანალიზის სხვადასხვა მეთოდებით (SEM, TEM, EDX, FT-IR, XRD, TGA, DTA), რაც ახდენს კომპოზიტების $Ag@MnOx$ -ისა და $FeMnOx$ -ის იდენტიფიცირებას და ამტკიცებს კომპონენტებს შორის არსებულ ქიმიურ კავშირს.

მაგნეტიტის მიღება ელექტროსინთეზით აღწერილია მრავალ სტატიაში, სადაც ელექტროლიტის სახით გამოყენებულია როგორც მარტივი, ასევე კომპლექსური ელექტროლიტები. შემუშავდა ნანორკინის ჟანგის (მაგნეტიტი- Fe_3O_4) ელექტროსინთეზით მიღების ტექნოლოგია.

ნანოფილტრის სარჩულის სახით შერჩეულია ფიჭური სტრუქტურის კორდიერეტი პირველადი ფენით (უომჰოტი), რომელზეც დაფენილია ნანოკომპოზიტური მასალა. შემუშავდა ფიჭური სტრუქტურის კორდიერეტის სარჩულზე პირველადი ფოროვანი დიდი ხვედრითი ზედაპირის მქონე ფენის - γAl_2O_3 -ის (უომჰოტი) დაფენისა და კატალიზურად აქტიური მრავალკომპონენტური ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტით მისი გაჟღენთვის ტექნოლოგია. ნანოკომპოზიტების შემცველი ფილტრით შესწავლილია სხვადასხვა დამბინძურებლისგან წყლის გაწმენდის ხარისხი. კერძოდ ნანოკომპოზიტის $Ag@MnOx$ -ის შემცველი ფილტრი გამოიცადა ბაქტერიებით (*E.coli*), Cu^{2+} და Mn^{2+} -ით დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად.

ნანოკომპოზიტს $Fe@MnOx$ - Fe^{2+} და Fe^{3+} იონების ერთობლივად არსებობის გამო აქვს როგორც სორბციის, ასევე მაღალი ჟანგვის უნარი, იგი მონაწილეობს ფენტონის მსგავს რეაქციებში და ახდენს, ისეთი მძიმე ორგანული ნაერთების მინერალიზაციას, როგორცაა ფენოლი და მისი წარმოებულები.

აქტიური კომპონენტები კარგად არის დაცული პირველადი შრის γAl_2O_3 -ის ნანო და მეზოფორებით. ორივე ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის შემადგენლობაში არსებული $MnOx$ უზრუნველყოფს ვერცხლის და მაგნეტიტის იონების დამატებით სორბციას, ამიტომ გაწმენდილ ხსნარში არ ფიქსირდება მფილტრავი ნანოკომპოზიტების გამორეცხვა.

Abstract

Nanomaterials are widely used in various technologies. To obtain nanomaterials are used two main approaches : from top to bottom or from bottom to top. The term “top to bottom” refers to the mechanical fragmentation of the source material using various physicochemical methods, while the term “bottom to top” allows the construction of new material with atoms and molecules.

Preparing safe drinking water is the biggest problem in the world. The environmental threat is increasing every year. Old water treatment methods have already removed in the advanced countries of the world. Modern water treatment technologies are being that do not include chlorine disinfection. For the disinfection of water, the use of traditional methods (chlorine, chloramines, ozone) is associated with the production of extremely dangerous compounds for life, including carcinogens, in drinking water.

The main components of the filter material are: Silver nanoparticles, which are characterized by bactericidal activity; nano MnO_2 - due to its oxidizing and sorption ability is used to purify contaminated water from heavy metals, and nanomagnetite (Fe_3O_4) - due to its oxidative and sorption ability is used to purify polluted water by heavy metals, paints and pesticides.

The presented new synthesis strategy for hybrid nanomaterials (AgMnOx and FeMnOx) provides for the electrochemical synthesis of a surfactant stabilized metal nanoparticles (nuclei). After chemical oxidation of the shell is formed a hybrid nanocomposite.

There are many different methods for preparation silver nanoparticles. They are mainly obtained by wet chemistry, the action of various reducing agents on the precursor, sonochemistry, electrochemical synthesis, and so on. nanoparticles are obtained by electrosynthesis on a rotating cathode in a two-layer bath.

Cathode design is critical in the manufacture of nanoparticles. The cathode is a disk attached to a rotating shaft. The plate rotates in a two-layer bath, so that one half of it is in the aqueous phase, and the other in the organic phase. Each cathode rotation point is described by angular and linear velocities. Points located on the same line from the center are characterized by the same angular velocity, period and frequency, but differ in linear speed. A new cathode design has been developed to approximate the linear velocities of points located on different circles. Instead of the entire disk, a very narrow arc remains, which increases the monodispersity of the metal nanosol. The use of an arc instead of a disk provided an increase in the monodispersity of nanosol.

At the first stage by electrochemical synthesis were obtained with oleic acid stabilized and in hexane dispersed silver nanoparticles. The second stage involves replacing the shell of oleic acid with MnOx , which is formed with permanganate oxidation of oleic acid. The hybrid nanocomposite is used in heterogeneous catalysis, water purification, in electrode materials, and much more. Hybrid nanocomposites are characterized by various analysis methods (SEM, TEM, EDX,

FT-IR, XRD, TGA, DTA), which identify the Ag @ MnO_x and FeMnO_x composites and confirm the chemical bonding between the components.

The electrosynthesis of magnetite is described in many articles, where as electrolytes are used both simple and complex electrolytes. To produce nano-iron oxide (magnetite - Fe₃O₄) has been developed an electrochemical synthesis technology.

As a substrate was selected cellular structure cordierite coated with a primary layer (Wascot), on which a nanocomposite material was deposited. Has been developed a technology for laying the large specific surface area a primary porous layer (γ -Al₂O₃ -Wascot) and impregnation with a catalytically active hybrid nanocomposite on a cordierite honeycomb structure. A filter containing nanocomposites has been tested for purification by various water pollutants. In particular, a filter containing an Ag @ MnO_x nanocomposite was tested to purify contaminated water with bacteria (E. coli), Cu²⁺, and Mn²⁺.

Due to the combined presence of FeMnO_x-Fe²⁺ and Fe³⁺ ions, the nanocomposite has the ability to absorb and also high oxidation state, participates in reactions similar to fenton, and mineralizes such heavy organic compounds as phenol and its derivatives.

The active components are well protected by primary layer (γ -Al₂O₃) nano and mesophores. in hybrid nanocomposites containing MnO_x provide additional sorption of silver and magnetite ions, therefore, after purification in purified water ions are not observed.

შინაარსი

შესავალი.....	19
1. ლიტერატურის მიმოხილვა.....	23
1.1. ნანონაწილაკების აგებულება და ზომის ეფექტები.....	24
1.2. ნანონაწილაკების სინთეზი.....	27
1.3. ნანოტექნოლოგიის გამოყენების სფერო.....	29
1.4. წყლის გაწმენდა ნანომასალების გამოყენებით.....	32
1.4.1. მემბრანული ფილტრაცია ნანომასალების გამოყენებით.....	32
1.4.2. ნანონაწილაკების ბაქტერიციდული და ფოტოკატალიზური აქტივობა.....	32
1.4.3. ნანონაწილაკებზე დამბინძურებლების დაჟანგვა და ადსორბცია.....	39
1.4.4. რკინის ნანონაწილაკები და რკინის ოქსიდები Fe_3O_4	40
1.4.5. არასტექიომეტრული ნანომანგანუმის ორჟანგი MnO_x	42
1.5. ფილტრის სარჩული.....	44
2. შედეგების განსჯა.....	48
2.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების ელექტროსინთეზი.....	48
2.1.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების სინთეზი კათოდი- რკალის მბრუნავი გამოყენებით.....	50
2.1.2. რკალის ფორმის კათოდზე ვერცხლის ნანონაწილაკების სინთეზის ოპტიმალური პარამეტრების დადგენა.....	52
2.1.3. კათოდის მასალის გავლენა ვერცხლის ნაწილაკის ზომაზე, ძეგა პოტენციალზე და ოლეინმავის კონცენტრაციაზე.....	53
2.1.4. ვერცხლის ნანონაწილაკის ზომის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივეზე.....	55
2.1.5. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმავას კონცენტრაციაზე და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე.....	56

2.1.6. ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიზის ტემპერატურაზე.....	57
2.2. ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის (Ag@MnOx) სინთეზი.....	58
2.2.1. ნანოვერცხლის და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დახასიათება რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდით.....	59
2.2.2. ნანოვერცხლის და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დახასიათება გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპით.....	64
2.2.3. ნანოვერცხლის და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დახასიათება სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით.....	66
2.2.4. ნანოვერცხლის და ნანოკომპოზიტის დახასიათება ულტრაისფერი სპექტრით.....	67
2.2.5. ნანოვერცხლის და ნანოკომპოზიტის დახასიათება ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის გამოყენებით.....	69
2.2.6. ვერცხლის ნანონაწილაკებისა და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური გაბნევის მეთოდით.....	72
2.3. მაგნეტიტის ელექტროსინთეზი.....	73
2.3.1. მაგნეტიტის დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური შუქგანბნევის მეთოდით.....	75
2.3.2. მაგნეტიტის დახასიათება რენტგენოფაზური ანალიზით.....	79
2.3.3. მაგნეტიტის დახასიათება ინფრაწითელი სპექტროსკოპით.....	81
2.3.4. მაგნეტიტის დახასიათება სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით	83
2.4. ფიჭური სტრუქტურის კორდიერიტის სარჩულის მოზადება.....	84
2.4.1. პირველადი შრის - უოშკოტის სუსპენზიის მოზადება.....	85
2.4.2. ფიჭური სტრუქტურის სარჩულის დაფარვა უოშკოტით- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	88
2.4.3. პირველადი ფენის დახასიათება სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით (SEM) და ელემენტარული ანალიზით(EDS).....	93
2.5. ნანოკომპოზიტების დახასიათება თერმოგრაფიმეტრით.....	95

3.	ექსპერიმენტული ნაწილი.....	100
3.1.	ბაქტერიებით (E. coli) დაბინძურებული მოდელური წყლის გაწმენდა	101
3.2.	სპილენძით (Cu ²⁺) და მანგანუმით (Mn ²⁺) დაბინძურებული მოდელური წყლის გაწმენდა.....	104
3.3.	წყლის გაწმენდა მდგრადი ორგანული დამბინძურებლებისგან ნანომაგნეტიტის გამოყენებით.....	108
3.3.1.	ფენოლით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა.....	109
3.3.2.	ჟანგბადის ქიმიური მოხმარების დადგენა. პერმანგანატომეტრით.....	112
3.3.3.	რკინის იონების განსაზღვრის ანალიზური მეთოდი.....	114
	დასკვნა.....	117
	გამოყენებული ლიტერატურა.....	118

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. Ag-ის ნანონაწილაკების მიღება ფიზიკური და ქიმიური მეთოდებით.....	49
ცხრილი 2. ალუმინის ჟანგის და ბოემიტის დახასიათება.....	91
ცხრილი 3. სხვადასხვა დამბინძურებლით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა ნანოჰიბრიდული ფილტრით.....	105

ნახაზების ნუსხა

ნახაზი 1. კათოდის კონსტრუქცია	51
ნახაზი 2. ნანონაწილაკების მიღება ორშრიან აბაზანაში რკალის ფორმის კათოდის გამოყენებით.....	53
ნახაზი 3. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე.....	54
ნახაზი 4. ვერცხლის ნანონაწილაკების ძეტა პოტენციალის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე.....	54
ნახაზი 5. ორგანულ ზოლში ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივეზე.....	55
ნახაზი 6. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციასა და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე.....	56
ნახაზი 7. ვერცხლის ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროსინთეზის ტემპერატურაზე	57
ნახაზი 8. ოლეინმჟავით სტაბილიზებული მაგნეტიტი.....	74
ნახაზი 9. მაგნეტიტის ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე.....	77
ნახაზი 10. მაგნეტიტის ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე.....	77
ნახაზი 11. მაგნეტიტის ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიზის ტემპერატურაზე.....	78
ნახაზი 12. სუსპენზიის ძეტა პოტენციალის დამოკიდებულება მჟავიანობაზე.....	86
ნახაზი 13. სუსპენზიის ფარდობითი სიბლანტისა და ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება მჟავიანობაზე.....	86

ნახაზი 14. სუსპენზიის ძეგა პოტენციალის დამოკიდებულება შემკვრელის კონცენტრაციაზე.....	87
ნახაზი 15. ფარდობითი სიბლანტისა და ნაწილაკის საშუალო დიამეტრის დამოკიდებულება შემკვრელის კონცენტრაციაზე.....	87
ნახაზი 16. კორდიერიტზე პირველადი ფენის -უომკოტი და კატალიზატორით გაჟღენტვის სტენდი.....	88
ნახაზი 17. კორდიერიტზე პირველადი ფენის -უომკოტი და კატალიზატორით გაჟღენტვის სქემა.....	92
ნახაზი 18. ნანოვერცხლის ბაქტერიციდული აქტივობა.....	101
ნახაზი 19. მანგანუმის იონების ადსორბციის კინეტიკა ჰიბრიდულ ნანოკომპოზიტზე.....	106
ნახაზი 20. ადსორბენტზე მანგანუმის იონების გადასვლის კინეტიკა.....	107
ნახაზი 21. მაგნეტიტით ფენოლის დეგრადაციის კინეტიკა.....	113

სურათების ნუსხა

სურათი 1. ქსენონის ატომებით შექმნილი წარწერა	25
სურათი 2. მონოლითური მასალის ზომის შემცირებასთან ერთად ზედაპირის ფართის ზრდის ეფექტი.....	26
სურათი 3. . ნანონაწილაკების გამოყენება.....	30
სურათი 4. HIV - ვირუსზე ვერცხლის ნანონაწილაკების მოქმედება.....	38
სურათი 5. ერთკედლიანი და მრავალკედლიანი ნახშირბადის ნანომილაკები.....	39
სურათი 6. მანგანუმის ოქსიდების მინერალარული სტრუქტურა.....	44
სურათი 7. ვეცხლის ნანონაწილაკების ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის სურათები.....	52
სურათი 8. 25° C -ზე აორთქლებული ნანოვერცხლის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი.....	60
სურათი 9. ნანოვერცხლის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი 400 ° C -ზე გამოწვის შემდეგ.....	61
სურათი 10. 25°C-ზე აორთქლებული MnO _x -ის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი.....	62
სურათი 11. 25°C-ზე აორთქლებული Ag@MnO _x -ის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი.....	62
სურათი 12. 400°C-ზე გამომწვარი Ag@MnO _x -ის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი.....	63
სურათი 13. გამჭოლ მიკროსკოპში მოთავსებულ საანალიზო ნიმუშში სხივის გავლის სქემა.....	64
სურათი 14. ნანოვერცხლის და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპის სურათები.....	65
სურათი 15. ნანოვერცხლის სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი.....	66

სურათი 16. ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი.....	67
სურათი 17. ჰექსანში დისპერგირებული ოლეინმჟავას და ნანოვერცხლის ულტრაიისფერი სპექტრი.....	68
სურათი 18. კომპოზიტის ულტრაიისფერი სპექტრი.....	68
სურათი 19. ოლეინმჟავას სპექტრები.....	70
სურათი 20. ვერცხლის ზოლის ინფრაწითელი სპექტრი.....	70
სურათი 21. 180°C -ზე გამომწვარი ვერცხლის ზოლის ინფრაწითელი სპექტრი.....	71
სურათი 22. Ag@MnOx-ის ინფრაწითელი სპექტრი.....	71
სურათი 23. 180°C -ზე გამომწვარი Ag@MnOx-ის ინფრაწითელი სპექტრი.....	71
სურათი 24. ნანოვერცხლის დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური გაზნევის მეთოდით.....	72
სურათი 25. Ag/MnO ₂ -ის ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური გაზნევის მეთოდით.....	73
სურათი 26. ელექტროლიტის კონცენტრაცია 30 გ/ლ (Fe ²⁺).....	75
სურათი 27. ელექტროლიტის კონცენტრაცია 23 გ/ლ (Fe ²⁺).....	76
სურათი 28. ელექტროლიტის კონცენტრაცია 12 გ/ლ (Fe ²⁺).....	76
სურათი 29. ელექტროლიტის კონცენტრაცია 5 გ/ლ (Fe ²⁺).....	76
სურათი 30. ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური გაზნევის მეთოდით.....	79
სურათი 31. 120°C-ზე გამშრალი მაგნეტიტის რენტგენოფაზური ანალიზი.....	80
სურათი 32. 400°C-ზე გამომწვარი მაგნეტიტის რენტგენოფაზური ანალიზი.....	80
სურათი 33. ჰექსანში დისპერგირებული Fe ₃ O ₄ @1.5%OA ფურიე-ინფრაწითელი სპექტრი.....	81

სურათი 34. ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) ფურიე- ინფრაწითელი სპექტრი.....	82
სურათი 35. მაგნეტიტის დახასიათება სკანირებადი მიკროსკოპით.....	83
სურათი 36. ნანოკომპოზიტის დახასიათება სკანირებადი მიკროსკოპით ..	83
სურათი 37. კორდიერიტზე პირველადი ფენით და კატალიზატორით გაჟღენთვის სტენდის სურათი	89
სურათი 38. კორდიერიტის და უოშკოტის სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი.....	93
სურათი 39. უოშკოტი შემკვრელის გარეშე-სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი.....	93
სურათი 40. უოშკოტი შემკვრელით - სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი.....	94
სურათი 41. ბოემიტის დამატებით მიღებული უოშკოტის სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი.....	94
სურათი 42. კორდიერიტის ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტით ა) დაუფარავი და ბ) დაფარული ნიმუშები.....	95
სურათი 43. Ag@MnOx-ის თერმოგრავიმეტრული ანალიზი.....	97
სურათი 44. γ Al ₂ O ₃ - ში იმპრეგნირებული Ag@MnOx-ის თერმოგრავიმეტრული ანალიზი.....	98
სურათი 45. Fe@MnOx -ის თერმოგრავიმეტრული ანალიზი.....	98
სურათი 46. γ Al ₂ O ₃ - ში იმპრეგნირებული Fe@MnOx -ის თერმოგრავიმეტრული ანალიზი.....	99
სურათი 47. დაბინძურებული წყლის გაწმენდა ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის გამოყენებით.....	102
სურათი 48. E-coli-ით დაბინძურებული წყალი ფილტრაციამდე და ფილტრაციის შემდეგ	102

დისერტაციაში გამოყენებული აბრევიატურები

HIV -ავტო იმუნური ვირუსი

ზან-ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება

მოდ-მდგრადი ორგანული დამბინძურებლები

Washcoat (უოშკოტი)-პირველადი ფენა

Ag NPs-ვერცხლის ნანონაწილაკები

TEM - ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპია;

SEM - სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპია;

DLS - დინამიკური ლაზერული შუქგაბნევა;

TGA-თერმოგრავიმეტრიული ანალიზი;

DTA - დიფერენციალური თერმული ანალიზი;

UV-Vis - ულტრაიისფერი - ხილული სპექტროსკოპია;

AAS - ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრია;

XRD - რენტგენული სხივების დიფრაქციის მეთოდი;

FT-IR - ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპია;

მადლიერება

მადლობას ვუხდით ჩემს ყოფილ ხელმძღვანელს, აწ გარდაცვლილ პროფ. თამაზ აგლაძეს ძალიან საინტერესო და აქტუალური სადოქტორო თემის შემოთავაზებისათვის. მისი ხელმძღვანელობით ელექტროქიმიური ინჟინერინგის მიმართულებაზე დაინერგა ნანონაწილაკების მიღების ტექნოლოგია

დიდ მადლობას ვუხდით ჩემს ხელმძღვანელ ქალბატონ მარინე დონაძეს გაწეული შრომისთვის, საინტერესო რჩევებისა და შენიშვნებისთვის. იგი თავდაუზოგავად შრომობდა ჩემს სადოქტორო თემაში არსებული პრობლემების აღმოსაფხვრელად. ის დამეხმარა არა მხოლოდ სამეცნიერო უნარების ჩამოყალიბებაში არამედ, გამაძლიერა როგორც პიროვნება. ჩემთვის ყოველთვის მისაბამი იქნება მისი პასუხისმგებლობის მაღალი გრძნობა.

მადლობას ვუხდით სამეცნიერო-კვლევითი ცენტრის ხელმძღვანელ ბატონ თამაზ მარსაგიშვილს ანალიზებში გაწეული დახმარებისთვის.

შესავალი

წყალი ადამიანისთვის უმნიშვნელოვანესი ბუნებრივი რესურსია, იგი ბიოსფეროში სასიცოცხლო ფუნქციას ასრულებს და მასზეა დამოკიდებული ცოცხალი სამყაროს განვითარება. დედამიწაზე არ არსებობს არც ერთი ცოცხალი არსება, რომელიც თავის შედგენილობაში არ შეიცავს წყალს და მის გარეშე შეუძლია არსებობა. წყლის ბალანსის დარღვევას ადამიანის ორგანიზმი ძლიერ მწვავედ განიცდის. სხეულის მასასთან შედარებით 6-8% წყლის დაკარგვა იწვევს მძიმე შედეგს - გულყრას, ხოლო 10-12% წყლის დაკარგვა კი გულის გაჩერებას.

სასმელი წყლის ხარისხი, მისი თვისებები და შედგენილობა განსაზღვრულია ჯანმრთელობის მსოფლიო ორგანიზაციის (WHO) მიერ დაწესებული საერთაშორისო სტანდარტის შესაბამისად. დადგენილია, ქიმიური შედგენილობა და ბაქტერიოლოგიური დაბინძურების ისეთი ზღვრული კონცენტრაცია, რომელიც უვნებელია ადამიანის ჯანმრთელობისათვის. ამასთან, დადგენილია სასმელი წყლის ისეთი ორგანოლექტიკური პარამეტრები, რომელიც მას სასიამოვნო თვისებებს ანიჭებს. წყლის მნიშვნელობიდან გამომდინარე მის სისუფთავეს სიცოცხლისათვის უდიდესი მნიშვნელობა აქვს. მრეწველობის და ტრანსპორტის ინტენსიურმა განვითარებამ და მოსახლეობის სიჭარბემ განაპირობა ჰიდროსფეროს მნიშვნელოვანი დაბინძურება. გაერთიანებული ერების ორგანიზაციის მონაცემებით მსოფლიოში უშვებენ 1 მლნ დასახელების პროდუქციას, მათგან 100 ათასი ქიმიური ნაერთია, ხოლო 15 000-პოტენციური ტოქსიკური ნაერთი. ექსპერტების მონაცემებით გარემოში მოხვედრილი ქიმიური ნაერთების 80% ხვდება წყალსაცავებში. ყოველ 10-12 წელიწადში წყლის მოხმარება ორმაგდება და მასთან ერთად უარესდება წყლის ხარისხი. ყოველწლიურად მსოფლიოში ჩაედინება 420 კმ³ დაბინძურებული წყალი, რასაც შეუძლია დააბინძუროს 7000კმ³ სუფთა წყალი.

სასმელი წყლის ქვიშით ფილტრაცია და ქლორით დეზინფექცია თითქმის ერთი საუკუნეა უზრუნველყოფს მოსახლეობის დაცვას გამანადგურებელი ეპიდემიებისა და პანდემიებისაგან. დღეს ეს სისტემა ვერ უზრუნველყოფს უსაფრთხო სასმელი წყლის თანამედროვე სტანდარტებს და ითხოვს ძირეულ მოდერნიზაციას.

წყალში არსებული მიკრობების გასაუვნებლად ძირითადად იყენებენ ქლორის ბაზაზე შექმნილ ქიმიურ ნივთიერებებს. ტრადიციული მეთოდებით მომზადებულ სასმელ წყალში რეგისტრირებულია 600–ზე მეტი თანაური ქიმიური ნივთიერება ადამიანის ჯამრთელობისთვის საშიში დოზით. ქლორით ეფექტური დეზინფექციისთვის გაწმენდილი წყალი არ უნდა შეიცავდეს მინარევებს, წინააღმდეგ შემთხვევაში წყლის დეზინფექციის მიზნით გამოყენებული ტრადიციული მასალები (ქლორი, ქლორ–ამინები, ოზონი) სასმელ წყალში წარმოქმნის ადამიანის სიცოცხლისათვის უაღრესად საშიშ, მათ შორის კანცეროგენულ ნაერთს. ტრადიციული დეზინფექტორების მიმართ რეზისტული პათოგენების (*Cryptosporidium* და *Giardia*) მომრავლება ითხოვს დამჟანგველი დეზინფექტორების მზარდი დოზების გამოყენებას, რაც თავის მხრივ იწვევს საშიში თანაური პროდუქტების კონცენტრაციის კატასტროფულ ზრდას. ამ გლობალური გამოწვევების საპასუხოდ დამჟანგველებით წყლის გაუვნებლობის პროცესი ნაწილობრივ ან მთლიანად ჩანაცვლებულია უსაფრთხო დეზინფექციის პროცესებით, რომლებიც მოიცავს მემბრანულ ფილტრაციას, ოზონირებას, ულტრაიისფერ დასხივებას და ფილტრაციას ნანომასალების გამოყენებით.

მემბრანული ფილტრაციის და ულტრაიისფერი დასხივების მეთოდები კარგად არის დამუშავებული და შესაბამისი აპარატურა ფართოდ არის წარმოდგენილი გლობალურ ბაზარზე. გარდა აპარატურის სიძვირისა, მეთოდის გამოყენება დაკავშირებულია მაღალ ენერგოდანახარჯებთან და ექსპლუატაციის სირთულესთან, რაც მემბრანული ფილტრაციის შემთხვევაში გამოწვეულია მემბრანების პერიოდული

დაბინძურებით (გაჭედვით), ბაქტერიციდული კომპონენტებით და მათი რეგენერაციის დაბალი ეფექტურობით. ულტრაისფერი დასხივება თავისუფალია ზემოთაღნიშნული ნაკლისგან, მაგრამ მისი ეფექტურობა შეზღუდულია მხოლოდ ბაქტერიციდული მოქმედებით. მძიმე ლითონებისა და მდგრადი ორგანული დამბინძურებლებისგან გაწმენდა ითხოვს კომბინირებული მეთოდების გამოყენებას. ამასთან ულტრაისფერი ნათურები მოიხმარენ დიდძალ ელექტროენერგიას, რაც მნიშვნელოვნად აძვირებს მათ ექსპლოატაციას.

პრინციპულად განსხვავებული სიტუაციაა ნანომასალებით ფილტრაციის დარგში, რომელიც ბოლო ათწლეულში ინერგება წყლის მომზადების სისტემაში. ნანოფილტრაციას გააჩნია მნიშვნელოვანი უპირატესობანი წყლის გაწმენდის ტრადიციულ და მემბრანულ მეთოდებთან შედარებით. ტრადიციული დეზინფექტორებისაგან განსხვავებით, ნანომასალები არ წარმოქმნის საშიშ თანაურ პროდუქტებს. თანამედროვე ნანომასალების გამოყენებით დამზადებული ფილტრების დანერგვა ენერგოდანახარჯებს ფილტრაციაზე 60-80%-ით ამცირებს.

ნანოტექნოლოგია ვითარდება როგორც სწრაფად განვითარებადი სექტორი. ნანომასალები წარმოადგენს საუკეთესო ადსორბენტებს, კატალიზატორებს და სენსორებს, რაც განპირობებულია მათი გაზრდილი ზედაპირის ფართობით და რეაქციის უნარიანობით. ბოლო ათწლეულში რიგი ბუნებრივი და კონსტრუქციული ნანომასალები, უპირველეს ყოვლისა, ნანოვერცხლი (nAg), ნანომანგანუმის ორჟანგი ($nMnO_2$), ნანომაგნეტიტი (nFe_3O_4), ნანოტიტანის ორჟანგი ($nTiO_2$), ნანოთუთიის ოქსიდი ($nZnO$) და ნახშირბადის ნანომილაკები ინტენსიურად გამოიყენება და ინერგება წყლის გაწმენდის სისტემაში. 1-100 ნმ-მდე ნანონაწილაკების და ნანო სტრუქტურების განსაკუთრებული ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებები, განპირობებულია დიდი ხვედრითი ზედაპირით და ნანო მასშტაბში მიმდინარე კვანტური ეფექტებით.

ნანოფილტრების მნიშვნელოვანი უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ მათი გამოყენება აადვილებს წყალმომარაგების სისტემის დეცენტრალიზაციას, ამცირებს მასალების და ენერჯის ხარჯებს. ნანო-ტექნოლოგიები შეიძლება გამოყენებული იქნას განვითარებად ქვეყნებში (აფრიკის ქვეყნები, პაკისტანი, ბანგლადეში, ინდოეთი და სხვა) იაფი წყლის გამწმენდი მოწყობილობების შექმნის მიზნით.

მიუდგომელ სასოფლო დასახლებებში წყლის გაწმენდის საშუალება არ აქვთ, მაღალია მოსახლეობის ინფიცირების ალბათობა ბაქტერიული და წყალთან დაკავშირებული სხვა პათოგენური დაავადებებით. შესაფერისი ფილტრების (როგორცაა კერამიკული ფილტრი) გამოყენებით, რომელშიც ჩამაგრებულია დეზინფექტანტი, შესაძლებელია წყლის გასუფთავება და ამასთან ქლორის მავნე ზემოქმედების აცილება. არა მხოლოდ ბაქტერიები, საქართველოში მძიმე ლითონების იონების შემცველობაც მნიშვნელოვანი პრობლემაა, ამიტომ ადგილზე წლის მომზადება ჩვენი ქვეყნისთვისაც დიდი გამოწვევაა.

ნანოფილტრები გამოიყენება როგორც სასმელი წყლის, ისე სპორტული და საზოგადოებრივი აუზების წყლის გასაწმენდად. ნანოფილტრაციის სისტემები კონკურენციის გარეშე რეკრეაციულ და ტურისტულ ცენტრებში, საყოფაცხოვრებო წყლების გასაწმენდად (სტაციონარული სისტემები) და ტურისტულ მარშრუტებზე უსაფრთხო წყლის მოხმარებისათვის.

ადგილზე წყლის გაწმენდის პროცესში (point of use (POU) ნანო ტექნოლოგიების გამოყენებას დიდი პოტენციალი აქვს.

1. ლიტერატურის მიმოხილვა

გლობალური პროგრესი, მოსახლეობის რაოდენობის ზრდა, გლობალური დათბობა და ამინდის მკვეთრი ცვლილება (ხანგრძლივი გვალვა) ზრდის მოთხოვნილებას სუფთა წყალზე და მოითხოვს თანამედროვე მეთოდების ცოდნას უსაფრთხო სასმელი წყლის მოსამზადებლად.

ზოგიერთი ექსპერტის მონაცემებით 2050 წლისთვის პლანეტის მოსახლეობა 9 მილიარდამდე გაიზრდება, რაც გაზრდის ნარჩენების რაოდენობას, გამოიწვევს წყალსაცავების დაზინძურებას. გაიზრდება სასმელი წყლის დეფიციტი და მეტი ყურადღება დაეთმობა ჩამდინარე წყლების რეცირკულაციას [1-3].

ჯანმრთელ ორგანიზმს ცხოველმყოფელობისთვის ესაჭიროება სუფთა წყალი, რომელიც არ შეიცავს ბაქტერიებს და სხვა ორგანულ და არაორგანულ დამზინძურებლებს. ზოგიერთ ქვეყანაში, როგორცაა პაკისტანი, ბანგლადეში და ინდოეთი გავრცელებულია დაავადებები, რომლებიც წყლით გადაეცემა.

წყლის გასაწმენდად გამოიყენება ფიზიკური და ქიმიური მეთოდები: ქლორით დამუშავება, ბიოლოგიური დამუშავება, ულტრაბგერითი დამუშავება, უკუოსმოსი, ულტრაიისფერი გამოსხივება, დამუშავება აქტივირებულ ნახშირზე და სხვა. მათი მოქმედება შეზღუდულია მაღალი ენერგოდანახარჯების, ასევე კანონმდებლობის გამკაცრების, მძიმე ლითონებისა და სხვა დამზინძურებლების უფრო მაღალი კონცენტრაციის გამო და სხვა. ამის გამო მუდმივად მუშავდება ტრადიციული მეთოდების გაუმჯობესებისა და ნანოტექნოლოგიასთან კომბინირებული თანამედროვე ტექნოლოგიები.

საქართველოს რეალობიდან გამომდინარე ზედაპირული და გრუნტის წყლები დაზინძურებულია ბაქტერიებით, აგრეთვე მანგანუმის, დარიშხანის, სპილენძის, კობალტის და სხვა მძიმე ლითონების იონებით,

რადიაქტიური ელემენტებით და სხვა [4,5].

ჯანდაცვის მსოფლიო ორგანიზაციის მონაცემებით არსებული დაავადებების 80% დაბინძურებული წყლის მოხმარებით არის გამოწვეული. ეს ეხება ძირითადად განვითარებად ქვეყნებს, მაგ. სამხრეთ აფრიკაში 5 წლამდე ბავშვების 11%-ში სიკვდილიანობა გამოწვეულია ბინძური წყლის მოხმარებით გამოწვეული დიარეით [6].

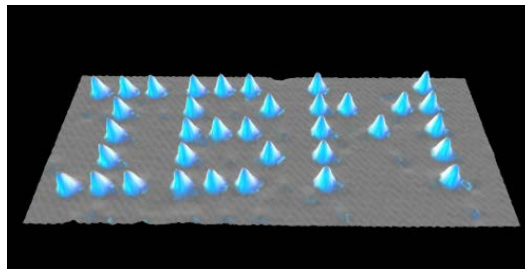
1.1. ნანონაწილაკების აგებულება და ზომის ეფექტები

ნანონაწილაკები ფართოდ გამოიყენება ადამიანის საქმიანობის ყველა სფეროში. ნანოგანზომილებების მასალები წარმოადგენენ საუკეთესო დეზინფექტანტებს, ფოტოკატალიზატორებს, დამუხანგველებს და ადსორბენტებს. ნანონაწილაკების შემცველი მემბრანების მეშვეობით შესაძლებელია წყლის სხვადასხვა ორგანული და არაორგანული დამბინძურებლებისგან გაწმენდა.

ნანონაწილაკების გამოყენების პერსპექტივა დაკავშირებულია ნანოგანზომილებების ნაწილაკების უნიკალურ თვისებებთან, ზომის შემცირებასთან ერთად იცვლება ლითონის ფუნდამენტური თვისებები. ერთ-ერთ უმთავრეს ფაქტორს წარმოადგენს მასიურ ლითონთან შედარებით გაზრდილი ხვედრითი ზედაპირის ფართობი. მათი ზომიდან გამომდინარე (100 ნმ-ზე ნაკლები), თუ შევადარებთ უჯრედებს (10-100 მკმ), ვირუსებს (20-45 ნმ), ცილებს (5-50 ნმ), დნმ (2 ნმ-სიგანე და 10-100 ნმ-სიგრძე), ნანონაწილაკებს შეუძლიათ მიუახლოვდნენ ობიექტს იმოქმედონ მასზე, ან დაუკავშირდნენ მას [7].

ტერმინი „ნანოტექნოლოგია“ გაჩნდა მე-19 საუკუნის მეორე ნახევარში, როცა ჯეიმს კლერკმა გამოაქვეყნა თავისი პირველი დაკვირვებები და გამოთქვა მოსაზრება ცალკეული მოლეკულებით მანიპულირების შესახებ. მე-20 საუკუნის დასაწყისში ელექტრონული მიკროსკოპების საშუალებით შესაძლებელი გახდა 10 ნმ ზომის ნაწილაკების დანახვა (Zsigmondy 1914). 1959 წელს პროფესორმა რიჩარდ ფეიმანმა წამოაყენა რევოლუციური

თეორია, თავის ნაშრომში „ფსკერზე ბევრი ადგილია“ („There’s Plenty of Room at the Bottom“), სადაც მან ნანოტექნოლოგიის სხვადასხვა მიმართულებით განვითარება იწინასწარმეტყველა, თუმცა მხოლოდ 1981 წელს IBM-ის თანამშრომლებმა შექმნეს სკანირებადი ტუნელური მიკროსკოპი, რომლის მეშვეობით შეძლეს არამარტო ნანონაწილაკების დანახვა, არამედ მათზე მანიპულირებით შეძლეს ნანოსტრუქტურების კონსტრუირება. პირველად ქსენონის 35 ატომით დაწერეს IBM.



სურათი 1. ქსენონის ატომებით შექმნილი წარწერა

1-100-მდე ზომის ნაწილაკები ხასიათდება უნიკალური ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური მახასიათებლებით და მკვეთრად განსხვავდება მაკრო ანალოგისგან. ზომის ეფექტი, არის მოვლენების ერთობლიობა, რომელიც გამოწვეულია ნაწილაკის ზომის შემცირებით, ასევე სისტემის თავისებურება, რომელიც გამოწვეულია გამყოფი საზღვრების წილით. სისტემის თვისებების განმსაზღვრელი ფიზიკური პარამეტრებია: მაგნიტური დომენების ზომები, ელექტრონის თავისუფალი გარბენის სიგრძე, დებროილის ტალღის სიგრძე და სხვა.

ზომის ეფექტები მჟღავნდება, როცა კრისტალის ნაწილაკის ზომა არ აღემატება 100 ნმ-ს და უფრო აქტიურად მჟღავნდება როცა ნაწილაკის ზომა 10 ნმ-ზე ნაკლებია. ნაწილაკის ზომის გავლენა ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებზე, შეიძლება აიხსნას ნივთიერებაზე მოქმედი ზედაპირული წნევის გაზრდით, ეს არის დამატებითი წნევა, რომელიც ნაწილაკის ზომის უკუპროპორციულია. იგი ზრდის გიბსის თავისუფალ ენერგიას, შესაბამისად ნაჯერი ორთქლის წნევის ზრდა ნანონაწილაკების თავზე იწვევს თხევადი ფაზის დუღილის ტემპერატურის და მყარი ფაზის ლღობის

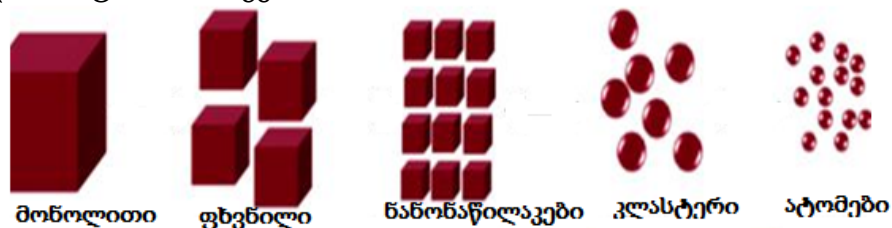
ტემპერატურის შემცირებას. იცვლება სხვა თერმოდინამიკური პარამეტრებიც: წონასწორობის კონსტანტები და სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალები. ნანოვერცხლის ნაწილაკის ზომის შემცირებით Ag^+/Ag სტანდარტული პოტენციალი შეიძლება გახდეს უარყოფითი და ვერცხლი გაიხსნას განზავებულ მჟავებში წყალბადის გამოყოფით [7].

ნანომასალის თვისებების დამოკიდებულება ნაწილაკის ზომაზე დიდი ხანია ბევრი მეცნიერების - ფიზიკის, ქიმიის, ბიოლოგიისა და მასალათმცოდნეობის კვლევის სფეროა. არაერთი თეორიული სამუშაო იყო შესრულებული XX საუკუნის დასაწყისში დ. ტომსონის მიერ. მან ექსპერიმენტულად დაადგინა, რომ თხელი ფირის ელექტროწინალობა აღემატებოდა მსხვილკრისტალური ლითონის ნიმუშის წინალობას, რაც დაუკავშირა ნიმუშის ზომის გამო ელექტრონების თავისუფალი გარბენის შემცირებას. ტომსონის განტოლება შემდეგნაირად გამოისახება:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = [1/2 k \ln(k^{-1}) + 3/2]$$

სადაც, ρ_0 არის მსხვილკრისტალური კომპაქტური ლითონის კუთრი ელექტროწინალობა; ხოლო, ρ - შესასწავლი ნიმუშის (ფირი) კუთრი ელექტროწინალობა.

$k = \delta / l$ ($k \leq 1$), სადაც l - ელექტრონების თავისუფალი გარბენის სიგრძეა, ხოლო δ - ფირის სისქე.



სურათი 2. მონოლითური მასალის ზომის შემცირებასთან ერთად ზედაპირის ფართის ზრდის ეფექტი

ზედაპირი - ორი ფაზის გაყოფის საზღვარია (მყარი სხეული, სითხე, აირი). მყარი სხეულისთვის ზედაპირული ატომების ენერგია განსხვავდება მოცულობის შიგნით ატომების ენერგიისგან. ნაწილაკის ზომის შემცირებასთან ერთად მნიშვნელოვნად იზრდება ზედაპირების გამყოფის როლი. ჰეტეროგენურ სისტემაში, რომელიც სხვადასხვა ნივთიერებისგან შედგება, მიმდინარეობს ქიმიური გარდაქმნები [7].

ნანონაწილაკებისთვის 1-10 ნმ დიაპაზონში, თხელ ზედაპირულ ფენაში (სისქე დაახლოებით 1 ნმ) არსებული ატომების რიცხვი მეზო და მიკრო ნაწილაკებთან შედარებით მნიშვნელოვნად დიდია. ზედაპირული ატომების ფართის შეფარდება მოცულობასთან განისაზღვრება $S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D$ ფორმულით. რაც, მცირეა ნაწილაკის ზომა, მით უფრო დიდია ხვედრითი ზედაპირის ფართის მოცულობასთან შეფარდება. ზედაპირზე არსებული ატომები მოცულობაში არსებული ატომებისგან განსხვავებით მეზობელ ატომებთან აქტიურად მოქმედებენ. ზედაპირულ შრეში წარმოიქმნება კრისტალური გისოსის სიმახინჯეები, შესაძლოა მოხდეს გისოსის შეცვლა. ნანონაწილაკების გაზრდილი ზედაპირის გამო მცირდება ენერგეტიკული ბარიერი და ისინი ამჟღავნებენ მაღალ კატალიზურ აქტივობას. ზომის ეფექტები ხშირად გამოიყენება ჰეტეროგენურ კატალიზში.

ნანონაწილაკების თვისებების შეცვლის მიზეზია ასევე, გამყოფი საზღვრების მოცულობის წილის ზრდა ნაწილაკის ზომის შემცირებასთან ერთად. შეიძლება გამოვყოთ თითოეული მდგენელის მოცულობითი წილი: გამყოფი საზღვრები, მარცვლის საზღვრები და სამმაგი შეხების წერტილები. გამყოფი საზღვრების მოცულობითი წილი გამოითვლება ფორმულით:

$$\Delta V_{\text{საზღ}} = 1 - [(D - s)/D]^3$$

სადაც, s – გამყოფი საზღვრის სისქე (1 ნმ-ის რიგის); D – მარცვლის ან კრისტალიტის ზომა.

მარცვლების საზღვრის მოცულობითი წილი გამოითვლება ფორმულით:

$$\Delta V_{\text{მ.საზ}} = [3s(D - s)^2]/D^3.$$

ხოლო, სამმაგი შეხების წერტილების საერთო მოცულობა გამოსახება ფორმულით: $\Delta V_{\text{სამ.წ.}} = \Delta V_{\text{საზ.}} - \Delta V_{\text{მ.საზ.}}$

1მკმ-დან 2 ნმ-დე ნაწილაკის ზომის შემცირებით გამყოფი საზღვრების მოცულობითი კომპონენტი 0,3%-დან 87,5%-მდე იზრდება [7].

1.2. ნანონაწილაკების სინთეზი

ნანონაწილაკების მიღება შესაძლებელია ორი მიდგომით: სინთეზი „ქვევიდან ზევით“ და „ზევიდან ქვევით“.

დისპერგაციური მეთოდები-„ზევიდან ქვევით“სინთეზი, გულისხმობს ჩვეულებრივი მაკრო ნიმუშის დაქუცმაცებას, ხოლო კონდენსაციური მეთოდებით - „ქვევიდან ზევით“, შესაძლებელია ცალკეული ატომებისგან ნანონაწილაკების „შექმნა“.

სინთეზი „ზევიდან ქვევით“(Top-down), ეს არის ყველაზე მარტივი მეთოდები, როცა ძლიერი მექანიკური ენერჯის ზემოქმედებით მაკრო ფრაგმენტები იშლება მონოკრისტალებად და ნანონაწილაკებად. სანამ მექანიკური ენერჯის მიწოდება უწყვეტია ნაწილაკები ინარჩუნებენ ნანოზომას, თუმცა როგორც კი შეწყდება ენერჯის მოქმედება ნაწილაკები იწყებენ გამსხვილებას, მანამ სანამ არ დაუბრუნდებიან საწყის ზომას. გამსხვილების თავიდან ასაცილებლად სისტემაში შეყავთ სტაბილიზატორები-მოლეკულური ცილის ხსნარები, პოლიმერები და ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები. გარკვეულ სტადიაზე, როცა ნანონაწილაკი გამოდის ნანოგანზომილებიდან სტაბილიზატორი იწყებს მოქმედებას, მისი მოლეკულები ყოველი მხრიდან გარს ეკვრიან მზარდ ნანონაწილაკს, რაც ხელს უშლის მათ შემდგომ ზრდას. სტაბილიზატორის შედგენილობისა და კონცენტრაციის შეცვლით შესაძლებელია ნებისმიერი დიამეტრის ნანონაწილაკის მიღება. სხვადასხვა სტაბილიზატორები სხვადასხვა მექანიზმით მოქმედებენ ნანონაწილაკზე [7].

კონდენსაციურ მეთოდებში (Bottom-up - „ქვევიდან ზევით“) ნანონაწილაკებს ღებულობენ ცალკეული ატომების და იონების გაერთიანებით. წარმოიქმნება ახალი თვისებების და სტრუქტურის მქონე ობიექტები. მეთოდი საშუალებას იძლევა შეიქმნას მინიატურული ობიექტები: მიკროპროცესორები, პოლიმერული თხელი ფირები, ახალი თაობის ნახევარგამტარები. მოლეკულებსა და ატომებზე მანიპულირებით

შესაძლოა შეიქმნას სინთეზური მოლეკულები და კლასტერები, რომელთა მსგავსი ბუნებაში არ არსებობს.

1.3. ნანოტექნოლოგიის გამოყენების სფერო

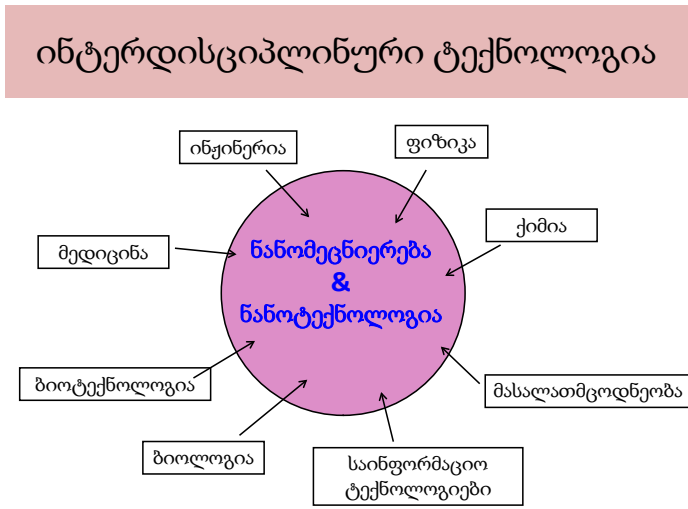
ნანოტექნოლოგიის განვითარებამ ისეთივე რევოლუცია მოახდინა, როგორც რადიაქტიურობის აღმოჩენამ და კომპიუტერის გამოგონებამ. ნანოტექნოლოგია ინტერდისციპლინარული ტექნოლოგიაა, რომელიც აერთიანებს მეცნიერების მრავალ სფეროს. გამოყოფენ შემდეგი ტიპის ნანომასალებს: ნანოფოროვანი სტრუქტურები, ნანონაწილაკები, ნანომილაკები და ნანომაკულები, ნანოსტრუქტურული ზედაპირები და ფირები, ნანოკრისტალები და ნანოკლასტერები. კოსმეტიკაში ნანონაწილაკების დამატებით მიღებულია: კრემები, შამპუნები, კბილის პასტები და ჯაგრისები. საყოფაცხოვრებო დანიშნულების საგნები - ტანსაცმელი, გალანტერია, შესაფუთი მასალები. ნანომასალები გამოიყენება ენერგეტიკაში მზის ბატარეების, აკუმულატორების, სათბობის ელემენტების სახით.

ნანოტექნოლოგიამ განსაკუთრებული გადატრიალება მოახდინა ელექტრონიკაში, მისი მეშვეობით დამზადებულია ნანორბოტები, მობილური ტელეფონები, მცირე ზომის მიკროპროცესორები და სხვა. ნანომასალები გამოიყენება მშენებლობაში თბოსაიზოლაციო, ჰიდროფობური მასალებისა და სხვადასხვა მსუბუქი მასალების სახით, ასევე მანქანათმშენებლობაში - დანამატები საწვავსა და საპოხ მასალებში, ლაქსაღებავებში და სხვა. ნანო ლითიუმის ჟანგი კობალტის ჟანგთან ერთად გამოიყენება თანამედროვე აკუმულატორებში [8,9].

ასეთივე წარმატებით ნანომასალები გამოიყენება ეკოლოგიაში. გლობალური დათბობა და გარემოს დაბინძურება, 21 საუკუნის უმნიშვნელოვანესი პრობლემაა, იგი მჭიდროდ არის დაკავშირებული მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირების (CO, NO_x, C_xH_y) ნეიტრალიზაციასთან. დღეისათვის ფართოდ გავრცელებული „სამგზის“

კატალიზატორებში პლატინის ჯგუფის ლითონების სხვა მასალებით ჩანაცვლება კვლავ უდიდეს გამოწვევად რჩება. მრავალ კვლევაში ნაჩვენებია, რომ ნახევრად ძვირფასი ლითონების ნანონაწილაკების, გარდამავალ ლითონთა ოქსიდებთან შეუღლების შედეგად საგრძნობლად გაიზარდა ჰიბრიდული ნანოკონსტრუქციების კატალიზური თვისებები [10-13].

ნანოტექნოლოგიებს წყლის გაწმენდაში გამოყენების თვალსაზრისით აშშ-ს მოწინავე პოზიცია უკავია. ამ მიმართულებით კვლევებს აწარმოებს აშშ-ს გარემოს დაცვის სააგენტო (US EPA-Environmental Protection Agency) და ნაციონალური ნანოტექნოლოგიური ინიციატივა (NNI National Nanotechnology Initiative), მათ მიერ ამერიკის ტერიტორიაზე აღმოჩენილია 294 000 დაბინძურებული ადგილი, რომლებიც საჭიროებენ განსაკუთრებულ მიდგომას გაწმენდის პროცესში. ნანოტექნოლოგიამ ასეთ შემთხვევაში შეიძლება შეასრულოს დომინანტის როლი, მუშავდება სხვადასხვა საპილოტე პროექტი ნანონაწილაკების მონაწილეობით, ერთ-ერთი მათგანი გულისხმობს ნულოვანი ვალენტობის რკინის ნანონაწილაკების გამოყენებას. მაგნიტური სითხეების მეშვეობით ზღვისა და ოკეანის ზედაპირის საკმაოდ დიდი ფართობიდან, მაგნიტის დახმარებით შესაძლებელია ნავთობის მოგროვება და ტუმბოთი ამოქაჩვა.



სურათი 3. ნანონაწილაკების გამოყენება

ნანოტექნოლოგია გამოიყენება მედიცინაში - ექსპრეს დიაგნოსტიკა, ნანოწამლები და ნანოვაქცინები, ხელოვნური ქსოვილები, იმპლანტოლოგია.

იგი განსაკუთრებით სწრაფად ვითარდება სამი მიმართულებით:

- დაავადების ადრეულ სტადიაზე დიაგნოსტიკა.
- წამლის მიზანმიმართული გადატანა, შედარებით შორეული პერსპექტივა - გენის გადატანა დაზიანებულ უჯრედთან.
- რეგენერაციული მედიცინა - ემსახურება ორგანიზმის საკუთარი შესაძლებლობების მობილიზაციას. ბიოთავსებადი მასალების გადატანით დაზიანებულ უბნებთან ინკურნება ისეთი დაავადებები, როგორცაა დიაბეტი, ოსტეოართრიტი, გულის კუნთის და ცენტრალური ნერვიული სისტემის დაზიანება და სხვა.

ნანოტექნოლოგიურ კვლევებში არანაკლებ ინვესტიციებს დებს იაპონია კვლევითი პროგრამის ფარგლებში - (Japan Science and Technology Agency's Core Research for Evolutional Science and Technology – JST's CREST), სამხრეთ აფრიკამ 2006 წელს შეიმუშავა ნანოტექნოლოგიების ნაციონალური სტრატეგია და აფინანსებს წყლის გაწმენდის სფეროში მომუშავე ინოვაციურ ცენტრებს. ამ ქვეყნებს შორის არის ბრაზილია, საუდის არაბეთი, ინდოეთი, ჩინეთი და სხვა განვითარებადი ქვეყნები.

ნანოსტრუქტურებს აქვს განსხვავებული ოპტიკური, ელექტრული და მაგნიტური თვისებები, დამაბინძურებელ ატომებთან მაღალი რეაქციის უნარიანობა და სხვა. ყოველივე ზემოთ აღნიშნული მიმზიდველს ხდის ნანონაწილაკებს ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლების გაწმენდასა და რემედიაციაში, დამბინძურებლების აღმოჩენასა (სენსორიკა, დეტექცია) და პრევენციაში [14].

ფუნქციონალიზაციიდან გამომდინარე ზოგიერთი ნანონაწილაკი შლის დამბინძურებელ ნივთიერებას (დაჟანგვა ნანოკატალიზატორებით), ზოგი აცილებს დამბინძურებელს (ნანომემბრანული ფილტრაცია).

ნახშირბადის ნანომილაკებს აქვს ძალიან კარგი სორბციის უნარი, მათი მეშვეობით შესაძლებელია ბიოლოგიური დამბინძურებლების მოცილება [15].

1.4. წყლის გაწმენდა ნანომასალების გამოყენებით

ადსორბციულ და კატალიზურ თვისებებთან ერთად ზოგიერთი ნანომასალა მაღალი ბაქტერიციდული აქტივობით ხასიათდება. ასეთ მასალებს განეკუთვნება ხიტოზანი, ვერცხლის ნანონაწილაკები, ტიტანის დიოქსიდი, ფულერენები, ნახშირბადის ნანომილაკები და სხვა.

1.4.1. მემბრანული ფილტრაცია ნანომასალების გამოყენებით

ნანოსტრუქტურები მნიშვნელოვან როლს თამაშობს სხვადასხვა დამბინძურებლის (მყარი ნაწილაკები, ერთ და ორვალენტური იონები) მოცილებაში და უზრუნველყოფს მაღალი ხარისხის სუფთა წყლის მიღებას. ნანოფილტრაცია (უკუოსმოსთან ერთად) ხორციელდება მაღალი წნევის გავლენით. უკუოსმოსისგან განსხვავებით საჭიროებს შედარებით დაბალ წნევას (7-დან-14 ბარამდე), რაც ამცირებს ენერგოდანახარჯებს. ცენტრიდანული ტუმბოები გამოიყენება მემბრანებზე ჩამდინარე წყლების ცირკულაციისთვის. ნანოფილტრაციის საწარმო სხვადასხვა კონფიგურაციის მემბრანების შემცველი მრავალი მოდულისგან შედგება. ნანოფილტრაციის შედეგად მიღებული წყალი არ შეიცავს არაორგანულ, ორგანულ ნივთიერებებს, ბაქტერიებსა და ვირუსებს და აკმაყოფილებს მკაცრად განსაზღვრულ ნორმებს. ნანოფილტრაციისთვის გამოიყენება სხვადასხვა ნანონაწილაკების შემცველი კერამიკული, პოლიმერული, კომპოზიციური, ლითონ-პოლიმერული, ნახშირბად-პოლიმერული და სხვა მემბრანები [16].

1.4.2. ნანონაწილაკების ბაქტერიციდული და ფოტოკატალიზური აქტივობა

ლითონის და ლითონური ოქსიდების ნანონაწილაკები ავლენს ძალიან მაღალ კატალიზურ და ფოტოკატალიზურ აქტივობას, რის შედეგად არაორგანული და ორგანული ტოქსიკური ნივთიერებები ეკოლოგიურად მისაღებ პროდუქტებად გარდაიქმნება. აღნიშნული პროცესების საფუძველს წარმოადგენს მაღალი რეაქციულობის მქონე რადიკალები, რომლებიც წარმოიქმნება ულტრაიისფერი დასხივების, ოზონიზაციის ან ულტრაბგერის მოქმედებით. ყველა აღნიშნული მეთოდი მაღალ ენერგოდანახარჯებს მოითხოვს.

ფოტოკატალიზი მნიშვნელოვანი პროცესია, რომელიც განპირობებულია დამბინძურებლის ადსორბციით და დაჟანგვით. თუმცა არსებობს რამდენიმე პრობლემა, როგორცაა სელექტიურობა, კატალიზატორთან სინათლის მიწოდების უწყვეტობა, ნანოკატალიზატორის გამოყოფა ხელმეორედ გამოყენების მიზნით და სხვა. ყველაზე დიდი პრობლემაა ულტრაიისფერი გამოსხივებისთვის საჭირო ენერჯის მაღალი ფასი, ამიტომ კვლევები დაფუძნებულია ფოტოკატალიზურ პროცესებში ბუნებრივი მზის ენერჯის გამოყენებაზე [17].

ტიტანის ოქსიდის (TiO_2) სხვადასხვა გარდამავალი ლითონებითა და ანიონური არალითონებით (ნახშირბადი, ფოსფორი, აზოტი, გოგირდი) ლეგირებული ნანონაწილაკები ერთერთი ახალი და პერსპექტიული ფოტოკატალიზატორია წყლის გასაწმენდად. განსაკუთრებით მაღალი ბაქტერიციდულობა მიიღწევა ვერცხლით ლეგირებული ტიტანის ორჟანგის გამოყენებით ($AgTiO_2$), რაც კიდევ უფრო ძლიერდება ულტრაიისფერი და მზის სხივების გავლენით [18].

თუთიის ოქსიდის ნანონაწილაკები (ZnO) ნახევარგამტარული თვისებების მქონე ნაწილაკებია და გამოიყენება ელექტრონულ ტექნიკაში ქიმიური გადამწოდებისა და მზის ელემენტების სახით. თუთიის

ორჯანგის ნანონაწილაკები ავლენენ ანტიმიკრობულ უნარს და გამოიყენება წყლის გაწმენდის პროცესში, ასევე მათ შეუძლია დაბლოკონ ულტრაიისფერი სხივები და შედიან მზისგან დამცავი კრემების შედგენილობაში [19].

ოქროს ნანონაწილაკები სტაბილურია, ინერტული და შესაძლებელია ელექტრული, მაგნიტური და ოპტიკური თვისებების რეგულირება. ისინი ბიომოლეკულებთან ერთად გამოიყენება ბიოსამედიცინო ტექნოლოგიებში, მაგ. მათ მაღალი მგრძობიარობისა და სელექტიური უნარის გამო შეუძლიათ აღმოაჩინონ დნმ, რისთვისაც კონტრასტული აგენტის სახით გამოიყენება სიმსივნური უჯრედების დიაგნოსტიკასა და თერაპიაში. ოქროს ნანონაწილაკები ინერტულობისა და ბაქტერიციდულობის გამო გამოიყენება წყლის გაწმენდის პროცესში, თუმცა ამ სფეროში ჩამოუვარდება ნანოვერცხლს და ნანოთუთიას [20,21].

ვერცხლის ნანონაწილაკები (კომპოზიციური მასალის ერთ-ერთი ძირითადი ელემენტია) უნიკალური კატალიზური აქტივობის, ელექტროგამტარობის, ქიმიური სტაბილურობის, ოპტიკური თვისებებისა და ბაქტერიციდული აქტივობის გამო დიდი ხანია კვლევის საგანს წარმოადგენს. ვერცხლის ნანონაწილაკების გამოყენების სფერო ფართოა, ისინი გამოიყენება მზის ენერჯიის შთანთქმელ დანაფარებში, მიკროელექტრონიკაში, ქიმიური რეაქციის კატალიზატორებად, როგორც ანტიმიკრობული და მადეზინფიცირებელი საშუალება, სამედიცინო ხელსაწყოებსა და ინსტრუმენტებში (კათეტერები), ინფუზიურ სისტემებში, სამედიცინო ტექსტილში, კოსმეტიკაში, კბილის პასტებში, კონტეინერებში, სურსათის შესაფუთ მასალებში, წყლის და ჰაერის გაწმენდაში და სხვა.

იმის მიუხედავად, რომ ვერცხლი შედის ტოქსიკურ ელემენტებს შორის (USEPA 1987) მსოფლიო ბაზარზე ფიქსირდება ვერცხლის ნანონაწილაკების შემცველი 260-ზე მეტი პროდუქტი [22,23].

ბაქტერიები მონაწილეობენ ცოცხალი ორგანიზმების ცხოველმყოფელობის პროცესებში და ასევე, როგორც დესტრუქტორები უზრუნველ-

ყოფენ ნარჩენების დაშლას. (Klaine et al. 2008; Neal 2008). თუმცა ისინი წარმოადგენენ სხვადასხვა დაავადების მიზეზს. მატულობს ანტიბიოტიკების მიმართ რეზისტენტული ბაქტერიების რიცხვი და მათ დასაძლევად აუცილებელი ხდება ახალი ბაქტერიციდული პრეპარატების შემუშავება. ვერცხლის იონები, როგორც ანტიბაქტერიული საშუალება ვერცხლის ნიტრატის (AgNO_3) სახით ოდითგანვე გამოიყენებოდა მედიცინაში. ვერცხლის ანტიბაქტერიული აქტივობა დამოკიდებულია ვერცხლის იონის კონცენტრაციაზე. ვერცხლს გააჩნია, როგორც ანტიმიკრობული ეფექტი, ასევე ნაკლებად მომწამვლელია ადამიანებისათვის. ვერცხლის კოლოიდურმა მდგომარეობამ დაამტკიცა, რომ ის ყველაზე ეფექტურია დაბალი კონცენტრაციის დროსაც. 1940-იან წლებში სხვადასხვა შემცველობის ვერცხლს იყენებდნენ სხვადასხვა ინფექციური დაავადებების სამკურნალოდ.

წყლის გამწმენდ სისტემებში ვერცხლი ბაქტერიების საწინააღმდეგოდ გამოიყენება. ვერცხლის ნანონაწილაკების ფიზიკური თვისებები განსხვავდება მაკრომოლეკულური ვერცხლისგან (ლღობის ტემპერატურა, პოტენციალი). ნანოვერცხლის გახნის დროს წარმოქმნილი ვერცხლის კათიონები სხვადასხვა ბაქტერიების მიმართ ამჟღავნებს ბიოციდურ აქტივობას. ნანოვერცხლის დანამატები ანიჭებს ტანსაცმელს, საღებავებს, ემალს და სხვა მასალებს ანტიბაქტერიულ თვისებებს. უმრავლესობა პათოგენური მიკროორგანიზმების მიმართ ვერცხლის ანტიმიკრობული მოქმედების გამო, ჯერ კიდევ 1920 წ აშშ-ს კვების და მედიცინის ფედერალური კომისიის მიერ ნებადართულია კოლოიდური ვერცხლის გამოყენება ბუნებრივი ანტიბიოტიკის სახით [24].

კოლოიდური ნანო ვერცხლის ანტიბაქტერიული ეფექტი განპირობებულია მისი ჟანგვის უნარით, ჟანგვის შედეგად გამოთავისუფლებული ვერცხლის იონები რეაქციაში შედიან ფერმენტების თიოლ ჯგუფებთან: ბაქტერიის ცხოველყოფილობის პროცესები მიმდინარეობს უჯრედის კედელში; ვერცხლის იონები უერთდებიან

ცილას, რომელიც აკონტროლებს ბაქტერიის სუნთქვას და იწვევს ბაქტერიის სიკვდილს. ვერცხლი ასევე ანგრევს დნმ-ს-იწვევს მოლეკულის შეკუმშვას, უკარგავს რეპლიკაციის უნარს და იწვევს ბაქტერიის სიკვდილს.

ვერცხლის ნანონაწილაკების ანტიბაქტერიული აქტივობა დამოკიდებულია ნაწილაკების ზომაზე, ფორმაზე და რაოდენობაზე. გრამუარყოფითი ბაქტერიების მემბრანის განსხვავებული აგებულების გამო ნანოვერცხლი უფრო მგრძნობიარეა (მაგ. E. Coli), ვიდრე გრამდადებითი ბაქტერიების მიმართ (ოქროსფერი სტაფილოკოკი *Staphylococcus aureus*). გრამუარყოფითი ბაქტერიების აქვს პეპტიდო-გლიკანის 2-3 ნმ ფენა ციტოპლაზმურ მემბრანასა და გარე გარსს შორის, ხოლო გრამდადებით ბაქტერიებს აქვს 30 ნმ სქელი პეპტიდოგლიკანის ფენა და არ აქვს გარე მემბრანა [25,26].

როგორც ჩანს ვერცხლის ნანონაწილაკებისა და იონების მოქმედება ბაქტერიებზე განსხვავებული მექანიზმით ხორციელდება. უჯრედები, რომლებიც დამუშავებულია ვერცხლის ნიტრატით აჩვენებენ დაბალ მოლეკულურ მასას, რაც შესაძლოა განპირობებული იყოს უჯრედის მემბრანის მთლიანობის დარღვევისას ტოქსიკური ნივთიერებებისაგან თავდაცვის მიზნით დნმ-ის ირგვლივ უჯრედების კონგლომერაციით. ასეთი მოვლენა არ შეიმჩნევა უჯრედების ნანონაწილაკებით დამუშავებისას. ასე რომ ვერცხლი იწვევს ბაქტერიის ზრდის ინჰიბირებას, არღვევს მის სუნთქვას, ნივთიერებათა ცვლას და იწვევს მის სიკვდილს. მორონესის და მისი ჯგუფის მიერ (Morones et al. 2005). შესწავლილია ვერცხლის ნანო ნაწილაკების სუსპენზიის მოქმედება ოთხი სხვადასხვა სახეობის გრამუარყოფით ბაქტერიაზე (*E. coli*, *S. typhus*, *P. aeruginosa* and *V. cholerae*). დაკვირვებისათვის გამოყენებული იყო სკანირებადი ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპი (STEM). ნანონაწილაკები ემაგრებოდნენ უჯრედის მემბრანას და აღწევდნენ ციტოპლაზმაში. მემბრანაზე მიმაგრებული და ციტოპლაზმაში შესული ნანონაწილაკების

საშუალო ზომა იყო 5 ნმ სტანდარტული გადახრა 2 ნმ. ხსნარში ნაწილაკების საშუალო ზომა 16 ნმ-ია სტანდარტული გადახრით 8 ნმ. ავტორების აღნიშვნით ბაქტერიებთან ურთიერთქმედებენ ნაწილაკები, რომელთა ზომა მერყეობს 1-10 ნმ დიაპაზონში. მორონესმა ავტორებთან ერთად ასევე დაადგინა, რომ დაახლოებით 98% 10 ნმ-ზე ნაკლები ზომის ნანო ნაწილაკები ხასიათდებიან ატომების მაღალი სიმკვრივით, ოქტაედრული და მრავალჯერადი გაორმაგებული იკასოედრული და დეკაედრული მორფოლოგიით, რომლებიც მთლიანად განლაგებულია ზედაპირზე და გამოირჩევიან მაღალი რეაქციისუნარიანობით. როგორც აღნიშნავენ ავტორები 1-10 ნმ ზომის ნანონაწილაკები ადვილად აღწევენ მემბრანაში, იწვევს სტრუქტურულ ცვლილებებს და ადვილად შეღწევადს ხდიან უჯრედს. როგორც აღმოჩნდა ნანონაწილაკების მიმართ მეტ მგრძნობელობას ამჟღავნებენ *E. Coli* და *S. Typhus* ბაქტერიები, ვიდრე *P. aeruginosa* და *V. Cholerae*, თუმცა შესამჩნევი ზრდა არ შეიმჩნევა არც ერთი სახეობის ბაქტერიაზე, როცა 1-10 ნმ ზომის ნანონაწილაკების კონცენტრაცია 2000 ნაწილაკია უჯრედზე. ნანონაწილაკები ხსნარში ანთავისუფლებენ ვერცხლის იონებს, რომლებიც ბაქტერიციდულობით ხასიათდებიან [27,28].

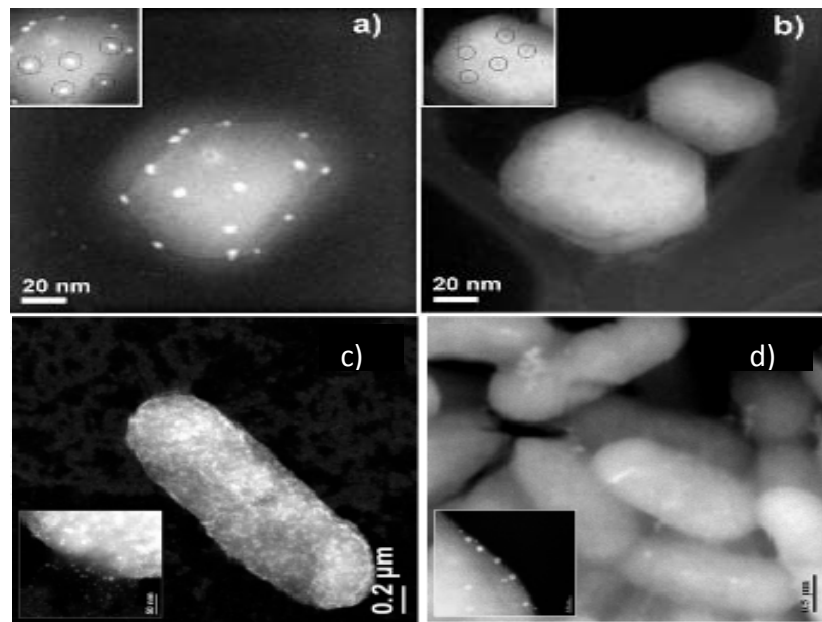
ვერცხლის ნანონაწილაკების ტოქსიკური მოქმედება ბოლომდე არ არის შესწავლილი, თუმცა ვერცხლის იონების გამონთავისუფლება და ნაწილაკის ზომა და ფორმა მნიშვნელობა როლს თამაშობს და შესწავლილია რამდენიმე ავტორის მიერ.

ბაქტერიციდული ანტივირუსული ეფექტურობის გაზრდის მიზნით მუშავდება ვერცხლის ნანონაწილაკებისა და ანტიბიოტიკების შერევით ეფექტური პრეპარატების მიღების მრავალი ვარიანტი.

ელეზიგუერას და თანავტორების მიერ შესწავლილია ვერცხლის ნანონაწილაკების მოქმედება ადამიანის იმუნოდეფიციტის გამომწვევ ვირუსზე (*Human Immunodeficiency Viruses, HIV*) რომელიც ვერცხლის

ნანონაწილაკის მოქმედების შედეგად კარგავს რეპლიკაციისა და გავრცელების უნარს [28].

ვერცხლის ბაქტერიციდული აქტივობას განაპირობებს, ერთის მხრივ, ვერცხლის ნანონაწილაკების დაჟანგვით ერთვალენტიანი იონების წარმოქმნა, მეორეს მხრივ, ვერცხლის ნაწილაკის გაზრდილი ზედაპირის ფართობი მოცულობასთან მიმართებაში უზრუნველყოფს უჯრედებთან კონტაქტისა და ბაქტერიციდული ეფექტურობის ზრდას. უჯრედის მემბრანებზე ნაწილაკის პირდაპირი მოქმედება გავლენას ახდენს მემბრანის შიგნით რეგულაციასა და ტრანსპორტზე, რაც იწვევს მემბრანაზე „ორმოები“ გაჩენას და შიდა უჯრედული ჟანგბადის აქტიური ფორმების დაგროვებას, რაც იწვევს ბაქტერიის უჯრედის დაღუპვას (სურ. 4.)[28].



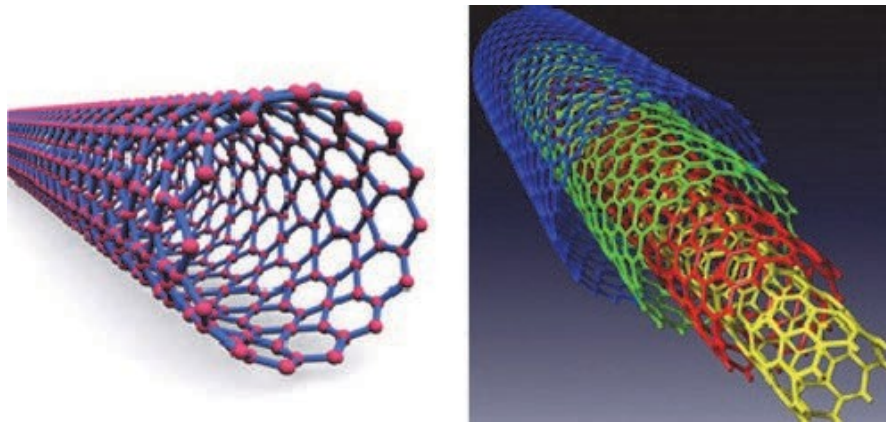
სურათი 4. HIV - ვირუსზე ვერცხლის ნანონაწილაკების მოქმედება:

a) HIV -თან დაკავშირებული Ag NPs (ნათელი წერტილები) ; b) HIV ვირუსი ვერცხლის ნანონაწილაკების Ag NPs მოქმედებამდე ; c) *Pseudomonas aeruginosa*-თან დაკავშირებული ვერცხლის ნანონაწილაკები Ag NPs და d) *E.coli* -თან დაკავშირებული ვერცხლის ნანონაწილაკები Ag NPs (Elechiguerra *et al.* 2005 და Morones *et al.* 2005).

ნახშირბადის ნანომილაკები აქტიურად მოქმედებენ მიკროორგანიზმების ფართო სპექტრზე, როგორცაა ნაწლავის ჩხირი, სალმონელა, ვირუსები და სხვა.

ნახშირბადის ნანომილაკებზე უნიკალური ფიზიკური,

ანტიმიკრობული, ზედაპირულ-ფუნქციონალური თვისებების, ასევე დიდი ხვედრითი ზედაპირისა და მეზოფოროვანი სტრუქტურის გამო განსაკუთრებით კარგად ადსორბირდება ციანობაქტერიების და სხვა ტოქსინები. ნახშირბადის ნანომილაკების შემცველი მემბრანები ძალიან მოკლე დროში აცილებს ბაქტერიებს და ვირუსებს და ეკონომიურადაც ეფექტურია სუფთა სასმელი წყლის მისაღებად [29-31].



სურათი 5. ერთკედლიანი და მრავალკედლიანი ნახშირბადის ნანომილაკები

ნახშირბადის ნანომილაკები ნახშირბადის ატომების უკეთესი განლაგების გამო, აქტივირებულ ნახშირთან შედარებით ბევრად უკეთესი სორბციული თვისებებით ხასიათდება. გარდა ამისა ისინი ხასიათდებიან უნიკალური მექანიკური, ელექტრული, ქიმიური, ოპტიკური და სხვა თვისებებით, რაც უზრუნველყოფს ზოგიერთი დამბინძურებლის (მძიმე ლითონები, ორგანული დამბინძურებლები) საუკეთესო სორბციას, სწორედ ამიტომ მათ 21-ე საუკუნის მასალებს უწოდებენ. ნახშირბადოვანი მასალების უმრავლესობა ჯერ კიდევ კვლევის პროცესშია, მხოლოდ დამატებითი კვლევების შემდეგ იქნება შესაძლებელი მათი კომერციალიზაცია [29].

1.4.3. ნანონაწილაკებზე დამბინძურებლების დაჟანგვა და ადსორბცია

დიდი ხვედრითი ზედაპირისა და მრავალფუნქციური თვისებების გამო ნანონაწილაკები საუკეთესო ადსორბენტებია და ხანგრძლივად ინარჩუნებენ სტაბილურობას.

ნახშირბადის ნანომილაკების გარდა ლითონის ნანონაწილაკებიც კარგ ადსორბენტებს წარმოადგენს. განსაკუთრებით ადსორბციის მაღალი ხარისხით გამოირჩევა რკინის ოქსიდები (Fe₂O₃), მანგანუმის ოქსიდები (MnO₂), სილიციუმი (Si), ტიტანი (Ti) და ვოლფრამი (W). ისინი ძირითადად მძიმე ლითონებისა და რადიონუკლიდების სორბციისთვის გამოიყენება. სორბციის პროცესი განპირობებულია წყალში გახსნილი მძიმე ლითონების სორბენტის ზედაპირთან ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით. მჟავიანობის ცვლილება მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს სორბციის პროცესზე. მჟავა რეაქციის მქონე დადებითად დამუხტული ნანოადსორბენტის ზედაპირი ჩამდინარე წყლებიდან იზიდავს ანიონებს, ხოლო უარყოფითად დამუხტული ფუძე ზედაპირი იზიდავს კათიონებს [32,33].

1.4.4. რკინის ნანონაწილაკები და რკინის ოქსიდები Fe₂O₃

რკინის ოქსიდები მაღალი კონცენტრაციით არსებობს ბუნებაში. მათი უმრავლესობა სუპერმაგნიტური და დაბალი ტოქსიკურობის გამო იდეალურია ნანობიოტექნოლოგიური გამოყენებისთვის. ისინი წარმატებით გამოიყენება, როგორც კონტრასტული სითხე მაგნიტო-რეზონანსულ დიაგნოსტიკაში, გენურ თერაპიაში (საჭირო გენის ეფექტური გადატანა და გამონთავისუფლება უჯრედის შიგნით. კლინიკურ დიაგნოსტიკაში, ჰიპერთერმიაში [34,35].

ნულოვანი დაჟანგულობის მქონე რკინის ნანონაწილაკები (ZVI Zero-valent Iron NPs) საინტერესო მასალაა დაბალი ღირებულების, გარემოზე დადებითი ზემოქმედებისა და დამბინძურებლებთან მაღალი

რეაქციისუნარიანობის გამო. ნანორკინა გამოიყენება მიწისქვეშა წყლების გასაწმენდად და დანერგილია მსოფლიოს მრავალ ქვეყანაში. აღნიშნული ტექნოლოგია საკმაოდ ეფექტურია ორგანული და არაორგანული დამბინძურებლების, მათ შორის ქლორირებული გამხსნელები, პესტიციდები, ნიტროამინები და ნიტროარომატული ნაერთები, ფოსფორორგანული ნაერთები, არაორგანული ანიონები, დარიშხანი, ურანი, სხვადასხვა ლითონი და სხვა.

ნულვალენტიანი რკინის გამოყენება რემედიაციაში დამოკიდებულია ნაწილაკის ზომაზე. მცირე ზომის ნაწილაკებს აქვს დამბინძურებლების დაშლისა და სორბციის ძლიერი უნარი. ისინი აღადგენენ ქლორირებულ ორგანულ გამხსნელებს ქლორამდე და ქლორის მოცილების შემდეგ წარმოქმნიან უვნებელ პროდუქტებს. 1-100ნმ ზომის ნაწილაკებში დიდი ხვედრითი ზედაპირის გამო გაზრდილია ელექტრონების გადატანისა და ტოქსიკური ატომების მოცილების ეფექტურობა [36,37].

ნანორკინის ჟანგი-მაგნეტიტი (Fe_3O_4) წარმოადგენს პერსპექტიულ მასალას წყლის გაწმენდის და ბიოსამედიცინო სფეროში. მისი მეშვეობით შესაძლებელია წყლის გაწმენდა ბაქტერიებისაგან. ისეთი ტოქსიკური, მძიმე ლითონებისთვის, როგორცაა Hg, Pb, Cd, Tl და სხვ., იგი წარმოადგენს საუკეთესო სორბენტს. პოლიეთილენიმინით დეკორირებული მაგნიტური ნანოწილაკების მეშვეობით შესაძლებელია Cu^{2+} იონების კვალის გაქრობაც. მაგნიტური ნანონაწილაკების მეშვეობით შესაძლებელია საღებავების, პესტიციდებისა და სხვა ორგანული დამბინძურებლების მოშორება. მას აქვს როგორც სორბციის, ასევე მაღალი ჟანგის უნარი. Fe^{2+} და Fe^{3+} იონების ერთობლივად არსებობის გამო მონაწილეობს ფენტონის მსგავს რეაქციებში და ახდენს, ისეთი მძიმე ორგანული ნაერთების მინერალიზაციას, როგორცაა ფენოლი და მისი წარმოებულები [38-40].

ფენოლი მნიშვნელოვანი ქიმიური ნედლეულია, რომელიც ფართოდ

გამოიყენება მრეწველობაში, მედიცინაში, ფარმაციაში და სხვა. ფენოლის მაღალ კონცენტრაციას შეუძლია გამოიწვიოს ცილის დენატურაცია, რაც სხვადასხვა უჯრედების დაზიანება.

რკინის ორვალენტური მარილით განხორციელებული ფენტონის პროცესი ($Fe^{2+} / Fe^{3+} + H_2O_2$) ორგანული დამბინძურებლების დასაშლელად ძალიან ეფექტური აღმოჩნდა, თუმცა გაწმენდის შემდეგ მიღებული წყალი საჭიროებს გაწმენდას რკინის იონებისა და რკინაშემცველი შლამისგან, ამავე დროს საჭიროა მჟავიანობის რეგულირებაც, რადგან პროცესი მხოლოდ მაღალ მჟავიანობაზე მიმდინარეობს (pH 2–4) [40-44].

ჰომოგენური ფენტონის მეთოდისგან განსხვავებით, ჰეტეროგენურ პროცესში ხსნადი Fe^{2+} იონები ჩანაცვლებულია რკინაშემცველი მყარი ნივთიერებებით (მაგ. FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeOOH$) გამომთავსებლებთან ერთად აღმოაჩინეს, რომ მაგნეტიტის ნანონაწილაკები ფენოლისა და ანილინის ნაერთების მიმართ ხასიათდებიან პეროქსიდაზას მსგავსი ეფექტით (ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციების კატალიზური ფერმენტი) [45].

1.4.5. არასტექიომეტრული ნანომანგანუმის ორჟანგი MnO_x

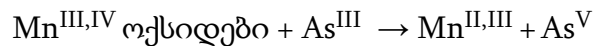
ნაო სტრუქტურული მანგანუმის ოქსიდების სორბციული და კატალიზური თვისებები განპირობებულია დიდი ხვედრითი ზედაპირისა და ზედაპირზე გაუჯერებელი ატომების არსებობის გამო. ეს უნარი განპირობებს მძიმე ლითონების იონებისა და ორგანული დამბინძურებლების ძლიერ კატალიზურ ჟანგვა-აღდგენას და შემდგომ სორბციას, რის გამოც წარმატებით გამოიყენება წყლის და ჰაერის გასაწმენდად.

მანგანუმის და სხვა ლითონების ოქსიდებს, ასევე დიდი მნიშვნელობა სხვადასხვა ტექნოლოგიებში გამოყენების თვალსაზრისით, როგორცაა გიგანტური წინაღობის მქონე მოწყობილობები, გადამუხტვადი მანგანუმ-ლითიუმის ბატარეები, კატალიზატორები და სხვა. უკანასკნელ წლებში ნანოსტრუქტურული ოქსიდები მოცულობით

მასალებთან შედარებით, სულ უფრო ხშირად გამოიყენება ბატარეებში, მოლეკულურ საცრებში, კატალიზატორებსა და ადსორბენტებში [46-48].

მათ იყენებენ ისეთი მძიმე ლითონების მოსაცილებლად, როგორცაა ტყვია, ვერცხლისწყალი, დარიშხანი, კადმიუმი, სპილენძი, მანგანუმი და სხვა. მანგანუმის ოქსიდები ითვლება ერთ-ერთ ძლიერ ბუნებრივ დამჟანგველად და ხასიათდება მაღალი სორბციის უნარით. ეკოლოგიის თვალსაზრისით, მნიშვნელოვანია Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} დაჟანგულობის ხარისხის მქონე მანგანუმის ოქსიდები.

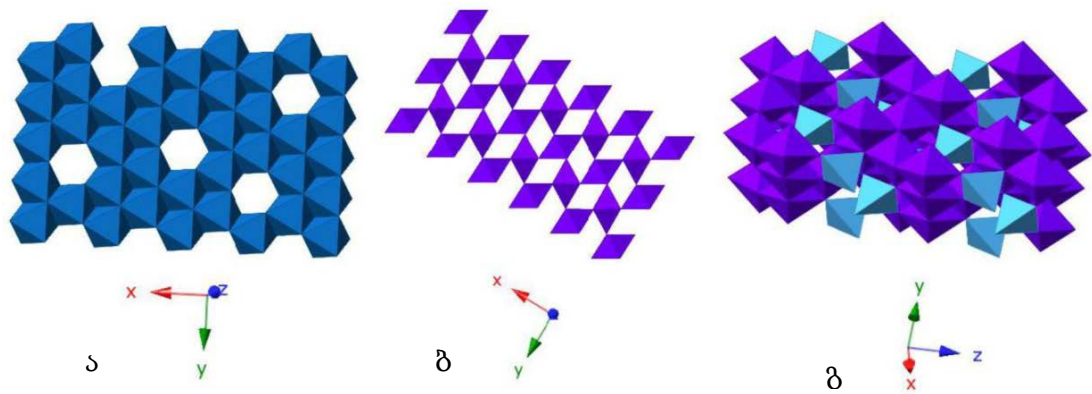
დარიშხანით წყლის დაბინძურება მსოფლიოს მრავალი ქვეყნისთვის (ბანგლადეში, ინდოეთი, პაკისტანი, აფრიკის ქვეყნები, საქართველო (რაჭის რეგიონი) და სხვა) სერიოზულ საფრთხეს წარმოადგენს. დარიშხანის დაჟანგვასა და ადსორბციაზე განსაკუთრებით კარგ შედეგს იძლევა Mn^{3+} და Mn^{4+} ერთობლიობა:



გარემოში გავრცელებულია მანგანუმის ცვალებადი რეაქციის-უნარიანობის მქონე ჟანგეულების ფართო სპექტრი. მანგანუმის მინერალების ძირითადი შემადგენელი ერთეული MnO_6 -ია, რომელიც წარმოქმნის ტუნელურ ან ფენოვან სტრუქტურას (სურ.5). მანგანუმის ოქსიდების ტუნელური სტრუქტურა შეიცავს მიმდევრობით განლაგებულ ოქტაედრებს MnO_6 , რომლებიც დაბოლოებულია მართკუთხა ან კვადრატული განივი კიდეებით. ნატრიუმის (Na), კალიუმის (K) კათიონები და/ ან წყალი ნაწილობრივ ავსებენ დიდ „გვირაბებს“. მანგანუმის ოქსიდის ფენოვანი მინერალები (ფილომანგანატები) შედგება ფენებისგან, რომელთა შორის განთავსებულია კათიონების ან/და წყლის მოლეკულები. მანგანუმის ოქსიდის სტრუქტურა დამოკიდებულია მინერალის წარმოქმნისას არსებულ გარემოპირობებზე, როგორცაა ტემპერატურა, წნევა, ჟანგბადი, მანგანუმის დამჟანგველი მიკროორგანიზმები და სხვა .

დეფექტები და სტრუქტურული მრავალფეროვნება მნიშვნელოვან როლს თამაშობს მანგანუმის ოქსიდების რეაქციის უნარიანობაში. შიდა ფენის ვაკანსიებზე და ნაწილაკების კიდეებზე არსებული არასრულად კოორდინირებული ჟანგბადის ატომები, წარმოადგენს დაჟანგვისა და სორბციის ცენტრებს. ვაკანსიებისა და მოსაზღვრე უბნების კომბინაცია რეაქციულ უბნებს წარმოადგენს. მანგანუმის მრავალფენიან ოქსიდებს აქვს მეტი ვაკანსიები და განაპირა მხარეები, ვიდრე ტუნელურ ოქსიდებს, რაც მეტ რეაქციისუნარიანობას სძენს მას [47].

მანგანუმის ოქსიდები გავრცელებულია ნიადაგებში, დანალექ ქანებში და ოკეანეების ფსკერზე. უკანასკნელ წლებში მიმდინარეობს აქტიური კვლევები მძიმე ლითონების იონებისა და დამბინძურებლებისგან გაწმენდის პროცესში სინთეზირებული ნაწი მანგანუმის ოქსიდების გამოყენებით. 100 ნმ-ზე ნაკლები ზომის ნაწილაკები გავრცობილი ხვედრითი ზედაპირის, მიკროფოროვანი სტრუქტურისა და ფუნქციონალური ჯგუფების OH არსებობის გამო მძიმე ლითონების კათიონების საუკეთესო ადსორბენტებს წარმოადგენს [49-52].



სურათი 6. სხვადასხვა მანგანუმის ოქსიდის მინერალური სტრუქტურა:
 ა) ბირნესიტი- Mn^{IV} ფილომანგანატი; ბ) მანგანიტი 1×1 ტუნელური სტრუქტურა; გ) ჰაუსმანიტი, შერეულია Mn^{II} , Mn^{III} ფილომანგანატი.

ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად ნანოტექნოლოგიის გამოყენებისას უმნიშვნელოვანესია ადამიანის ჯანმრთელობასა და გარემოზე მათი გავლენის შესწავლა. ეკოსისტემაში მოხვედრილი

ნანონაწილაკების ქცევა ბოლომდე შეუცნობელია, ამიტომ გარდა ნანონაწილაკების სინთეზის დახვეწისა უმნიშვნელოვანესია მათი სარჩულის შერჩევისა და მასზე დამაგრების პრობლემა. ჩამდინარე წყლებში ნანონაწილაკების მოხვედრის ალბათობა დიდია, ამიტომ ამ მიმართულებით ტარდება უამრავი კვლევა, სწავლობენ რას გამოიწვევს ნიადაგში მათი მოხვედრა შლამის სახით. ნანონაწილაკების ტოქსიკოლოგიური გავლენა ეკოსისტემაზე ბოლომდე არ არის შესწავლილი.

ნანოკომპოზიტური მფილტრავი მასალის სახით გამოვიყენეთ ჩვენს მიერ მიღებული ნანოკომპოზიტები: $Ag@MnO_x$; Fe_3O_4 და $Fe@MnO_x$.

1.5. ფილტრის სარჩული

ნანოკომპოზიტების შემცველი ფილტრის დასამზადებლად გასათვალისწინებელია, როგორც სასარჩულე მასალა (სუბსტრატი), ასევე ნანოკომპოზიტის შედგენილობა. სუბსტრატის სახით ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო სხვადასხვა მასალა: ტექსტილი, პერლიტი, კლინოპტილოლიტი, ბუნებრივი მინერალი პიროლუზიტი (MnO_2). მათზე ნანონაწილაკების დამაგრება ხდებოდა მხოლოდ იმპრეგნაციით (გამოწვის გარეშე). ასეთი სახით მიღებული საფილტრე მასალა, წმენდა წყალს, თუმცა ნანონაწილაკების ცუდი დამაგრების გამო ადგილი ჰქონდა აქტიური კომპონენტების გამორეცხვას.

ამჟამად ამ მიმართულებით მსოფლიოში ტარდება უამრავი კვლევა, სადაც ნანოკომპოზიტის სარჩული უდიდეს გამოწვევად რჩება. ხშირად იყენებენ თეთრ და წითელ თიხებს, ანდა, თიხებისა და ცეოლიტების ნაზავს, რომელსაც დამატებული აქვს სხვადასხვა შემკვრელი და პლასტიფიკატორი (ზოგჯერ პლასტიფიკატორად გამოიყენება ბენტონიტური თიხა). როგორც ცნობილია, თიხებს და თიხის მინერალებს, სხვადასხვა დანიშნულებით ქვის ხანიდან იყენებენ. თიხა პლასტიურია, ცეცხლში გამოწვისას მაგრდება და განიცდის ფიზიკურ და ქიმიურ

ცვლილებებს. ეს რეაქციები და სხვა ცვლილებები იწვევს თიხის კერამიკულ მასალად გარდაქმნას. სწორედ ამიტომ თიხა გამოიყენება ჭურჭლის და სხვადასხვა დეკორატიული ნივთების დასამზადებლად. უკანასკნელ კვლევებში გამოკვლეულია დაბინძურებული წყლის და ჰაერის გაწმენდისას თიხის აბსორბციული ტევადობა. ბოლო კვლევები ცხადყოფს, რომ სხვადასხვა ცხოველები პერიოდულად ჭამენ თიხას, რადგან თიხა შეიცავს ერთ ან მეტ შხამის საწინააღმდეგო ნივთიერებას. ზოგიერთი სახეობის თიხა გამოიყენება, როგორც საჭმლის მომნელებელი ტრაქტის პროტექტორი. თავდაპირველად სამხრეთ ამერიკაში გამოიყენეს კაოლინი, როგორც ანთების და დიარეის საწინააღმდეგო მედიკამენტი.

საფილტრე მასალის მისაღებად თიხურ მინერალებს ურევენ წვად ორგანულ მინარეებს და წყალს. უფრო ხშირად გამოყენებულია სამი სახის თიხა: ბენტონიტი, თეთრი თიხა და წითელი თიხა. ამ ნარევეს წნეხავენ ჰიდრაულიკურ ყალიბში და გამოწვავენ 900°C -ზე (ვერცხლი ღღვება 960°C -ზე) გამოწვისას წარმოიქმნება პატარა ფორები, რაც ფილტრის ფორიანობას განაპირობებს. თიხის უნიკალურობის მიუხედავად, მაღალ ტემპერატურაზე გამოწვა ზრდის ნანონაწილაკის ზომას, რაც გაწმენდის პროცესს არაეფექტურს ხდის [53].

ექსტრუდირებული მონოლითური სარჩულები ფართოდ გამოიყენება სელექტიურ ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში. მონოლითები სულ უფრო ხშირად გამოიყენება ქიმიურ და გადამამუშავებელ მრეწველობაში, კატალიზური გამოწვის პროცესებში, ულტრაფილტრაციაში, საავტომობილო ტრანსპორტის კატალიზატორებად, წყლის ფოლტრაციაში და სხვა. კერამიკული მონოლითის შედგენილობა შემდეგია $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ტემპერატურული მდგრადობა - 1465°C ; ხვედრითი ზედაპირი $0,7\text{მ}^2/\text{გ}$ [54].

ხვედრითი ზედაპირის გაზრდის მიზნით კორდიერიტს ფარავენ მეზოფოროვანი სტრუქტურის მქონე ე.წ. ჩამრეცხი ფენით (washcoat), რომელშიც უშუალოდ ნანონაწილაკების იმპრეგნაცია ხდება. ფენა

თერმოდგრადია და მასში ჩატვირთული ნანონაწილაკები ნანოფორების არსებობის გამო (2-50 ნმ) გამოწვის შემდეგაც ინარჩუნებენ ნანო-განზომილებას. ასეთი ფენის შესაქმნელად გამოიყენება $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, რომლის ემულსიაშიც შეყავთ სხვადასხვა კატალიზური აქტივობით გამორჩეული ელემენტების (პლატინა, პალადიუმი, როდიუმი, ვერცხლი, ცერიუმი, ლანთანოიდები და სხვა) ნიტრატები ან პირდაპირ ნანონაწილაკები. ხშირად $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -თან ერთად გამოიყენება ბოემიტიც - AlOOH , რომელიც უფრო წვრილდისპერსულია და $600\text{ }^\circ\text{C}$ -ზე გამოწვის შემდეგ (წყლის გამოდევნის შედეგად) წარმოქმნის $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის თერმოდგრად მეზოფორვანი სტრუქტურის პირველად ფენას (washcoat) [55-58].

ნანოფილტრის სარჩულის სახით შერჩეულია ფიჭური სტრუქტურის კორდიერიტი პირველადი ფენით (უოშკოტი), რომელზეც დაფენილია ნანოკომპოზიტური მასალა. ფიჭური სტრუქტურის კორდიერიტის სარჩულზე პირველადი ფოროვანი დიდი ხვედრითი ზედაპირის მქონე ფენის $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის (უოშკოტი) დაფენისა და კატალიზურად აქტიური მრავალკომპონენტური ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტით მისი შემდგომი გაჟღენთვის შემდეგ მიღებული ფილტრით, შესწავლილია სხვადასხვა დამბინძურებლისგან წყლის გაწმენდის უნარი.

2. შედეგების განსჯა

მფილტრავი კატალიზური მასალის სახით გამოყენებულია ბირთვი/გარსის ტიპის ნანონაწილაკები. თავდაპირველად ელექტროსინთეზით (ქვევიდან -ზევით) მიღებულია ოლეინჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლი/ბირთვი - ოლეინმჟავა/გარსი და მაგნეტიტის/ბირთვი - ოლეინმჟავა/გარსი ნანონაწილაკები.

შემდგომ ეტაპზე ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის მისაღებად გამოყენებულია უჯერი ცხიმოვანი მჟავების პერმანგანატით ჟანგვის უნარი, რის შედეგად მიიღება ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტური მასალები $Ag@MnOx$ და $Fe@MnOx$.

2.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების ელექტროსინთეზი

ელექტროქიმიური სინთეზით შესაძლებელია ლითონების (ვერცხლი, ოქრო, ნიკელი, სპილენძი, ტყვია და სხვა) ნანონაწილაკების, შენადნობების და ლითონპოლიმერების ორგანოზოლების მიღება. ისინი გამოიყენება ბიოსამედიცინო სფეროში, კატალიზში, აგრეთვე, ტექნიკაში სხვადასხვა დანიშნულებით.

ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების მრავალი სხვადასხვა მეთოდი არსებობს. ძირითადად ნანოვერცხლი მიიღება ფიზიკური-ქიმიური მეთოდებით: სველი ქიმიით, თერმოლიზით, პრეკურსორზე სხვადასხვა აღმდგენელის მოქმედებით და სხვა, ზოგიერთი მათგანი მოცემულია ცხრილში 1 [59-72].

მზრუნავ კათოდზე ორშრიან აბაზანაში ელექტროლიზით შესაძლებელია ლითონებისა და მათი ოქსიდების ნანონაწილაკების მიღება. აბაზანა შედგება ანოდის (ხსნადი ან უხსნადი), მზრუნავი კათოდის, წყალხსნარისა და ორგანული ფაზისაგან. ორგანული ფაზა შედგება ორგანული გამხსნელისა და მასში გახსნილი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებისაგან, რომელსაც ამფიფილური (მაგ. ოლეინმჟავა) აღნაგობა აქვს [73,74].

ცხრილი 1. Ag -ის ნანონაწილაკების ფიზიკურ- ქიმიური მეთოდებით მიღება

№	მეთოდი	ქიმიური	ფიზიკური	ავტორები
1	წყალხსნარის ფაზა	➤		Mallin & Murphy 2002
2	ულტრაიისფერი ფოტოლიზი		➤	Isaeva et al. 2006; Tan et al. 2006; Balan et al. 2007
3	ლითონის აორთქლება და კონდენსაცია	➤		Hozumi et al. 2006; Palgrave & Parkin 2006
4	თერმული სინთეზი		➤	Lee et al. 2008
5	სონოქიმიური სინთეზი	➤	➤	Salkar et al. 1999; Yang & Li 2008
6	ელექტროქიმიური სინთეზი	➤		Richmonds & Sankaran 2008
7	ლაზერული აბლაცია		➤	Murray & Shin 2008; Tsuji et al. 2008
8	მიკროტალღური პლაზმური სინთეზი	➤		Chau et al. 2005
9	ბიოსინთეზი/მწვანე სინთეზი	➤		Ahmad et al. 2003; Duran et al. 2005; Sharma et al. 2009

ნანოვერცხლისა და ნანომაგნეტიტის მისაღებად გამოვიყენეთ მბრუნავ კათოდზე ორშრიან აბაზანაში ელექტროსინთეზით მიღების მეთოდი. ორშრიან აბაზანაში ელექტროლიზის დროს კათოდზე აღდგენილი ნანონაწილაკების ზრდის ინჰიბირებას ხელს უწყობს მასზე ადსორბირებული უჯერი ორგანული მჟავა, რომელიც ჰიდროფობური გარსით იცავს გამსხვილებისგან და უზრუნველყოფს მის დისპერგირებას ორგანულ ფაზაში; ნაწილაკების გადატანას წყალხსნარიდან ორგანულ ფაზაში ხელს უწყობს მბრუნავი კათოდიც.

ნანოვერცხლის მისაღებად გამოყენებული იყო ვერცხლის ანოდი (99,9% სისუფთავის) მიღებულია ვერცხლის ჯართის აზოტმჟავაში გახსნით, ქლორ იონებით გამოლექვით, მრავალჯერადი გარეცხვით, ცემენტაციით, გადადნობით და სასურველ ყალიბში ჩამოსხმით, ხოლო კათოდი წარმოადგენდა ფოლადის დისკოს. ვერცხლის ზოლის სინთეზი დაწვრილებით აღწერილია სტასტიებში [75-80].

2.1.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების სინთეზი მბრუნავი კათოდი-რკალის გამოყენებით

ნანონაწილაკების მიღებისას კათოდის კონსტრუქციას გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს. კათოდი წარმოადგენს მბრუნავ ღერძზე დამაგრებულ დისკოს. ეს დისკო ბრუნავს ორფენიან აბაზანაში ისე, რომ მისი ერთი ნახევარი იმყოფება წყალხსნარის ფაზაში, ხოლო მეორე ორგანულ ფაზაში. კათოდის ბრუნვისას თითოეული წერტილი აღიწერება კუთხური და ხაზოვანი სიჩქარით.

კათოდის ბრუნვისას მისი ზედაპირის თითოეული წერტილი აღიწერება კუთხური და ხაზოვანი სიჩქარით. დისკოს თითოეული წერტილი გარკვეული სიჩქარით ბრუნავს, თითოეულ მათგანს ახასიათებს ხაზოვანი სიჩქარე.

ხაზოვანი სიჩქარე აღიწერება ფორმულით:

$$v = \frac{2\pi R}{T} = 2\pi R \nu$$

სადაც, v -ხაზოვანი სიჩქარე (მ/წმ); $\pi=3,14$; R -წრეწირის რადიუსი (მ); ν -ბრუნვის სიხშირე 1/წმ; T -პერიოდი(წმ).

ბრუნვის პერიოდი (T) არის დრო, რომელშიც სრულდება ერთი ბრუნვი. პერიოდი და სიხშირე დაკავშირებულია ფორმულით: $\nu = \frac{1}{T}$;

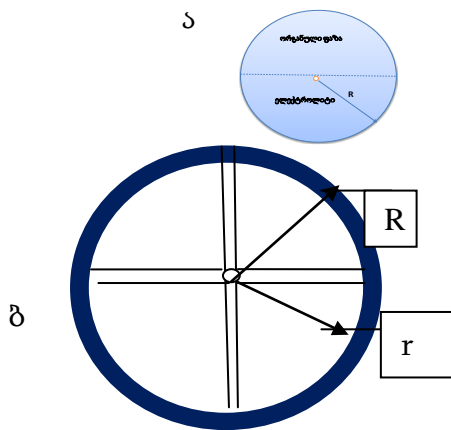
ხოლო კუთხური სიჩქარე აღიწერება ფორმულით: $\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi \nu$

აქედან გამომდინარე, ხაზოვანი სიჩქარე - $v = \omega \cdot R$

წერტილები, რომლებიც ცენტრიდან გამომავალ ერთ წრეზე მდებარეობენ ხასიათდებიან ერთი და იგივე კუთხური სიჩქარით, პერიოდით და სიხშირით, მაგრამ განსხვავდებიან ხაზოვანი სიჩქარით. რაც უფრო ახლოს მდებარეობენ წერტილები ცენტრთან (მცირე რადიუსი წრისა, რომელზეც მოძრაობენ), მით უფრო მცირეა მათი ხაზოვანი სიჩქარე, ხოლო ცენტრიდან ყველაზე მეტად დაშორებულ წრეზე მდებარე წერტილებს ყველაზე დიდი ხაზოვანი სიჩქარე გააჩნიათ.

სხვადასხვა რადიუსის მქონე წრეზე განლაგებული წერტილები ხასიათდებიან განსხვავებული ხაზოვანი სიჩქარით, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების სორბციით და მოდებული დენის სიმკვრივით $i = \frac{I}{S}$ (ა/დმ²). ყოველივე ზემოთ აღნიშნული მიღებული ზოლის პოლიდისპერსულობას განაპირობებს.

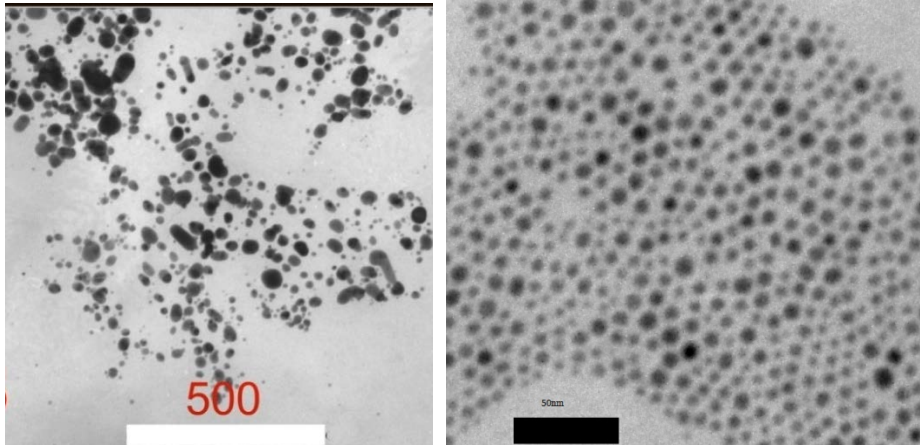
სხვადასხვა წრეზე განლაგებული წერტილების ხაზოვანი სიჩქარეების დაახლოების მიზნით შეიქმნა კათოდის ახალი კონსტრუქცია. მთლიანი დისკოს ნაცვლად დატოვებულია ძალინ ვიწრო რკალი, რომელიც ზრდის ლითონის ნანოზოლის მონოდისპერსულობას.



ნახ.1. კათოდის კონსტრუქცია:

ა) დისკოს ფორმის კათოდი, ბ) რკალის ფორმის კათოდი

ვიწრო რკალის ფორმის კათოდის შემთხვევაში ნაწილაკები, რომლებიც აღდგებიან კათოდზე ხასიათდებიან მიახლოებით ერთნაირი ხაზობრივი სიჩქარით, ელექტროლიტში (ორგანულ ფაზაში) დაყოვნების დროით, კათოდის აქტიურ ცენტრებზე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების თანაბარი სორბციით და კათოდის ყველა წერტილზე განვითარებული თითქმის ერთნაირი დენის სიმკვრივით. ყოველივე ზემოთქმულის გათვალისწინებით დისკოს ნაცვლად რკალის გამოყენებამ უზრუნველყო ნანოზოლის მონოდისპერსულობის ზრდა.



ა

ბ

სურათი 7. ვერცხლის ნანონაწილაკების ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის სურათები:

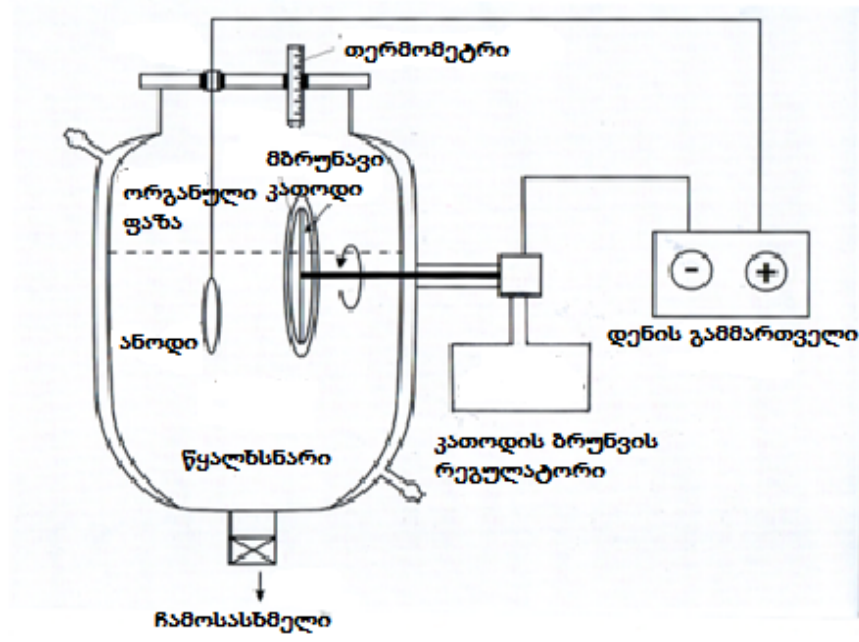
ა)ვერცხლის ნანონაწილაკების პოლიდისპერსული ზოლი - მიღებულია დისკოს ფორმის მბრუნავი კათოდით; ბ)ვერცხლის ნანონაწილაკების მონოდისპერსული ზოლი - მიღებულია ახალი კონსტრუქციის (რკალი) მბრუნავი კათოდით.

ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების პირობები: 0,05M AgNO₃-ის წყალხსნარი; ორგანული ფაზა: ჰექსანში გახსნილი ოლეინმჟავა (1%); დენის სიმკვრივე - 80 ა/დმ²; კათოდის ბრუნვის სიხშირე-960წთ⁻¹. ორგანულ ფაზაში კათოდის დაყოვნების დრო 36 წმ (იგულისხმება 60 წამიდან); ძაბვა აბაზანაზე-28ვ.

2.1.2. რკალის ფორმის კათოდზე ვერცხლის ნანონაწილაკების სინთეზის ოპტიმალური პარამეტრების დადგენა

შევისწავლეთ კათოდის მასალის გავლენა ნანონაწილაკის ზომაზე, ზეტა პოტენციალზე, ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე (τ_r), ოლეინ-მჟავას კონცენტრაციასა და ტემპერატურაზე. კვლევა ჩატარებულია ალუმინის და ფოლადის კათოდებზე.

ორგანულ ფაზაში კათოდის დაყოვნების დროს ვცვლიდით 30÷42 წმ (იგულისხმება 60 წამიდან), ხოლო ჰექსანში გახსნილი ოლეინმჟავას კონცენტრაციას 0.5; 0.8; 1; 1.2%-მდე. ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების დანარჩენი პირობები ასეთია: 0,05M AgNO₃-ის წყალხსნარი; დენის სიმკვრივე - 80 ა/დმ²; კათოდის ბრუნვის სიხშირე-960 წთ⁻¹.



ნახ. 2. ნანონაწილაკების მიღება ორშრიანი აბაზანაში რკალის ფორმის კათოდის გამოყენებით

კათოდის ფართი $S = \pi R^2 - \pi r^2 = 3,14 \times (29^2 - 28^2) = 172,7 \text{ მმ}^2 = 0,01790 \text{ დმ}^2$

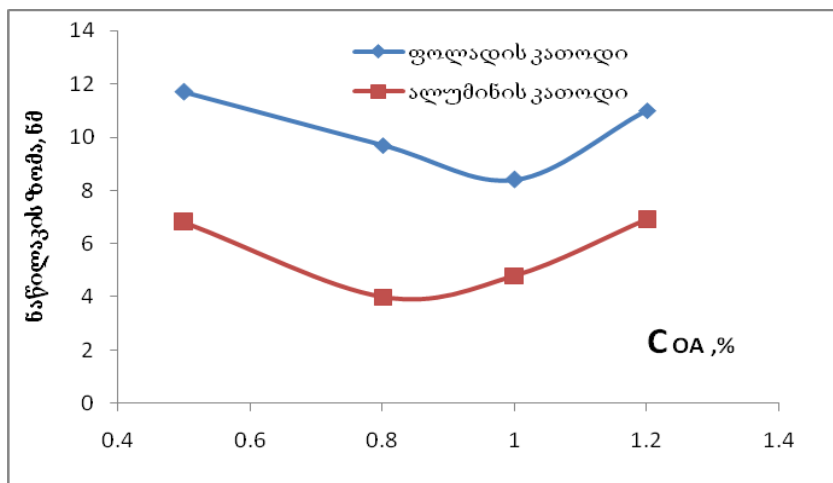
კათოდის მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = S/2 = 0,00895 \text{ დმ}^2$ ($\tau_r = 30 \text{ წმ}$); კათოდური დენის სიმკვრივე- $i = 0,7/0,00895 \approx 80 \text{ ა/დმ}^2$

კათოდის მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = 0,00716 \text{ დმ}^2$ ($\tau_r = 36 \text{ წმ}$ ორგანულ ფაზაში); კათოდური დენის სიმკვრივე- $i = 0,6/0,00716 \approx 80 \text{ ა/დმ}^2$

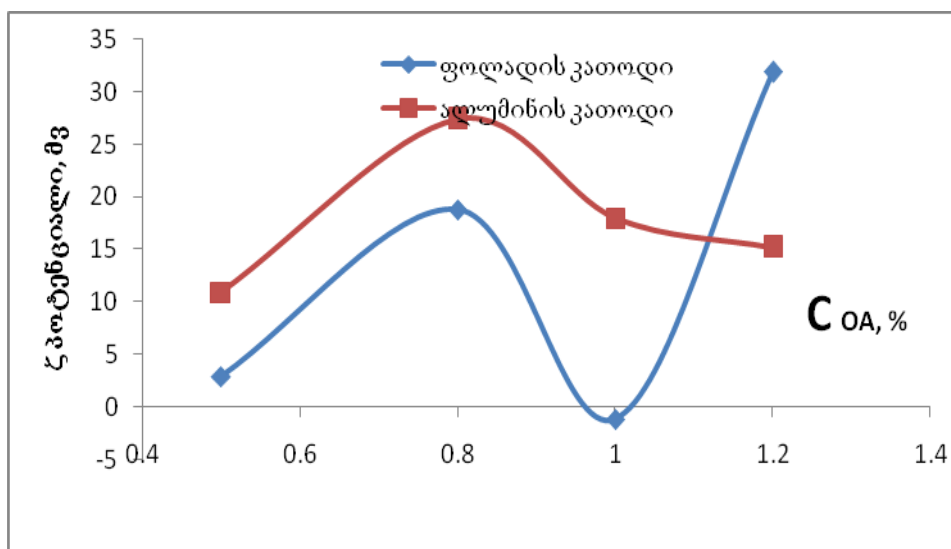
კათოდის მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = 0,00537 \text{ დმ}^2$ ($\tau_r = 42 \text{ წმ}$ ორგანულ ფაზაში); კათოდური დენის სიმკვრივე- $i = 0,4/0,00537 \approx 80 \text{ ა/დმ}^2$.

2.1.3. კათოდის მასალის გავლენა ვერცხლის ნაწილაკის ზომაზე, ძეტა პოტენციალზე და ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე

შევისწავლეთ კათოდის მასალის გავლენა ზოლში ვერცხლის ნანონაწილაკის ზომაზე და ძეტა პოტენციალზე. ორივე პარამეტრი ზოლის სტაბილურობასა და მონოდისპერსულობას განაპირობებს.



ნახ.3. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე



ნახ. 4. ვერცხლის ნანონაწილაკების პეტა პოტენციალის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე

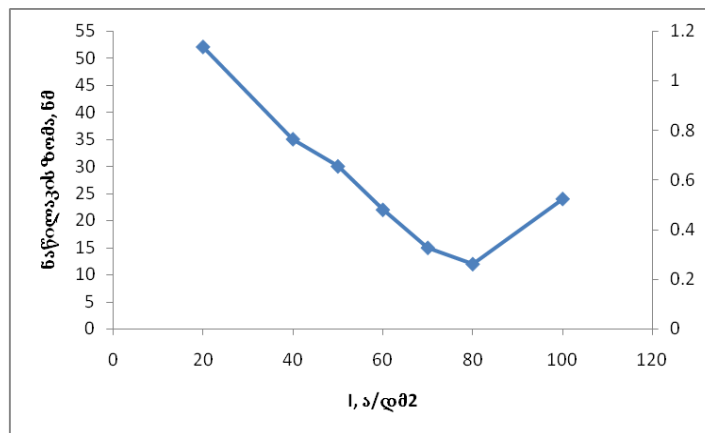
როგორც ნახაზებიდან ჩანს (ნახ.3-4), პეტა პოტენციალის (მაღალია), ასევე ნაწილაკის ზომის თვალსაზრისით ალუმინის კათოდზე უფრო სტაბილური ზოლი მიიღება. ალუმინის კათოდზე მიღებულ ზოლში ნაწილაკის ზომა უფრო მცირეა, ვიდრე ფოლადის კათოდის შემთხვევაში. ალუმინის კათოდზე მიღებული ზოლის ζ პოტენციალი მაქსიმალურია 0,8% ოლეინმჟავას კონცენტრაციისას და შესაბამისად, უფრო სტაბილურია. დენის სიმკვრივე შეადგენდა 80 ა/დმ², ხოლო ელექტროლიზის ტემპერატურა 20°C. კვლევიდან გამომდინარე ოლეინმჟავას ოპტიმალური

კონცენტრაცია 0,75-1%-ია. მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე უპირატესობა ალუმინის კათოდს მივანიჭეთ და დანარჩენი კვლევები მისი გამოყენებით ჩავატარეთ.

2.1.4. ვერცხლის ნანონაწილაკის ზომის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივეზე

ნანონაწილაკების ზომაზე კათოდური დენის სიმკვრივის შესასწავლად, ოლეინმჟავას კონცენტრაციის შეუცვლელად (0,8%) ვცვლიდით დენის ძალას. კათოდის მთელი ფართობი შეადგენს 0,01790 დმ²-ს, ხოლო როცა 36წმ-ის განმავლობაში კათოდი ორგანულ ფაზაშია, მისი მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = 0,00716$ დმ² -ია. დენის სიმკვრივე წარმოადგენს ფართობის ერთეულზე მოსულ დენის ძალას: $i = \frac{I}{S_{\text{მუშა}}}$ (ა/დმ²)

კათოდის მუშა ფართის მუდმივობის (0,00716 დმ²) პირობებში დენის ძალას ცვლილებით $0,1 \pm 0,7$ ამპერამდე იცვლებოდა დენის სიმკვრივე. როგორც ლაზერული სხივის დინამიური განზნევის მეთოდით მიღებული შედეგები გვიჩვენებს ნაწილაკის ზომა დენის სიმკვრივის უკუპროპორციულია, თუმცა ექსტრემუმზე გადის და 80 ა/დმ²-ის შემდეგ დენის სიმკვრივის შემდგომ ზრდასთან ერთად იზრდება ნაწილაკის ზომაც (ნახ.5).

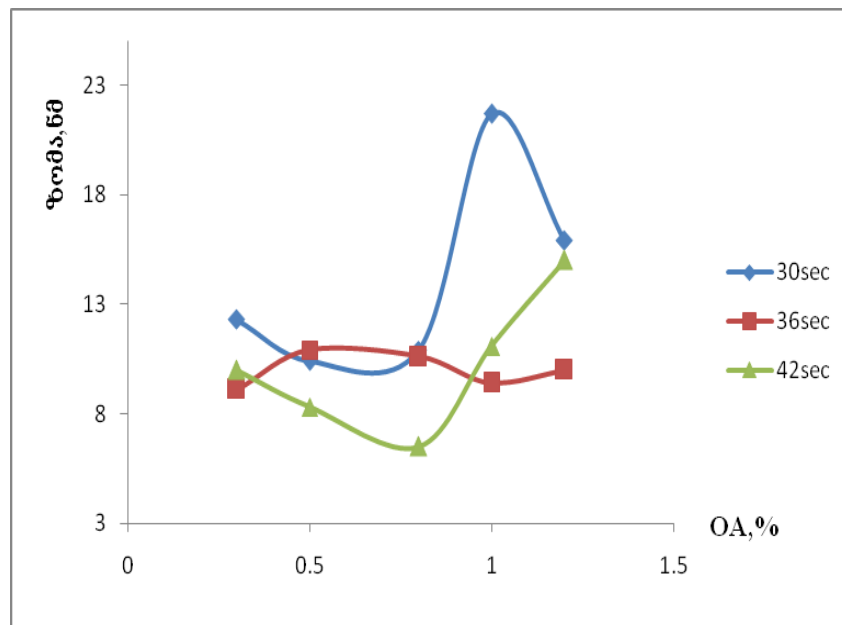


ნახ. 5. ორგანულ ზოლში ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივეზე.

მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომა ოპტიმალურია 70-80 ა/დმ² დენის სიმკვრივის დროს.

2.1.5. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე

შევისწავლეთ ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე (ნახ.6).



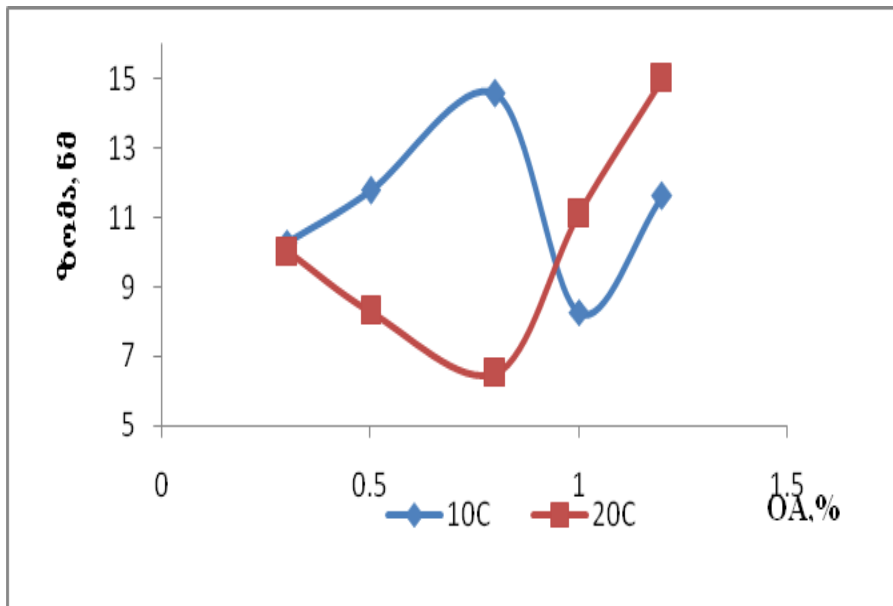
ნახ. 6. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციასა და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე (წმ)

როგორც ნახაზიდან ჩანს კათოდის დაყოვნება 36 წმ-ის განმავლობაში იძლევა უფრო სტაბილურ სურათს და მნიშვნელოვნად არ არის დამოკიდებული ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე. თუმცა, 0,8 და 1% ოლეინმჟავას კონცენტრაციისას, 8-10 ნმ ზომის ნაწილაკები მიიღება. როცა კათოდის დაყოვნება 42 წმ-ია, დამოკიდებულება ექსტრემალურია და 0,8% ოლეინმჟავის შემთხვევაში ნაწილაკის ზომა 5 ნმ-ია. დენის სიმკვრივე

სამივე შემთხვევაში შეადგენდა 80 ა/დმ²-ს, ხოლო ტემპერატურა უჯრედის პერანგში მოძრავი წყლის მეშვეობით იყო 20°C.

2.1.6. ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიზის ტემპერატურაზე

თერმოსტატის რეჟიმში შესწავლილია ტემპერატურის გავლენა ნაწილაკის ზომაზე. ელექტროლიზი ჩატარებულია 10°C და 20°C პირობებში.



ნახ. 7. ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროსინთეზის ტემპერატურაზე

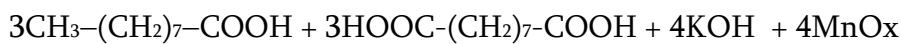
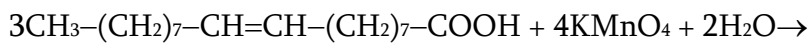
როგორც ნახაზიდან (ნახ.7) ჩანს 20°C-ზე 0,3-0,8 მოც% ოლეინმჟავას შემცველი ვერცხლის ზოლი უფრო წვრილდისპერსულია და ნაწილაკის ზომა 6-10 ნმ-ია.

ალუმინის რკალი-კათოდის გამოყენებით ნანოვერცხლის ელექტროსინთეზის ოპტიმალური პირობები ასეთია:

ელექტროლიტის შედგენილობა: AgNO_3 –0,05მოლი/ლ; ორგანული ფაზის შედგენილობა: 0,8% ოლეინმჟავას ხსნარი ჰექსანში; კათოდური დენის სიმკვრივე- 70-80 ა/დმ², ძაბვა აბაზანაზე-28ვ, ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დრო τ_{RO} =36წმ; ბრუნვის სიჩქარე v =960ბრ/წთ, T =20°C, ნანოვერცხლის დენით გამოსავალი ზოლში η =15%.

2.2. ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის (Ag@MnOx) სინთეზი

ელექტროსინთეზით ორშრიან აბაზანაში, მბრუნავ კათოდზე მიღებული ვერცხლის და მაგნეტიტის ნანონაწილაკები წარმოადგენს ბირთვი (ვერცხლი) /გარსის (ოლეინმჟავა) ტიპის ნანონაწილაკებს. ოლეინმჟავას გარსის მანგანუმის ორჟანგით ჩასანაცვლებლად ექსპერიმენტში გამოყენებულია უჯერი ორგანული მჟავების კალიუმის ერმანგანატით ძლიერი ჟანგვის უნარი [81].



(პელარგონის მჟავა) (აზელაინის მჟავა)

ნეიტრალურ pH-ზე ოლეინმჟავას დაჟანგვის შედეგად მიიღება ჟანგვის პროდუქტები: აზელაინის და პერალგონის მჟავა, დიჰიდროქსი, კეტოჰიდროქსი და დიკეტო-სტეარინის მჟავებთან ერთად, ხოლო მანგანუმი აღდგება მანგანუმის ჟანგეულებამდე ($\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$; Mn^{+3} ; Mn^{+2}). პერმანგანატთან რეაქციის შედეგად ოლეინმჟავა იჟანგება და გასაპვნის რეაქციის შედეგად წარმოქმნის ნაჯერი ცხიმოვანი მჟავის ოლეატს. დაუჟანგავი, თავისუფალი ოლეინმჟავის ნაწილი ადსორბირდება ახლადწარმოქმნილ MnO_2 -ზე (მაღალი სორბციული უნარის გამო) და მიიღება საკმაოდ წვრილდისპერსული ზეთოვანი მასა.

ვერცხლის ზოლის 8000 ბრ/წთ 0,5 სთ-იანი ცენტრიფუგირების შემდეგ

ზოლში რჩება 14,4% ვერცხლი დანარჩენი გადადის ნალექში. დაცენტრიფუგებული ზოლის 100 მლ-ს, რომელშიც ვერცხლის კონცენტრაცია შეადგენს 0,05გ-ს (განსაზღვრულია ფოლგარდის ანალიზური მეთოდით), ხოლო 1% ოლეინმჟავას რაოდენობა შეესაბამება 0,895გ ($\rho=0,895\text{გ/სმ}^3$) ემატება 0,2 M KMnO_4 -ის 40 მლ წყალხსნარი და ინჯღრევა მაგნიტურ სარეველაზე 1სთ. ვერცხლის ზოლის შემცველი

ოლეინმჟავას დაჟანგვისას და მანგანუმის ალდგენისას მიღებული MnO_x -ის და ვერცხლის ნარევი სეპარაციის მიზნით ცენტრიფუგირდება. ცენტრიფუგირების (8000 ბრ/წთ, 0,5 სთ) შემდეგ დარჩენილ ზოლში ვერცხლის და მანგანუმის ორჟანგის თანაფარდობა შეადგენს- 29,2%-Ag, 28,16 %- MnO_2 , 4,45%-K და 38,19% ოლეინმჟავას დაჟანგვის პროდუქტები ნალექში არის 3,18% Ag -59,9% MnO_2 , 5,45%-K და 31,47გ ოლეინმჟავას დაჟანგვის პროდუქტები (განსაზღვრულია ატომურ ადსორბციული სპექტრო ფოტომეტრით).

ვერცხლის ნანონაწილაკები და ჰიბრიდული Ag/MnO_2 ნანოკომპოზიტი დახასიათებულია Malvern Zeta Sizer, TEM (Tesla BS500), SEM (JSM – 6510LV, JEOL), რომელიც აღჭურვილია ენერგო დისპერსიული მიკრო რენტგენოსპექტრალური ანალიზატორით X-Max^N, XRD (DPOH-4), UV(200-600nm, CARRY100, Varian) და FTIR (400-4000 cm^{-1} with resolution of 0,5 cm^{-1} , THERMO Nicolet, Avatar 370, using KBr technique) და თერმოგრაფიკული ანალიზის მეთოდებით.

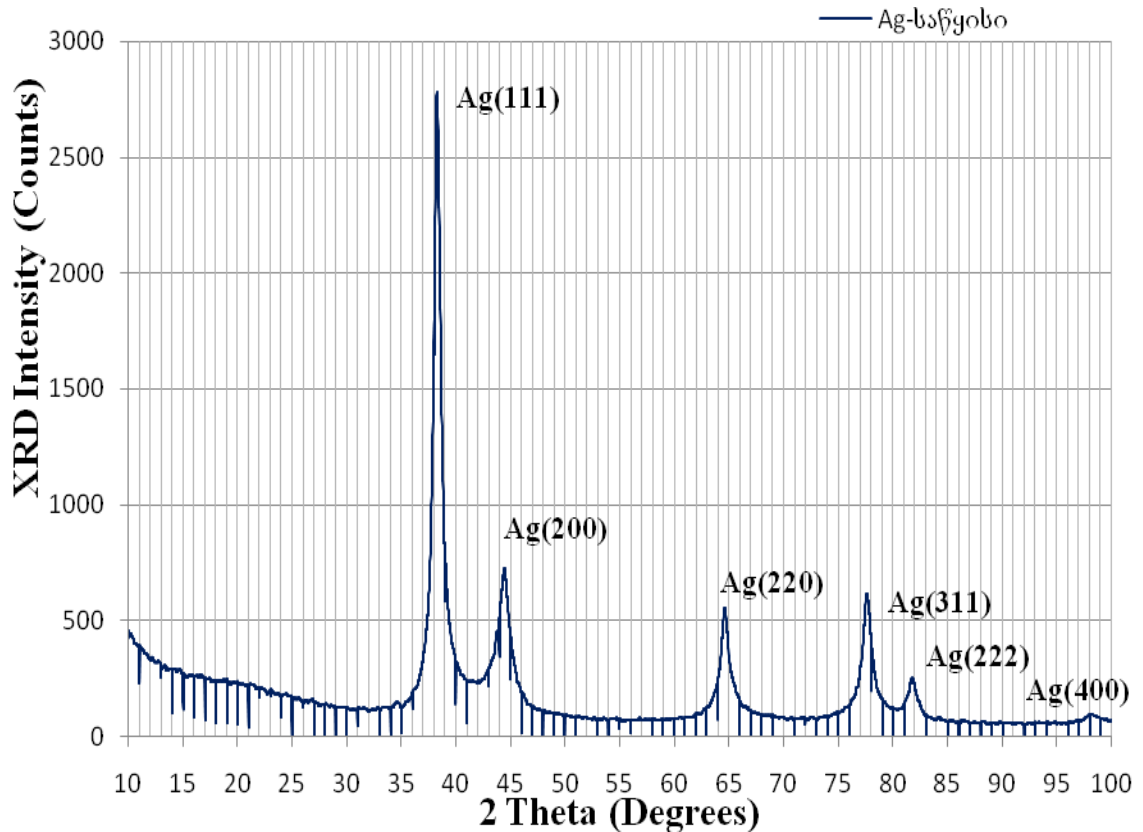
2.2.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის $Ag@MnO_x$ დახასიათება რენტგენოგაზური (XRD) ანალიზის მეთოდით

დიფრაქციული მეთოდები მნიშვნელოვანია, როგორც მასიური კრისტალის, ასევე ზედაპირის შესასწავლად. რენტგენული დიფრაქციის დროს ნივთიერების ელექტრონების რენტგენის სხივებთან ურთიერთქმედების შედეგად ხდება კრისტალების მიერ რენტგენის სხივების გაბნევა და საწყისი სხივიდან წარმოიშობა იგივე ტალღის სიგრძის მეორადი ნაკადები. მეორადი ნაკადების ინტენსივობა და მიმართულება დამოკიდებულია ობიექტის აგებულებაზე. ნიმუშზე სხივს მიმართავენ ფიქსირებული კუთხით თვით კრისტალს კი ატრიალებენ კუთხეების ფართო დიაპაზონში. გაბნეული სხივის ინტენსივობის დამოკიდებულება გაბნევის კუთხეზე საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ნიმუშის ხარისხობრივი და რაოდენობრივი დახასიათება, მასალის ტექსტურა,

პოლიკრისტალური ნიმუშში შემავალი კრისტალიტების ზომა. დებაი - შერერის ფორმულით შეიძლება განისაზღვროს ნანონაწილაკების ზომა:

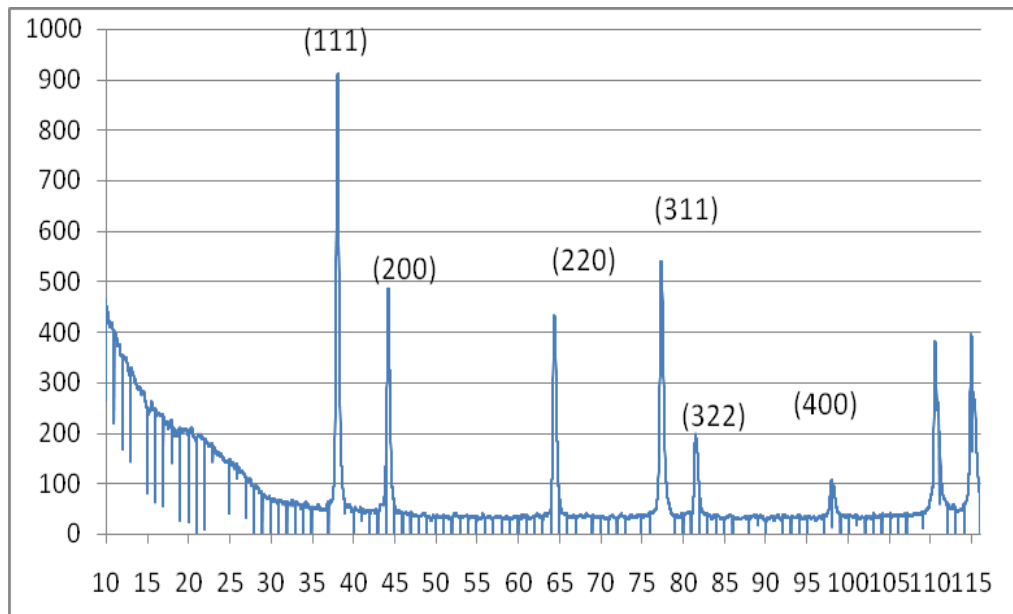
$$d = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta}$$

სადაც λ -რენტგენის გამოსხივების ტალღის სიგრძეა (0.1541 ნმ), W- სიგანე პიკის ნახევარ სიმაღლეზე, θ -დიფრაქციის კუთხე, d-ნაწილაკის დიამეტრი.



სურათი 8. 25° C -ზე აორთქლებული ოლეინმჟავით სტაბილიზებული ნანოვერცხლის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

რენტგენოგრაფიული ანალიზისთვის მოვამზადეთ ნანოვერცხლის ორი ნიმუში: ელექტროლიზის შედეგად ჰექსანში დისპერგირებული ოლეინმჟავით სტაბილიზებული ნანოვერცხლის ზოლი აორთქლებული 25°C-ზე (სურ.8) და 400°C -ზე (სურ.9) გამომწვარი ნანოვერცხლის ფხვნილი.

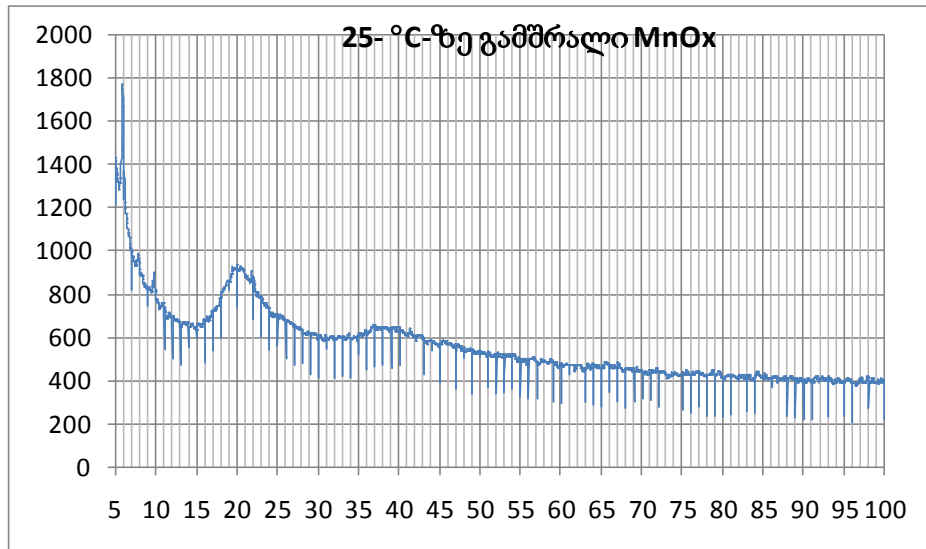


სურათი 9. ნანოვერცხლის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი 400 ° C -ზე გამოწვის შემდეგ

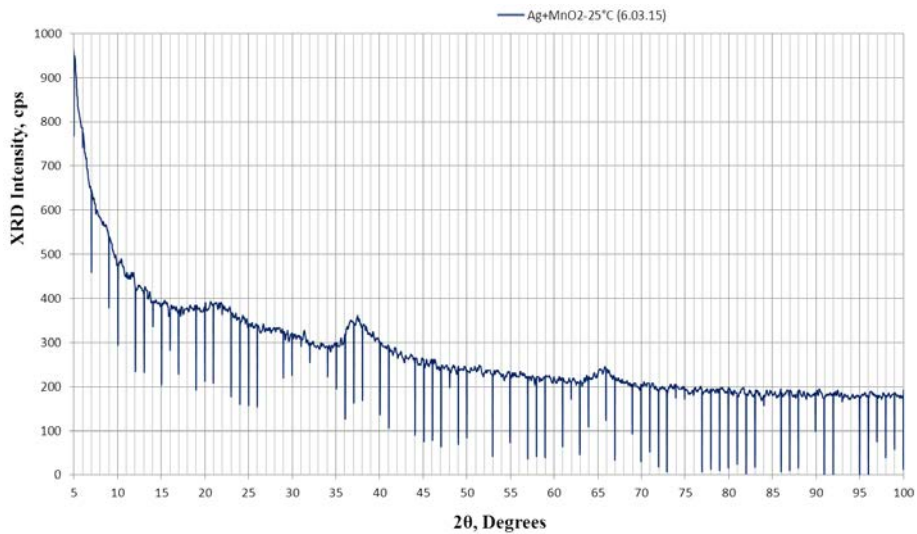
სუფთა ვერცხლის პიკის სიგანე გამოწვამდე გაცილებით მეტია ვიდრე 400°C- ზე გამოწვარი ნიმუშის შემთხვევაში (გამოწვამდე ვერცხლი ამორფული მასაა, ხოლო გამოწვის შემდეგ ვიზუალურადაც ჩანს წვრილ-დისპერსიული ფხვნილი). გამოწვამდე ნიმუშის დიფრაქტოგრამაზე ფიქსირდება მხოლოდ ვერცხლის შესაბამისი დიფრაქციული მაქსიმუმები. მარცვლის საშუალო ზომა $D(\text{Ag}) \sim 20$ ნმ, ხოლო გამოწვის შემდეგ $D(\text{Ag}) \geq 150$ ნმ.

რენტგენოგრამებზე ჩანს 2θ -თვის დამახასიათებელი 5 პიკი, კერძოდ, 38.2, 44.4, 64.6, 77.4 და 81.7, რაც ვერცხლის კრისტალურ სიბრტყეებს შეესაბამება.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით დახასიათებულია აგრეთვე MnO_x და Ag@MnO_x . MnO_x -ის რენტგენოგრამა მიღებულია ჰექსანში დისპერგირებული ოლეინმჟავას პერმანგანატით დაჟანგვით (40მლ 0,2 M KMnO_4 + 100მლ ჰექსანი + 0,8 მლ ოლეინჟავა).



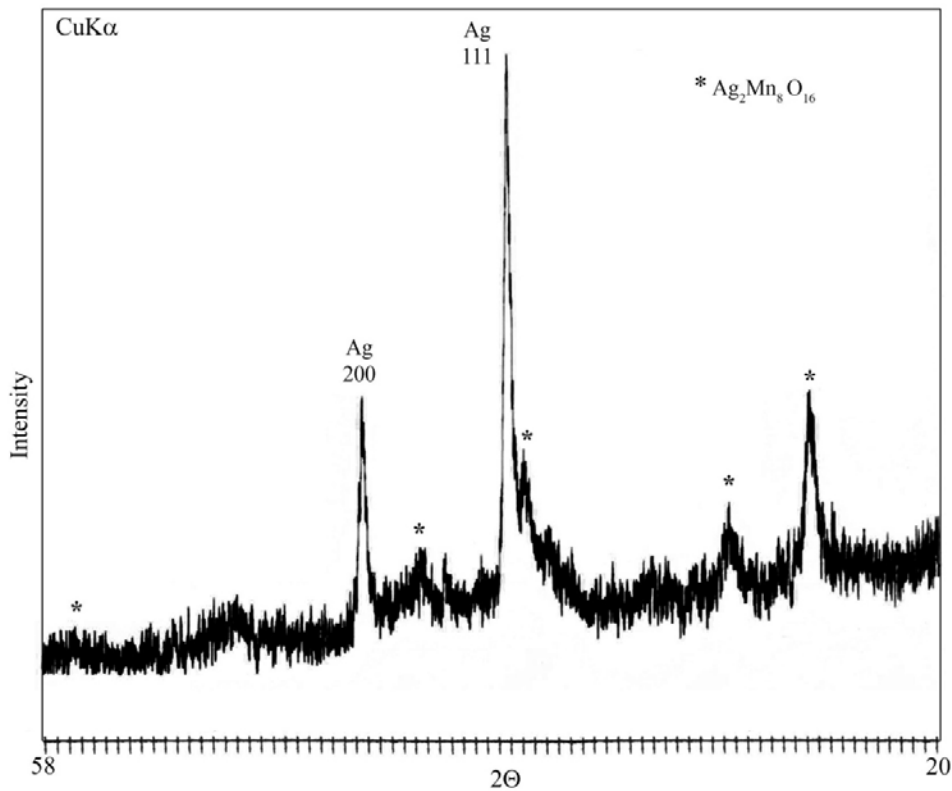
სურათი 10. 25°C-ზე აორთქლებული MnO_x -ის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი



სურათი 11. 25°C-ზე აორთქლებული $Ag@MnO_x$ -ის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

$Ag@MnO_x$ -ის რენტგენოგრამა კი მიღებულია 100 მლ 0,1გ ნანოვერცხლისა და 0,8% ოლეინმჟავის შემცველი ზოლის დაჟანგვით (40მლ 0,2MKMnO₄ +100მლ 0,8მლ ოლეინჟავას შემცველი ვერცხლის ზოლი).

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზისთვის მომზადებულია 25°C-ზე აორთქლებული MnO_x და $Ag@MnO_x$ და 400°C-ზე გამომწვარი ნიმუშები.



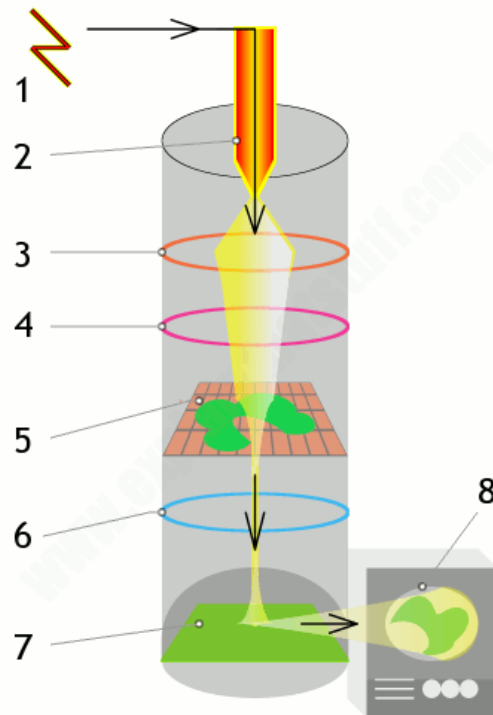
სურათი 12. 400°C-ზე გამომწვარი Ag@MnO_x-ის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი

25°C-ზე აორთქლებული MnO_x-ისა და Ag@MnO_x-თვის კარგად ჩანს ნანონაწილაკების ამორფული სტრუქტურა. როგორც რენტგენოგრამებიდან ჩანს ნიმუშების გამოწვამდე პიკის სიგანე გაცილებით ნაკლებია ვიდრე 400°C-ზე გამომწვარი ნიმუშების შემთხვევაში, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ გამოწვის შედეგად ხდება ნაწილაკის გამსხვილება (5-6ნმ-დან 30ნმ-მდე). რენტგენოგრაფიული ანალიზით ნაერთი წარმოადგენს ჰოლანდიტს (Ag₂Mn₈O₁₆), რომლის შესაბამისი პიკებია: 28.9° (310), 37.5° (211), 41.9° (301), 56.5° (600), 57.0° (501).

მანგანუმის ორჟანგით მოდიფიცირებული ვერცხლის შემთხვევაში ნაწილაკის ზომის გამსხვილება სუფთა ვერცხლთან შედარებით გაცილებით ნაკლებია. 400°C-ზე გამომწვარი Ag@MnO_x-ის რენტგენოგრამაზე კარგად ჩანს, როგორც ვერცხლის, ასევე მანგანუმის ორჟანგის (ვარსკვლავები) კრისტალური სტრუქტურისთვის დამახასიათებელი პიკები.

2.2.2. ნანოვერცხლის და ნანოკომპოზიტის დახასიათება გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპით (TEM)

გამჭოლ ელექტრონულ მიკროსკოპიაში გადიდებული გამოსახულების ან დიფრაქციული სურათის მისაღებად გამოიყენება ელექტრონების ნაკადი. წყაროდან (ელექტრონების ქვემეხი) წამოსული ელექტრონები ნიმუშში გასვლის შედეგად განიბნევიან, ფოკუსირდებიან ობიექტივის ლინზით, გადიან გამადიდებელ ლინზაში და ბოლოს კმნიან სასურველ გამოსახულებას. გამოსახულების ფორმირება ხდება სხვადასხვა ზომის ნაწილაკების მიერ სწრაფი ელექტრონების შთანთქმისა და არეკვლის განსხვავებული უნარის შედეგად. შესაძლებელია მიღებული გამოსახულების სპეციალური, დამატებითი დამუშავება.

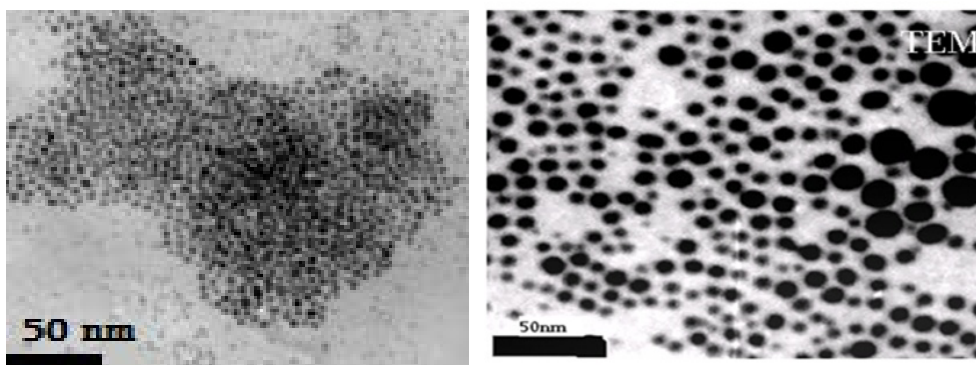


სურათი 13. გამჭოლ მიკროსკოპში მოთავსებულ საანალიზო ნიმუშში სხივის გავლის სქემა

მაღალი ძაბვის წყარო (1), რომელთანაც დაკავშირებულია ლითონის ძაფი-კათოდი (2), რომელიც ელექტრონების წყაროს (ელექტრონული ქვემეხი) წარმოადგენს, მიკროსკოპში წარმოქმნის ელექტრონულ სხივს, რომლის

მოქმედებაც ოპტიკურ მიკროსკოპში სინათლის სხივის ანალოგიურია. ელექტრონების სხივი გაივლის ელექტრომაგნიტურ კოჭას (პირველი ლინზა), რომელიც ახდენს ელექტრონული სხივის კონცენტრირებას და უფრო ძლიერ ნაკად წარმოქმნის (3). ამის შემდეგ სხივი გაივლის მეორე ელექტრომაგნიტურ კოჭას (მეორე ლინზა)(4), რომელიც ფოკუსირებულია მიკროსკოპის მილის ცენტრში სპილენძის ბადეზე მოთავსებული ნიმუშის გარკვეულ ნაწილზე (5), აფიქსირებს სურათს; პროექტორის ობიექტივი (6) ადიდებს მას და სურათი ხილული ხდება მას შემდეგ, რაც ელექტრონული სხივი მოხვდება ფლუორესცენციურ ეკრანს (7). სურათის დანახვა შესაძლებელია გვერდითი ბინოკლით, ან კომპიუტერის მონიტორზე(8).

გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპის გარჩევის უნარი რამდენიმე ათეული ნანომეტრია, არის მაღალი გარჩევის უნარის მქონე მიკროსკოპები, რომელთაც 0,05ნმ-ის ნაწილაკის დანახვაც შეუძლიათ. გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპი ნაწილაკის ზუსტ ზომას აჩვენებს. ნაწილაკების გადასადებად ვერცხლის ზოლს ვაწვეთებდით სპილენძის ბადეზე. ჰექსანის აორთქლების შემდეგ ხდებოდა მიკროსკოპში ნიმუშის ჩადება და სურათის მიღება.



ა)

ბ)

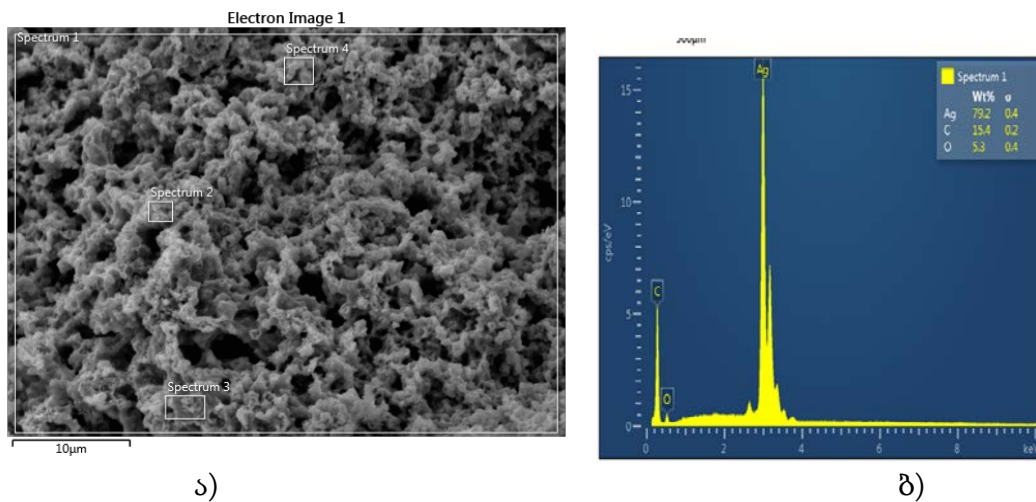
სურათი 14. ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპის სურათები:

ა) ნანოვერცხლი; ბ) ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი (Ag@MnOx).

როგორც მიკროსკოპის სურათები (სურ.13,ა) და ბ)) გვიჩვენებს ვერცხლის ნაწილაკები ზომა 6-15 ნმ-ია, ხოლო ჰიბრიდული კომპოზიტის 20-30 ნმ.

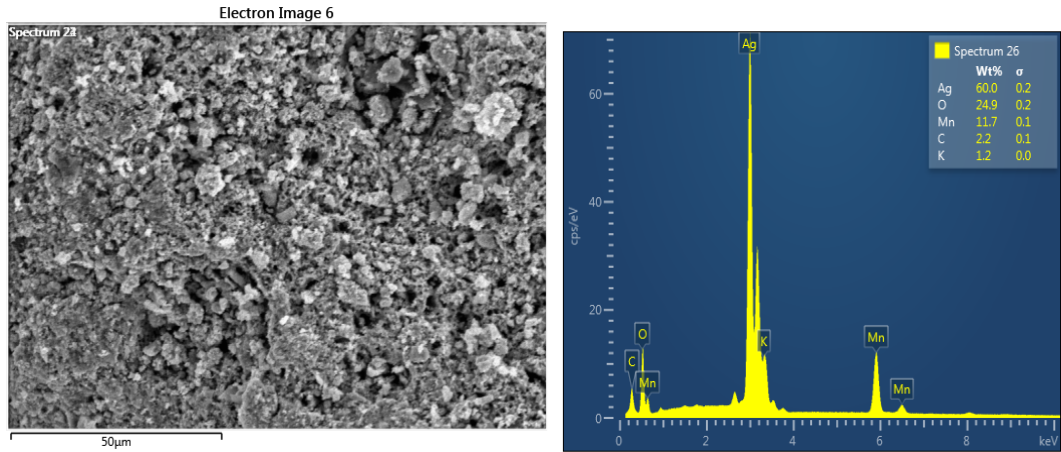
2.2.3. ვერცხლის ნანონაწილაკებისა და ნანოჰიბრიდული კომპოზიტის დახასიათება სკანირებადი (SEM) მიკროსკოპის მეშვეობით

სკანირებად მიკროსკოპში ობიექტის ზედაპირის გამოსახულების მიღება ხდება მასკანირებელი ზონდის მეშვეობით. ზონდი მექანიკურად, რასტრულად (სტრიქონიდან-სტრიქონზე) გადაადგილდება და არეგისტრირებს ზედაპირს. მინიმალური ზომა, რაც შეუძლია დაინახოს ხელსაწყო დამოკიდებულია მის გარჩევითუნარიანობაზე, რასაც განაპირობებს გამოსხივების ტალღის სიგრძე [7].



სურათი 15. ნანოვერცხლის სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი: ა) (SEM); ბ) ელემენტალური ანალიზი(EDX)

ნანოვერცხლის ფხვნილში ნაწილაკები სფერულია და მისი შემცველობა 60%-ია. ჰიბრიდულ ნანოკომპოზიტი - Ag@MnOx ფოროვანია და მასში ვერცხლის შემცველობა 5-ჯერ აღემატება მანგანუმის შემცველობას. ფხვნილი გამოწვამდე 3-ჯერ არის გარეცხილი სპირტით და გამოხდილი წყლით, თუმცა მაინც ფიქსირდება კალიუმი 1,2% (კომპოზიტი მიღებულია ოლეინმჟავას კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვით).



ა)

ბ)

სურათი 16. ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის (Ag@MnOx)- ა)სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის (SEM) სურათი; ბ) ელემენტალური ანალიზი(EDX)

2.2.4. ნანოვერცხლის და ნანოკომპოზიტის დახასიათება ულტრაიისფერი (UV) სპექტრით

ულტრაიისფერი სპექტროსკოპია, გამოიყენება ნივთიერების კონცენტრაციის დასადგენად. შთანთქმის ტალღის სიგრძის მიხედვით შეიძლება მასალის შემადგენლობაში ქიმიური ჯგუფების განსაზღვრა. შთანთქმის სპექტრებიდან მიღებული რაოდენობრივი ანალიზი დაფუძნებულია ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონზე. კანონი ადგენს კავშირს დაცემული (I_0), გამოსული (I) სინათლის ინტენსივობასა და ნივთიერების ფენის სისქესა (l) და კონცენტრაციას (C) შორის:

$$I = I_0 \cdot e^{-k'l} \quad \lg \frac{I_0}{I} = kl$$

I_0 –ნიმუშზე დაცემული მონოქრომატული გამოსხივების ინტენსივობა;

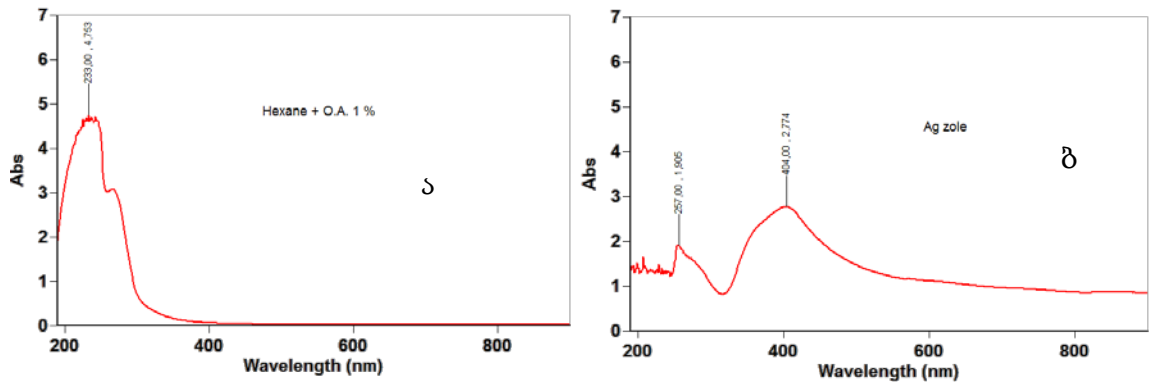
I – ნიმუშში გავლილი მონოქრომატული გამოსხივების ინტენსივობა;

k' –ნივთიერების თითოეული ტალღის სიგრძისთვის დამახასიათებელი; შთანთქმის კოეფიციენტი; l - შთანთქმელი ფენის სიქე.

ნანონაწილაკის ზომა დამოკიდებულია პიკის მდებარეობაზე. რაც უფრო პლაზმონურ უბანს უახლოვდება პიკი მით მცირეა ნაწილაკის ზომა. გაზომვა ჩატარდა სპექტროფოტომეტრით CARRY100, Varian 190-700 ნმ დიაპაზონში.

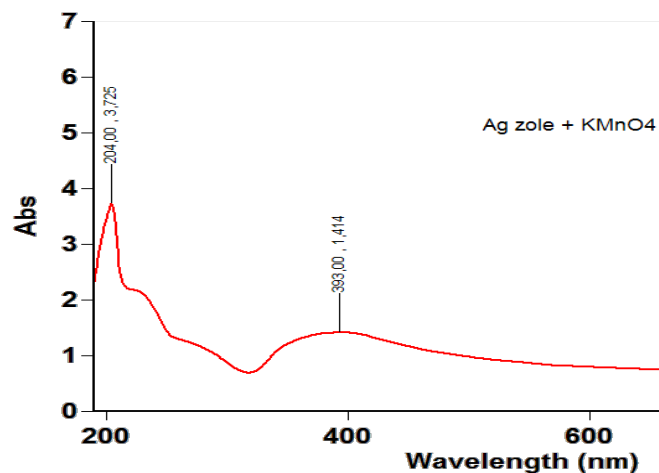
ულტრაიისფერი სპექტრომეტრის ერთ კიუვეტაში მოთავსებული იყო ჰექსანში დისპერგირებული ოლეინმჟავა, ხოლო მეორეში საკვლევი

ზოლი. როგორც ვერცხლის ზოლის შესაბამისი სპექტრიდან ჩანს (სურ. 17, ბ) ნანოვერცხლის პიკი 404 ნმ-ს შეესაბამება. იგი პლაზმონური უბნისკენ არის გადაწეული, რაც ნანოვერცხლის ზომის სიმცირეზე მეტყველებს.



სურათი 17. ა) ჰექსანში დისპერგირებული ოლიენმჟავას ულტრაიისფერი სპექტრი; ბ) ოლიენმჟავით სტაბილიზირებული ნანოვერცხლის ულტრაიისფერი სპექტრი

UV სპექტრით ასევე, გაანალიზებულია ვერცხლის ზოლის (1% ოლიენმჟავა) $KMnO_4$ -თან ნჯღრევის შემდეგ მიღებული სპექტრი.

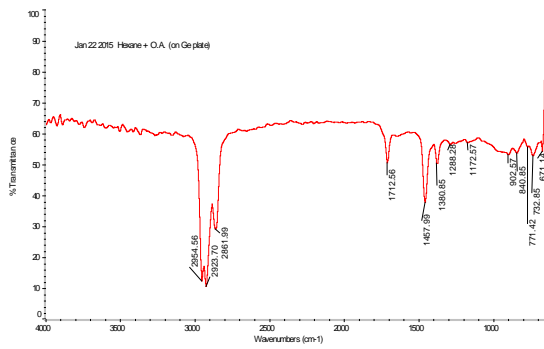


სურათი 18. კომპოზიტის ($Ag@MnO_x$) ულტრაიისფერი სპექტრი

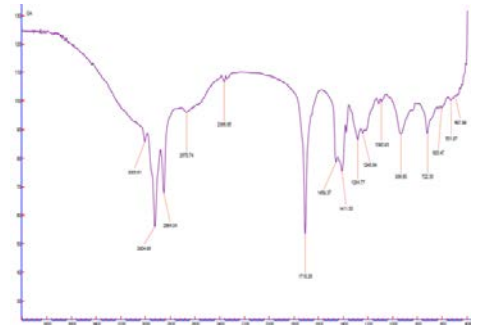
პერმანგანატით ოლიენმჟავას დაჟანგვის შედეგად ვერცხლის პიკი წანაცვლებულია 404,00-დან 393,00-მდე, რაც სავარაუდოდ მანგანუმის ორჟანგის პიკთან შერწყმით შეიძლება აიხსნას (სურ.18).

2.2.5. ნანოვერცხლის და ნანოკომპოზიტის დახასიათება ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით (FT-IR)

ინფრაწითელი სპექტროსკოპია ოპტიკური სპექტროსკოპიის ნაწილია, რომელიც შეისწავლის ინფრაწითელი სპექტრის უბანში ემისიის, შთანთქმის და არეკვლის სპექტრებს. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია ძირითადად შეისწავლის მოლეკულურ სპექტრებს, რადგან ინფრაწითელი სპექტრის უბანში განლაგებულია მოლეკულების რხევითი და ბრუნვითი სპექტრების უმრავლესობა. მეთოდი გამოიყენება ქიმიური ნივთიერებების იდენტიფიკაციისთვის: ინფრაწითელი შუქის შთანთქმისას ქიმიურ ნივთიერება იძლევა სპექტრს. მიღებული სპექტრი ქიმიური ნივთიერებისთვის წარმოადგენს უნიკალურ, „მოლეკულურ ანაბეჭდს“. გარდა ამისა, შთანთქმის ინტენსივობა პირდაპირ პროპორციულია ატომების ჯგუფების კონცენტრაციის. შთანთქმის ინტენსივობის გაზომვა იძლევა ნიმუშში მოცემული კომპონენტის რაოდენობის განსაზღვრის საშუალებას. ინფრაწითელი ფურიე სპექტროსკოპიას იყენებენ მყარი, თხევადი და აირადი ნიმუშებისთვის სხვადასხვა ორგანული და არაორგანული ნივთიერებების აღმოსაჩენად და რაოდენობის დასადგენად. ოლეინმჟავას გარსის ჩანაცვლებით მიღებული კომპოზიტური მასალა - Ag/MnO_x დახასიათებულია FT-IR სპექტრული ანალიზით. გადაღებულია ჰექსანში გახსნილი ოლეინმჟავას სპექტრი, ოლეინმჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლის ზოლის და ვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატთან ურთიერთქმედების შემდეგ მიღებული ინფრაწითელი სპექტრები. დაფიქსირდა ცვლილებები ოლეინმჟავას სპექტრზე, რომელიც გამოწვეულია ერთის მხრივ, ნანოვერცხლის და მეორეს მხრივ, ვერცხლის და პერმანგანატის ერთობლივი მოქმედებით გამოწვეული ცვლილებებით [7].



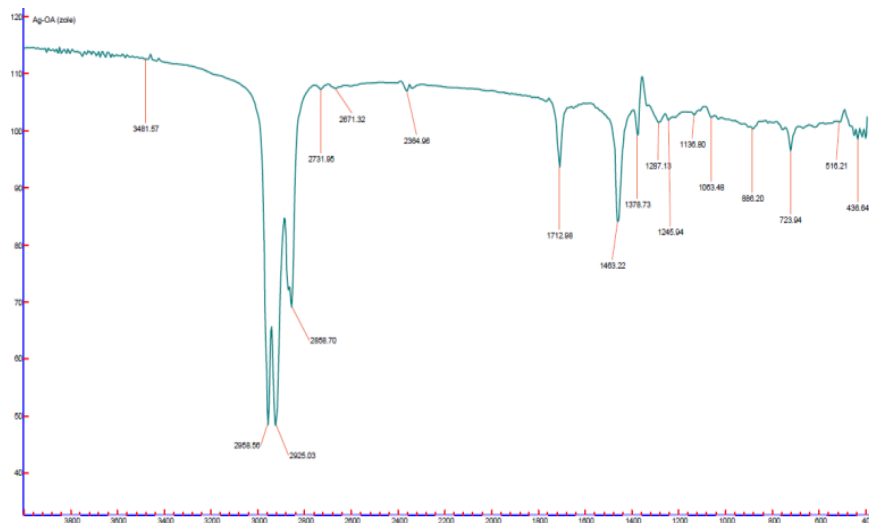
ა)



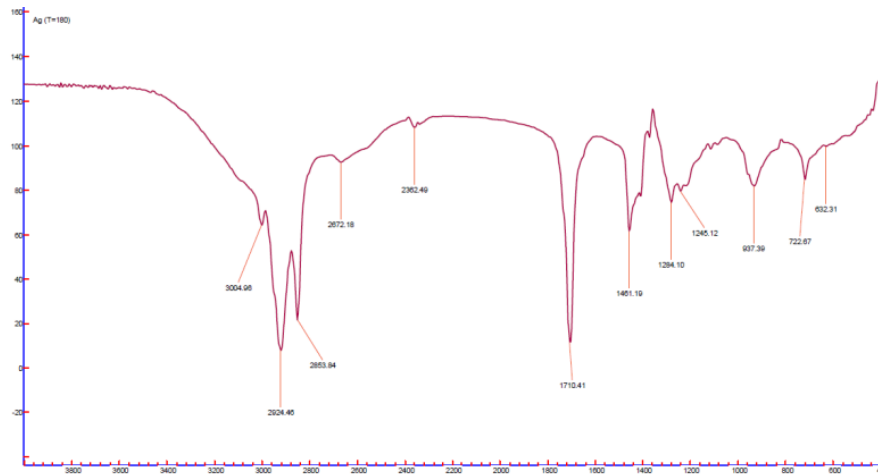
ბ)

სურათი 19. ჰესანში დისპერგირებული ოლინმჟავას ა) და სუფთა ოლინმჟავს ბ) ინფრაწითელი სპექტრები

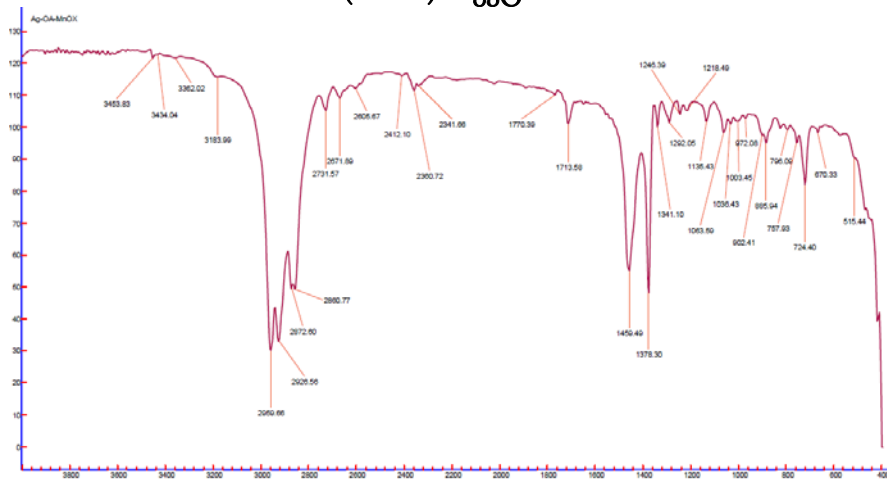
ოლინმჟავას სპექტრზე (სურათი 19 ა; ბ) ჩანს CH_2 -ისთვის დამახასიათებელი სიმეტრიული და ასიმეტრიული რხევის შესაბამისი 2945-2861 პიკები, $\text{C}=\text{O}$ -ს შესაბამისი 1712, $\text{C}-\text{O}$ -840 და $\text{C}-\text{OH}$ 1457 შესაბამისი პიკები. 1589 და 1550cm^{-1} , კარბოქსილის (COO^-) ჯგუფის ასიმეტრიულ და სიმეტრიულ რხევებს შეესაბამება. ვერცხლის ზოლზე პერმანგანატის მოქმედების შედეგად $\text{C}=\text{O}$ -ს შესაბამისი პიკი გადაინაცვლებს 1702-ზე და ძალიან შემცირებულია, რაც თავისუფალი ოლინმჟავას არარსებობაზე მეტყველებს. 600-დან 800 cm^{-1} -მდე მიღებული პიკები შეესაბამება MnO_2 -ის შესაბამის პიკებს (სურათი 20-23).



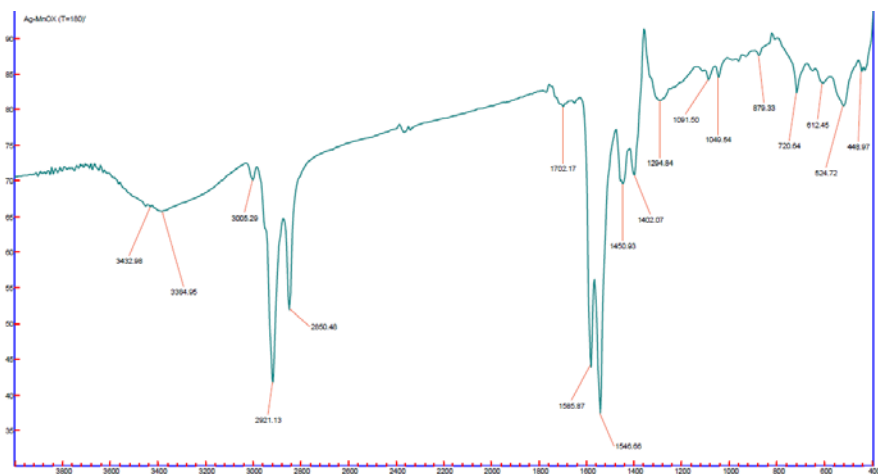
სურათი 20. ვერცხლის ზოლის ინფრაწითელი (FT-IR) სპექტრი



სურათი 21. 180°C -ზე გამომწვარი ვერცხლის ზოლის ინფრაწითელი (FT-IR) სპექტრი



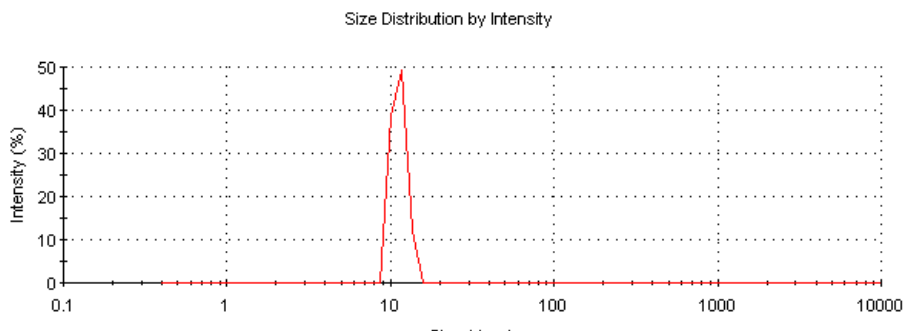
სურათი 22. Ag@MnOx-ის ინფრაწითელი (FT-IR) სპექტრი



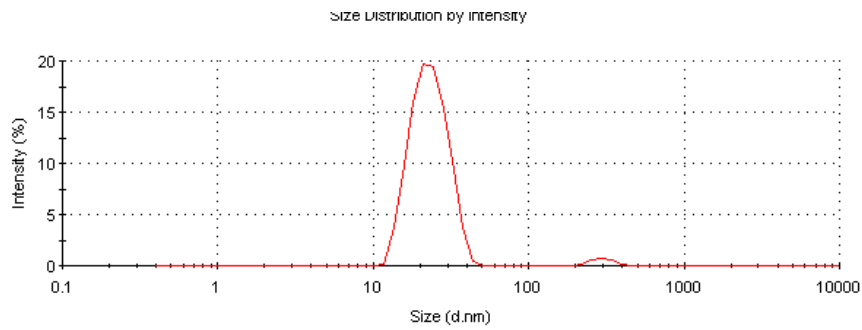
სურათი 23. 180°C -ზე გამომწვარი Ag@MnOx-ის ინფრაწითელი (FT-IR) სპექტრი

2.2.6. ვერცხლის ნანონაწილაკებისა და ნანოჰიბრიდული კომპოზიტის დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური გაზომვის (DLS) მეთოდით

Zeta sizer Nano —აერთიანებს დინამიკური შუქგაბნევას (DLS) და ელექტროფორეტული შუქგაბნევას (ELS), კონცენტრაციის ფართო დიაპაზონში უზრუნველყოფს მოლეკულებისა და ნაწილაკების ზომისა და ძეკაპოტენციალის განსაზღვრას. გამხსნელში დისპერგირებული ნანონაწილაკები მუდმივად ბროუნის მოძრაობაში არიან. მოცულობაში ნაწილაკის ზომის განსაზღვრისთვის გამოიყენება დროის სხვადასხვა მომენტში დინამიკური სხივის გაბნევის ინტენსივობის ფლუქტუაციების გაზომვა და ანალიზი. მოცულობაში ბრტყელი, მონოქრომატული ლაზერული სხივის გავლისას, სინათლის ნაწილი არაერთგვაროვანი გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე ნაწილაკებზე განიბნევა. გაბნეული სხივის ფლუქტუაციების ინტენსივობა შეესაბამება დისპერული ნაწილაკების კონცენტრაციას. დინამიკური სხივის გაბნევის მეთოდით შესაძლებელია განისაზღვროს დისპერსული ნაწილაკების დიფუზიის კოეფიციენტი, რომელიც უშუალო კავშირშია ნაწილაკის ზომასთან. ერთი ზომის ნაწილაკებიდან გაბნეული სხივი ფიქსირდება დეტექტორზე, ხოლო ზომის გამოთვლა ხდება ეინშტეინ-სტოქსის ფორმულის გამოყენებით, რომელიც ერთმანეთთან აკავშირებს ნაწილაკის ზომას, დიფუზიის კოეფიციენტს და სითხის სიბლანტეს.



სურათი 24. ოპტიმალურ პირობებში მიღებული ნანოვერცხლის დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური გაზომვის მეთოდით



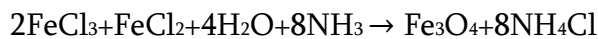
სურათი 25. Ag/MnO₂-ის ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური განზნევის მეთოდით

ოპტიმალურ პირობებში მიღებული ნანოვერცხლის ზომები 11-დან 18 ნმ-დე მერყეობს, ხოლო ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის ზომა 25-30 ნმ-ია.

2.3. მაგნეტიტის (Fe₃O₄) ელექტროსინთეზი

მაგნეტიტის (Fe₃O₄) ნანონაწილაკების მიღების მრავალი მეთოდი არსებობს. ძირითადად ნანომაგნეტიტი მიიღება სველი ქიმიით, ქიმიური თანაგამოლექვით, თერმოქიმიით, ელექტროქიმიით და სხვა.

ყველაზე ხშირად გამოიყენება თანაგამოლექვის მეთოდი: მაგნეტიტი მიიღება ორვალენტური და სამვალენტური რკინის შემცველი მარილების ტუტე გარემოში ერთმანეთთან შერევით.

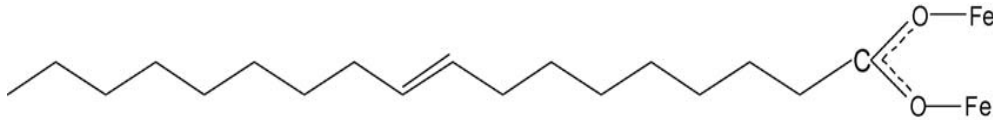


სინთეზის დროს მიღებული ნაწილაკების ფორმა და ზომა დამოკიდებულია მარილების შედგენილობაზე (სულფატი, ქლორიდი, ნიტრატი და სხვა), ტემპერატურაზე, მჟავიანობაზე და სხვა [82].

მაგნეტიტის ელექტროსინთეზით მიღება არაერთ სტატიაშია აღწერილი, ელექტროლიტის სახით იყენებენ ტეტრამეთილამონიუმის ქლორიდს (Cabrera et al., 2008); ტრიეთანოლამინს (Delatorre et al., 2009); პოლიალილამინ ჰიდროქლორიდს (Cao et al., 2016); რკინის ნიტრატს (Marques et al., 2008); რკინის ქლორიდს (F. J. Santos, et al., 2008) პერქლორატს და სხვა [83-93].

მაგნეტიტის ზოლი მივიღეთ ელექტროსინთეზით მბრუნავ კათოდზე ორშრიან აბაზანაში. ზოლის მისაღებად გამოვიყენეთ რკინის ანოდი

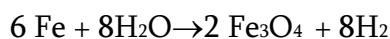
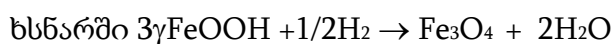
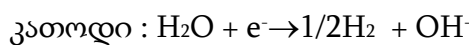
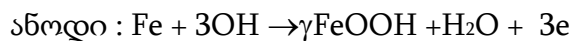
(99,19% Fe, 0,75% Mn; 0,053% Cu) და ალუმინის კათოდი-რკალი. ელექტროლიტის სახით გამოვიყენეთ რკინის სულფატის ხსნარი, ხოლო ორგანული ხსნარის სახით ჰექსანი, რომელშიც გახსნილი იყო ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება ოლეინმჟავა. რკინა ოლეინმჟავას კარბოქსილის ჯგუფთან დაკავშირებულია ბიდენტატური კავშირით.



ნახ.8. ოლეინმჟავით სტაბილიზებული მაგნეტიტი

მაგნეტიტის ელექტროსინთეზის ოპტიმალური პარამეტრების დასადგენად გამოყენებულია სხვადასხვა კონცენტრაციის ელექტროლიტი $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: გ/ლ 30; 25; 12; 5 (Fe^{2+}); ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების (ოლეინმჟავა) სხვადასხვა კონცენტრაცია: % 0.8; 1.2; 1.5; 2 და სხვადასხვა ტემპერატურა: 25; 30; 45°C. კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დრო ავირჩიეთ $\tau_r=36\text{წმ}$, ხოლო დენის სიმკვრივე $i=80$ ა/დმ².

ელექტროლიზერში მიმდინარე პროცესები:

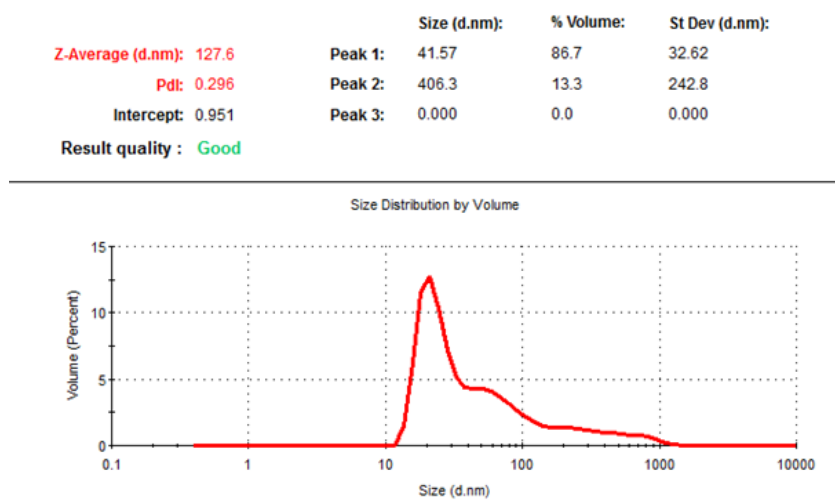


თავდაპირველად ორგანულ ფენაში მიიღება ყავისფერი შეფერილობის ხსნარი, რაც $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ის წარმოქმნაზე მიუთითებს. ელექტროლიზის დროს ანოდზე გამოყოფილი ჟანგბადი ხელს უწყობს მის დაჟანგვას და მიიღება სამვალენტიანი FeOOH . კათოდზე წყალბადის აღდგენის შედეგად ხსნარი მდიდრდება ჰიდროქსილიონებით. მჟავიანობაც ნეიტრალურიდან ($\text{pH}=7$) ტუტე გარემოსკენ ინაცვლებს ($\text{pH}=9$), რის შედეგადაც ორვალენტიანი რკინა აქტიურად იჟანგება და მიიღება სამვალენტ-ტიანი რკინის ჰიდროჟანგი. რკინის დაჟანგვას ხელს უწყობს ჟანგბადის აქტიური გამოყოფა რკინის ანოდის ნაწილობრივი პასივაციის გამო.

კათოდისპირა არეში რკინის სამვალენტიანი ჰიდროქსიდის მყარფაზური აღდგენისა და დეჰიდრატაციის შედეგად მიიღება მაგნეტიტი.

2.3.1. მაგნეტიტის და ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიური შუქგაზნევის მეთოდით (DLS)

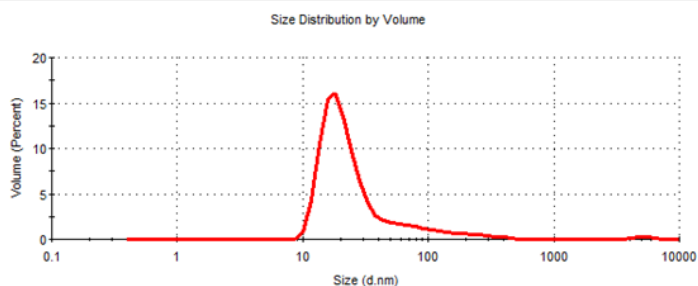
ელექტროლიზის ოპტიმალური პარამეტრების დასადგენად ვიყენებდით ლაზერული სხივის დინამიკური შუქგაზნევის მეთოდს. შვეისწავლეთ ტემპერატურის, ელექტროლიტის და ოლეინმჟავას კონცენტრაციის გავლენა ნაწილაკის ზომაზე. როგორც ჩატარებულმა გაზომვებმა აჩვენა, რაც მეტია ელექტროლიტის კონცენტრაცია მით დიდია ნაწილაკის ზომა. ოლეინმჟავას კონცენტრაცია მაქსიმუმზე გადის და საუკეთესო შედეგს იძლევა ოლეინმჟავას კონცენტრაცია 1.5%, ხოლო დენით გამოსავლიდან გამომდინარე უკეთესი შედეგი მიიღება 45°C ტემპერატურის დროს. დინამიკური შუქგაზნევის მეთოდით მიღებული ელექტროლიტის კონცენტრაციის გავლენა ზომაზე მოცემულია სურათებზე 26-29, ხოლო სრული მონაცემები წარმოდგენილია გრაფიკული სახით (ნახ.9).



სურათი 26. ელექტროლიტის (FeSO₄·7H₂O) კონცენტრაცია 30 გ/ლ (Fe²⁺).

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 111.2	Peak 1: 35.02	99.1	50.37
Pdl: 0.410	Peak 2: 5039	0.9	848.5
Intercept: 0.928	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

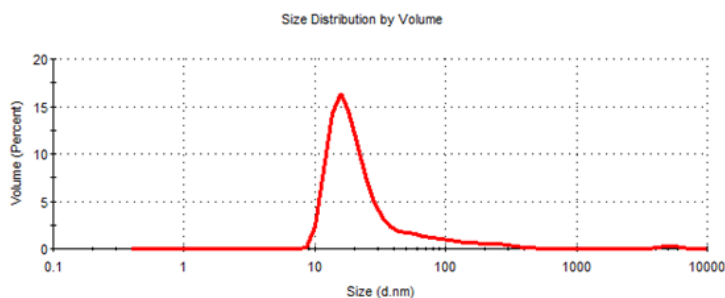
Result quality : Good



სურათი 27. ელექტროლიტის ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) კონცენტრაცია 23 გ/ლ (Fe^{2+}).

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 108.1	Peak 1: 32.26	99.3	47.82
Pdl: 0.434	Peak 2: 4989	0.7	876.0
Intercept: 0.926	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

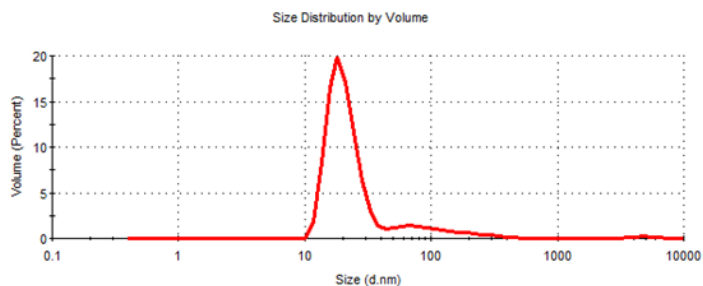
Result quality : Good



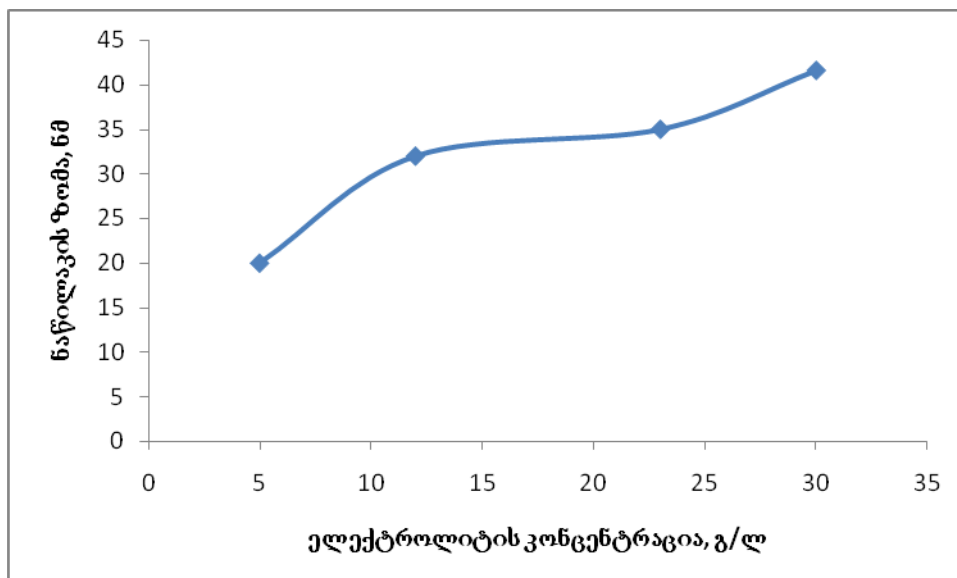
სურათი 28. ელექტროლიტის ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) კონცენტრაცია 12 გ/ლ (Fe^{2+}).

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 107.1	Peak 1: 119.3	12.9	84.73
Pdl: 0.426	Peak 2: 20.37	86.3	5.911
Intercept: 0.928	Peak 3: 4545	0.8	1131

Result quality : Good



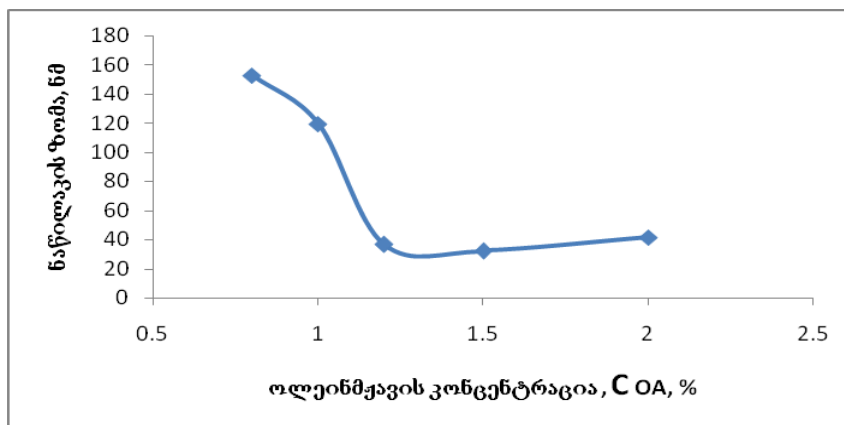
სურათი 29. ელექტროლიტის ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) კონცენტრაცია 5 გ/ლ (Fe^{2+}).



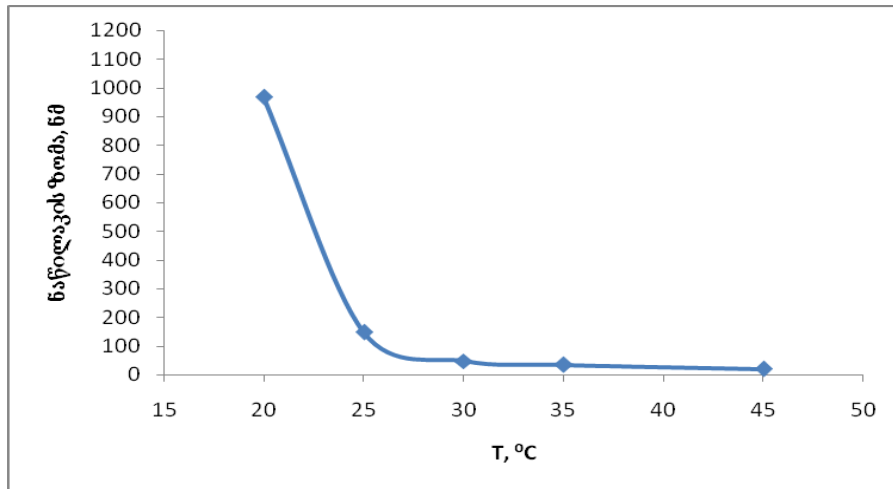
ნახ. 9. მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს ელექტროლიტის ოპტიმალური კონცენტრაცია შეადგენს 5 გ/ლ (Fe^{2+}), ამდროს მიღებული ნაწილაკის ზომა ყველაზე მცირეა და 20 ნმ-ს შეადგენს.

შევისწავლეთ ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე. როგორც გაზომვის შედეგებიდან ჩანს (ნახ.10) 0.8% და 1% ოლეინმჟავა საკმარისი არ აღმოჩნდა ნაწილაკების სტაბილიზაციისათვის, 1.5 % ოლეინმჟავას შემცველი მაგნეტიტის ზოლი სტაბილური და მონოდისპერსულია, ასეთ ზოლში ნაწილაკის საშუალო ზომა 27 ნმ-ია.



ნახ.10 . მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე



ნახ.11. მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიზის ტემპერატურაზე

თერმოსტატირების რეჟიმში შესწავლილია ტემპერატურის გავლენა ნაწილაკის ზომაზე. ელექტროლიზი ჩატარებულია 20, 25, 30, 35 და 45 °C პირობებში. ჩვენს პირობებში (ორგანული გამხსნელი ჰექსანი) ოპტიმალური აღმოჩნდა 45 °C (ნახ.11).

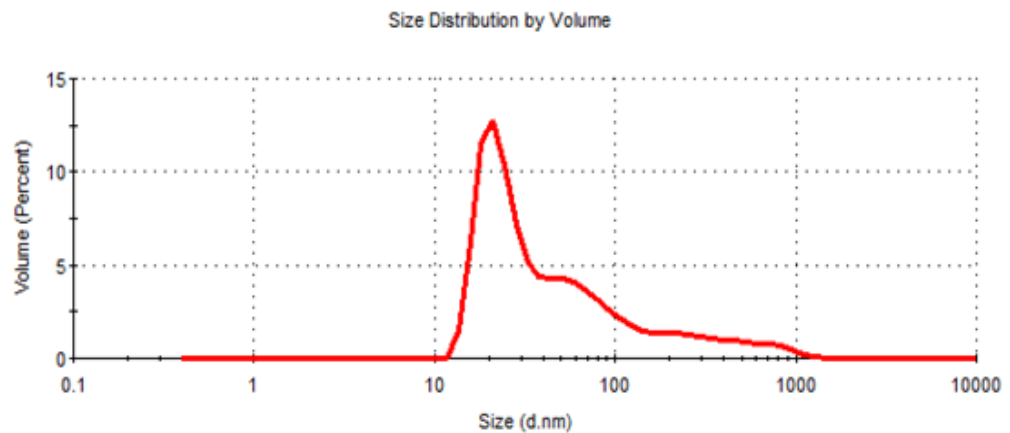
როგორც გრაფიკული მონაცემებიდან (ნახ.9-11) ჩანს მაგნეტიტის ნაწილაკის ზომიდან გამომდინარე (25-30 ნმ) ელექტროლიზის ოპტიმალური პარამეტრები შემდეგია: ელექტროლიზის ტემპერატურა 45°C; ელექტროლიტის კონცენტრაცია 5გ/ლ (Fe^{2+}) ოლეინმჟავას კონცენტრაცია 1.5%; ნანომაგნეტიტის დენით გამოსავალი ზოლში $\eta=15\%$; სრული დენით გამოსავალი $\eta=48\%$.

ელექტროლიზის შემდეგ მიღებული მაგნეტიტი ზედმეტი ოლეინმჟავას მოცილების მიზნით გავრეცხეთ ცხელი გამოხდილი წყლით, ეთანოლით და კვლავ გამოხდილი წყლით, 5სთ-ის განმავლობაში გავაშრეთ 120°C-ზე. მაგნეტიტის შედგენილობისა და იდენტიფიკაციის მიზნით ჩატარდა კვლევა რენტგენოფაზური ანალიზით (XRD), ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით (FT-IR) და ელემენტარული ანალიზით (SEM-EDS).

ოპტიმალურ პირობებში მიღებული 0, 5 გ ნანო მაგნეტიტის შემცველ

ზოლზე კალიუმის პერმანგანატის (0,2 M) ხსნარის (40 მლ) 3 სთ-იანი ნჯღრევის შემდეგ მიღებული ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) ნაწილაკის ზომა განვსაზღვრეთ დინამიკური სხივის გაბნევის მეთოდით.

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 127.6	Peak 1: 41.57	86.7	32.62
Pdl: 0.296	Peak 2: 406.3	13.3	242.8
Intercept: 0.951	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality : Good			



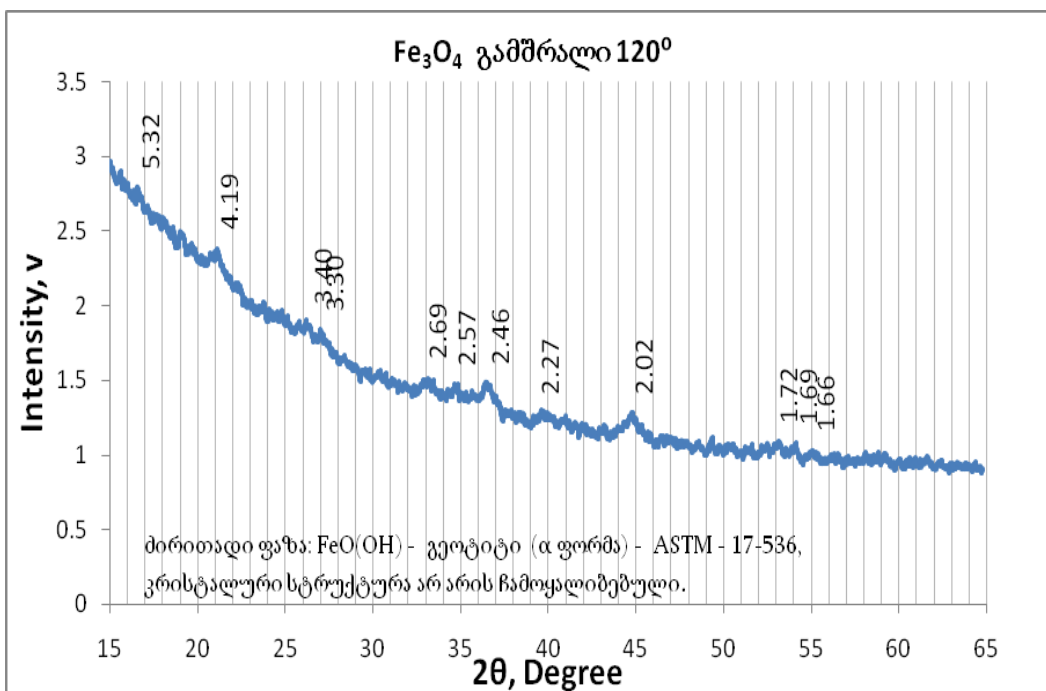
სურათი 30. ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) დახასიათება ლაზერული სხივის დინამიკური გაბნევის მეთოდით

როგორც სურათიდან ჩანს, ნანოკომპოზიტის მარცვლის საშუალო დიამეტრი 41 ნმ-ია, იგი მაგნეტიტის ნაწილაკის ზომას 10 ნმ-ით აღემატება.

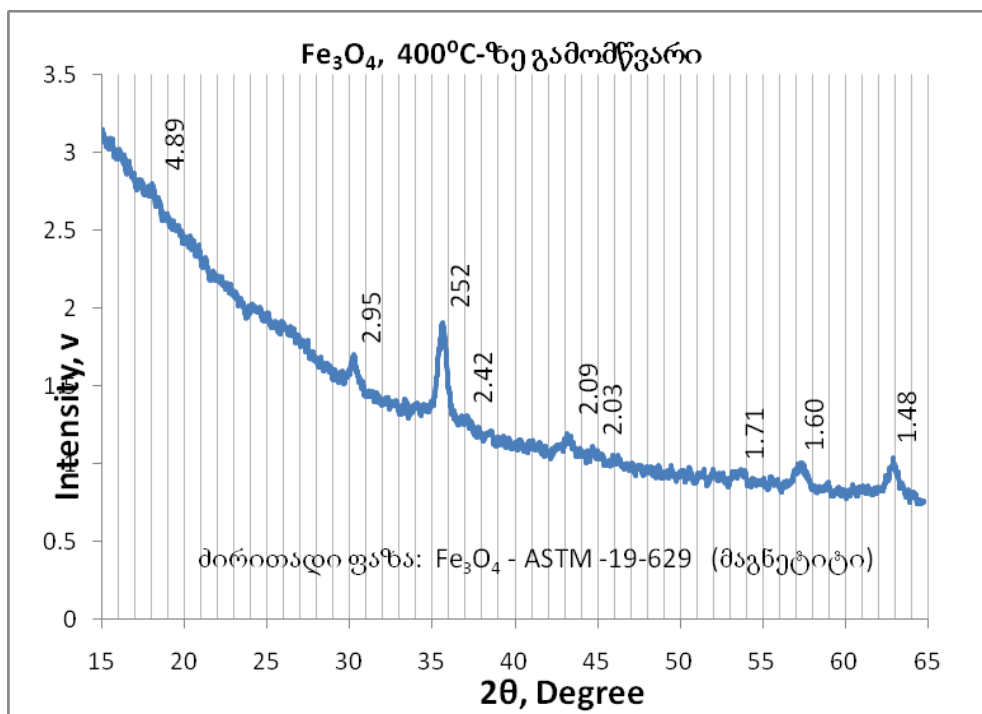
2.3.2. მაგნეტიტის დახასიათება რენტგენოფაზური ანალიზით (XRD)

რენტგენოფაზური ანალიზისთვის ნიმუშები გავრეცხეთ სპირტით და გამოხდილი წყლით (3-ჯერ). რენტგენოფაზური ანალიზით შესწავლილია მაგნეტიტის 120°C-ზე გამშრალი და 400°C- 2სთ-ის განმავლობაში გამომწვარი ნიმუშები.

როგორც რენტგენოფაზური ანალიზიდან ჩანს 120°C-ზე გამშრალ ნიმუშს (სურ.31) აქვს ოლეინმჟავას დამცავი ფენა, რაც ხელს უშლის კრისტალური სტრუქტურის დაფიქსირებას, ხოლო 400°C-ზე გამომწვარი (სურ.32) მაგნეტიტის რენტგენოფაზური ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ძირითადი ფაზა მხოლოდ მაგნეტიტია.



სურათი 31. 120°C-ზე გამშრალი მაგნეტიტის რენტგენოფაზური ანალიზი



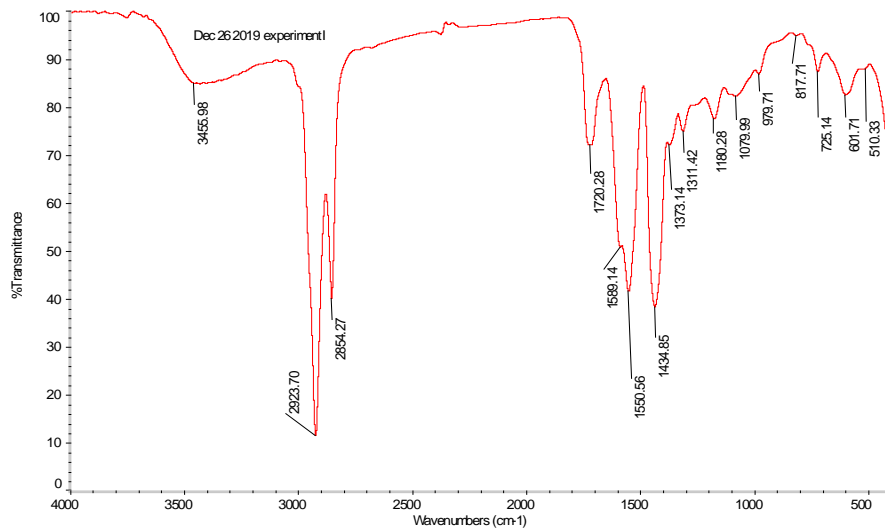
სურათი 32. 400°C-ზე გამომწვარი მაგნეტიტის რენტგენოფაზური ანალიზი

2.3.3.

მაგნეტიტის და ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) დახასიათება ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით (FT-IR)

შესწავლილია ელექტროქიმიურად მიღებული მაგნეტიტის (Fe₃O₄) და ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) ფურიე ინფრაწითელი სპექტრები. ნიმუშების გამოკვლევა ჩატარდა ინფრაწითელ სპექტრომეტრზე Thermo Nicolet, Avatar 370, დიაპაზონი: 400 – 4000 სმ⁻¹; გაზომვის სიზუსტე: 0,5 სმ⁻¹. სპექტრების გადაღება ხდებოდა ვაზელინის ზეთში. საკვლევი ნიმუშის წვრილ-დისპერსიული ფხვნილი აგატის როდინზე ერევა ვაზელინის ზეთში და დაიტანება KBr-ის ფირფიტაზე.

ცნობილია, რომ უჯერი კარბოქსილის მჟავების კარბოქსილის ჯგუფის C=O ბმის რხევის სიხშირე 1700-1725სმ⁻¹ დიაპაზონში მდებარეობს.

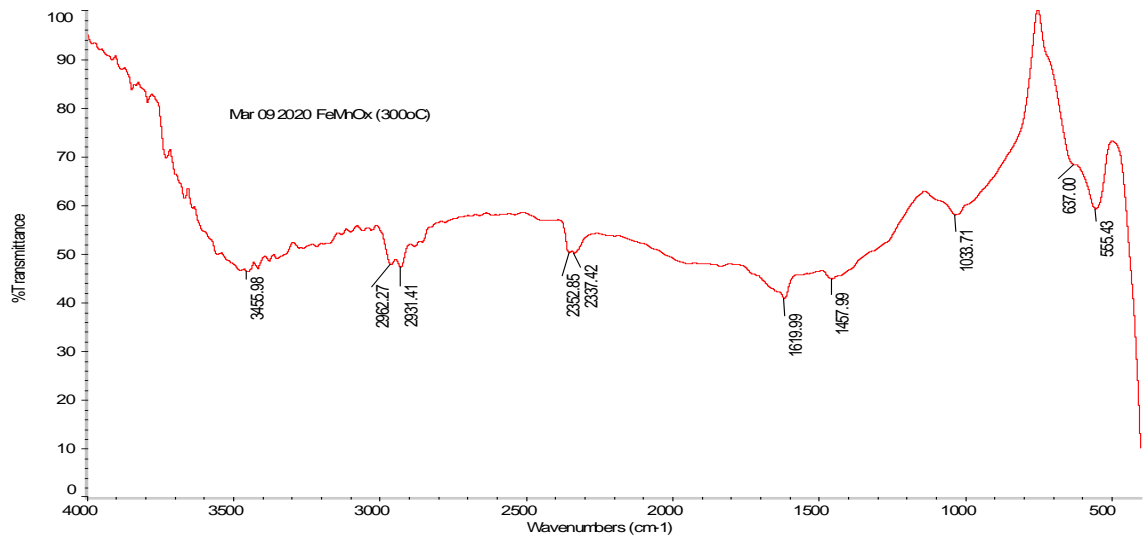


სურათი 33. ჰექსანში დისპერგირებული Fe₃O₄&1.5%OA ფურიე-ინფრაწითელი სპექტრი

არსებობს ოლეინმჟავას COOH ჯგუფების ნანონაწილაკის ზედაპირთან ორი სახეობის ურთიერთქმედება და ფორმირდება ოლეინმჟავას მონო შრე. ოლეინმჟავას მაღალი კონცენტრაციის შემთხვევაში FT-IR სპექტრზე ჩნდება 1710-1725 სმ⁻¹ პიკი, რომელიც დამახასიათებელია

თავისუფალი COOH კარბოქსილის ჯგუფისათვის. ოლეინმჟავით მოდიფიცირებული Fe₃O₄ -ის სპექტრში (ოლეინმჟავას მაღალი კონცენტრაცია) ჩანს C=O ბმის რხევისთვის დამახასიათებელი პიკი 1720 სმ⁻¹, რაც ბიშრიან მოდელს შეესაბამება. ორი პიკი 1589 და 1550 სმ⁻¹, კარბოქსილის (COO-) ჯგუფის ასიმეტრიულ და სიმეტრიულ რხევებს შეესაბამება. პიკები 2923 სმ⁻¹ და 2854 სმ⁻¹, CH₂ ჯგუფების ასიმეტრიულ და სიმეტრიულ რხევებს, ხოლო 601 სმ⁻¹ და 510 სმ⁻¹ Fe-O ბმას შეესაბამება [88-90].

ახლადწარმოქმნილი 1079.99 სმ⁻¹ რხევა Fe₃O₄ -ის ოლეინმჟავას CO ჯგუფთან ქემოსორბციაზე მეტყველებს [91-93].



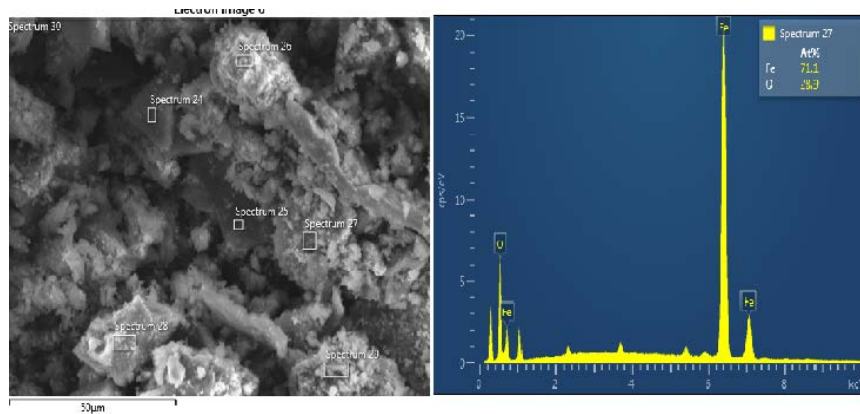
სურათი 34. ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) ფურიე-ინფრაწითელი სპექტრი

FeMnOx-ის სინთეზისთვისაც გამოყენებულია უჯერი ორგანული მჟავების, კალიუმის პერმანგანატით ძლიერი ჟანგვის უნარი (თავი 2.2). ნარჩენი ოლეინმჟავა და ჟანგვისას წარმოქმნილი ნაჯერი ორგანული მჟავები იცავს FeMnOx -სს გამსხვილებისაგან.

ოლეინმჟავასთვის დამახასიათებელი პიკები მკვეთრად შემცირებულია. ჩანს C=O ბმის რხევისთვის დამახასიათებელი მცირე ზომის პიკი 1619 სმ⁻¹, პიკი 1457 სმ⁻¹, კარბოქსილის C-O ჯგუფის რხევას შეესაბამება. პიკები 2962 სმ⁻¹ და 2831 სმ⁻¹ CH₂ ჯგუფების ასიმეტრიულ და სიმეტრიულ რხევებს, ხოლო 555 სმ⁻¹ Fe-Mn-O ბმას შეესაბამება [94].

2.3.4. მაგნეტიტის და ნანოკომპოზიტის (Fe@MnOx) დახასიათება სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით (SEM) და ელემენტარული ანალიზით (EDS)

მაგნიტური ნანონაწილაკები გარეცხვისა და 400°C-ზე გამოწვის შემდეგ გაანალიზებულია სკანირებადი მიკროსკოპითა და ელემენტარული ანალიზით (SEM – EDS).

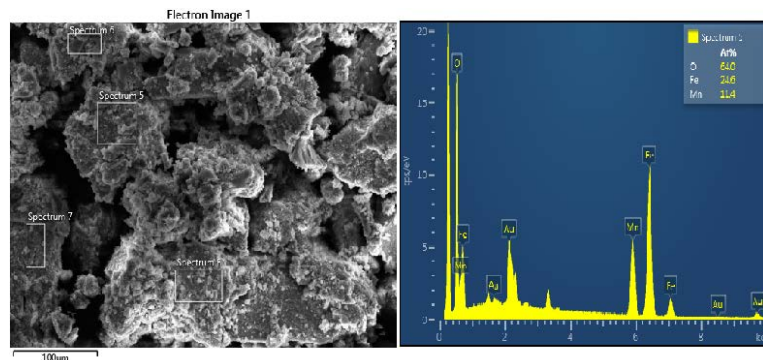


ა)

ბ)

სურათი 35. მაგნეტიტის დახასიათება სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით ა) SEM -სურათი; ბ) ელემენტარული ანალიზი

როგორც ელემენტური ანალიზიდან ჩანს რკინის მაგნიტური ნანონაწილაკები შემადგენლობით შეესაბამება მაგნეტიტს (Fe₃O₄). მაგნეტიტში ფორმულიდან გამომდინარე რკინის შემცველობა შეადგენს 71.79%-ს, ხოლო მიღებულ ნიმუშში რკინის შემცველობა 71.1%-ია.



ა)

ბ)

სურათი 36. ნანოკომპოზიტის (FeMnOx) დახასიათება სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით ა) SEM -სურათი; ბ) ელემენტარული

სკანირებადი მიკროსკოპისთვის ნიმუში მრავალჯერ გავრეცხეთ და გამო-
ვწვით, ამიტომ მიღებულ ფხვნილში ფიქსირდება რკინა (Fe-24,6%), მანგა-
ნუმი (Mn- 11,4%) და ჟანგბადი (O-64%).

2.4. ფიჭური სტრუქტურის კორდიერიტის სარჩულის მომზადება

კორდიერიტის ქიმიური ფორმულაა:- $Mg_2Al_6Si_5O_{18}$, მაგნიუმი, სილიციუმი და ალუმინი(მას%) - MgO – 13,7; FeO – 1,3; Al_2O_3 –34,9, SiO_2 – 50,1. ტემპერატურული მდგრადობა $1465^{\circ}C$, ხვედრითი ზედაპირი $0,7m^2/გ$. კომერციული მონოლითის უჯრედების სიმკვრივე 400 cpsi(უჯრედების რაოდენობა კვადრატულ დიუმზე - $ინჩ^2(1ინჩ^2=0,155სმ^2)$).

კორდიერიტის ფიჭური სტრუქტურის სარჩული მცირე ხვედრითი ზედაპირის გამო, აუცილებლად უნდა დაიფაროს ფოროვანი (დიდი ხვე-
დრითი ზედაპირი) γAl_2O_3 -ით, რათა კორდიერიტში ჩაიტვირთოს ჰიბრი-
დული ნანოკომპოზიტის საკმარისი რაოდენობა [51-55].

γAl_2O_3 -(PURALOX CATALOX) თეთრი ფერის ჰაეროვანი ფხვნილია, ხვედრითი ზედაპირის ფართობი $230m^2/გ$, გამოირჩევა მაღალი სისუფთა-
ვით, ინერტულობით და თერმომდგრადობით, იგი ფოროვანია და ხასი-
ათდება მაღალი კატალიზური აქტივობით. საფილტრე მასალის მისაღებად ყველაზე მნიშვნელოვანია, მონოლითური კერამიკის დაფარვა ფოროვანი ალუმინის ოქსიდით. იგი გამოიყენება როგორც სარჩული კატალიზურად აქტიური კომპოზიტით გასაჟღენტად, რომელსაც ექნება კარგი ადგეზია მონოლითთან, იქნება ერთგვაროვანი და მდგრადი მექანიკური ზემოქმე-
დებისა და მაღალი ტემპერატურის მიმართ. მიკროარხების კატალიზური მასით დასაფარავად ძირითადად გამოიყენება დანაფარის მიღების ე.წ. ჩა-
მორეცხვის მეთოდი-Washcoating [54,55].

2.4.1.

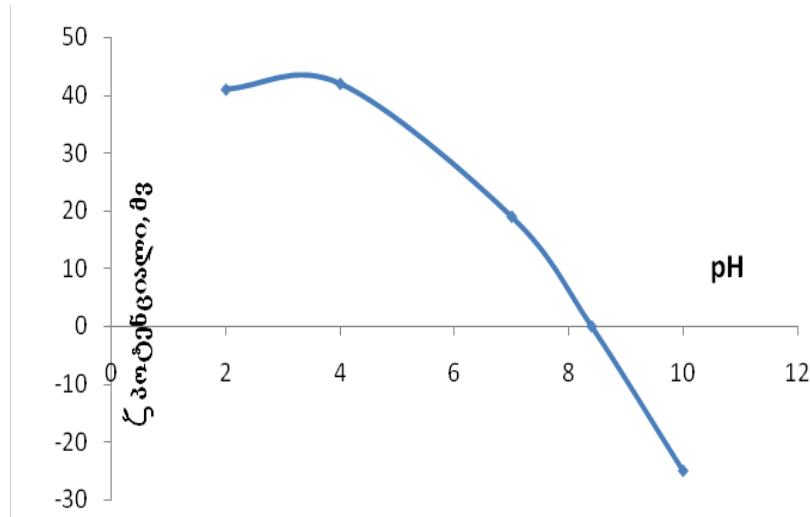
პირველადი ფენის-უოშკოტის სუსპენზიის მოზადება

პირველადი დიდი ხვედრითი ზედაპირის მქონე ფოროვანი ფენის - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის (უოშკოტი) მისაღებად, თავდაპირველად მოზადდება სუსპენზია. დისტილირებულ წყალს და აზოტმჟავას (HNO_3) შემკვრელად ემატება პოლივინილის სპირტი (PVA) 2%, რომელიც მუდმივი მორევის პირობებში იხსნება 85 გრადუსზე, საბოლოოდ მას ემატება გლიცერინი / $\text{H}_2\text{O}=1,9$ და $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ისა (10 მას.% γ -Alumina PURALOX SCFa-140, Sasol UK) და (AlOOH 10 მას. % Pural SB) ბოემიტის ფხვნილი, ერთგვაროვანი სუსპენზიის მისაღებად ხსნარის მორევა ხდებოდა 24 სთ-ის განმავლობაში. პროცესი ხორციელდებოდა მჟავიანობის კონტრლით pH მეტრის მეშვეობით.

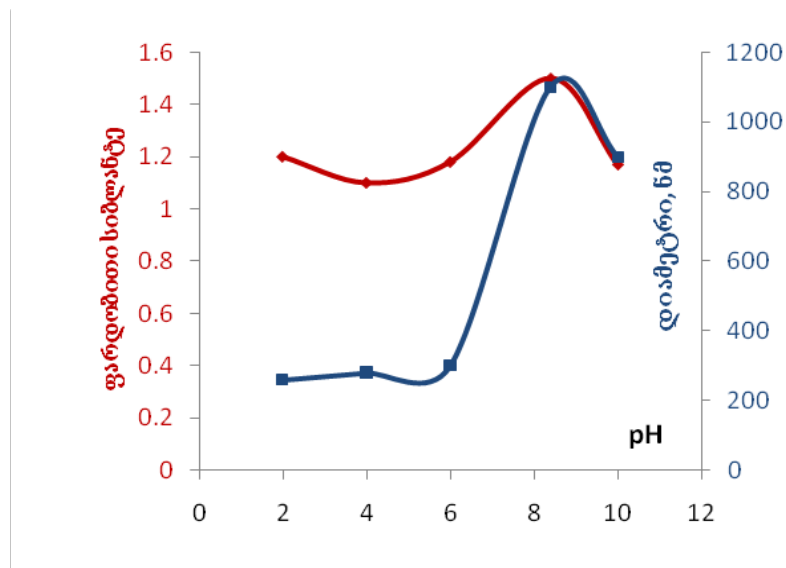
კოლოიდური ზოლი შედგება ორი ნაწილისაგან: მიცელა – (კოლოიდური ნაწილაკი, რომელიც გარემოცულია ორმაგი ელექტრული შრით) და მიცელათშორისი სითხე (ელექტროლიტი, არაელექტროლიტი, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები) - დისპერსიული გარემო, რომელიც ხელს უშლის მიცელების შეწყობას. მიცელის კოლოიდური ნაწილაკის ზედაპირზე წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრული შრე, რომელიც შედგება ადსორბციული და დიფუზიური შრისაგან. მყარი ზედაპირის მიმართ სითხის მოძრაობისას ორმაგი შრის ადსორბციული და დიფუზიური ნაწილების საზღვარზე, წარმოიშვება პოტენციალთა სხვაობა - კინეტიკური პოტენციალი, ანუ ძეტა პოტენციალი.

ელექტროკინეტიკური პოტენციალი დამოკიდებულია ორმაგი შრის დიფუზიური ნაწილის სისქეზე. რაც მეტია დიფუზიური შრის სისქე, მით მეტია ელექტროსტატიკური პოტენციალი, მით მეტია კოლოიდურ ნაწილაკებს შორის ელექტროსტატიკური განზიდვის ძალა, და მით მეტია კოლოიდური სისტემის მდგრადობა. იონების დიფუზიური შრიდან ადსორბციულ შრეში გადასვლისას, დიფუზიური შრის სისქე მცირდება, ელექტროკინეტიკური პოტენციალი მცირდება და ხსნარი კარგავს მდგრადობას. ზოგიერთ შემთხვევაში პოტენციალი ხდება ნულის

ტოლი(დიფუზური შრე ქრება), კოლოიდური სისტემა იმყოფება იზოელექტრულ მდგომარეობაში, ამ დროს კოლოიდური ნაწილაკები ეწებება და ქმნის მსხვილ აგრეგატებს, ანუ სისტემა ხდება არამდგრადი. ძეტა პოტენციალის მნიშვნელობა დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე.



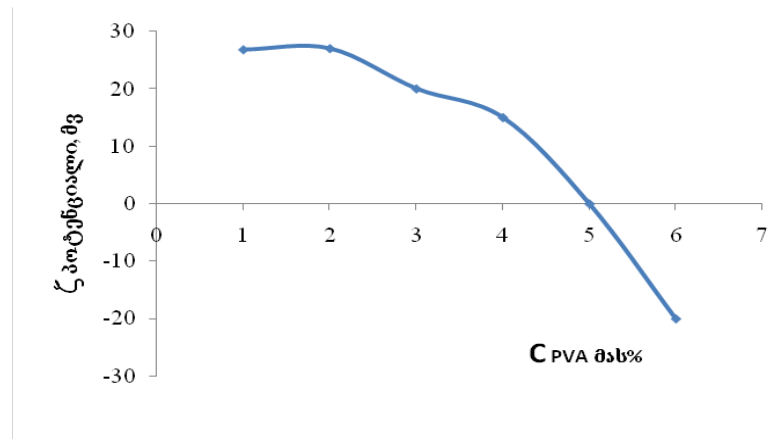
ნახ.12. სუსპენზიის ძეტა პოტენციალის დამოკიდებულება მჟავიანობაზე



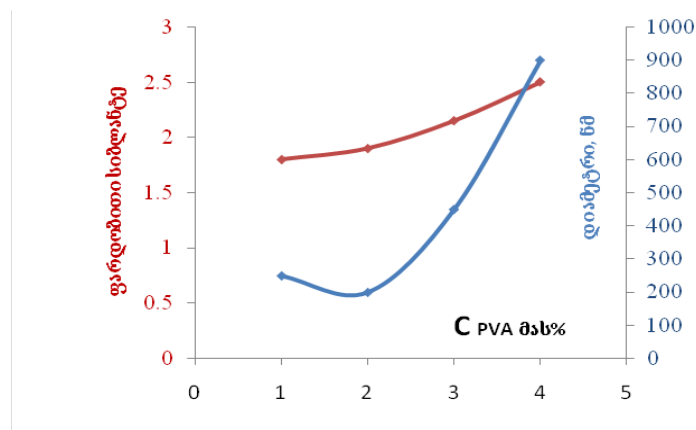
ნახ.13. სუსპენზიის ფარდობითი სიბლანტისა და ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება მჟავიანობაზე

როგორც კვლევებმა გვიჩვენა სუსპენზია მაქსიმალურად მდგრადია pH=4, რადგან ძეტა პოტენციალის მნიშვნელობა ამ შემთხვევაში მაქსიმალურია და უდრის 42მვ-ს. pH=8,4 ძეტა პოტენციალი ნულის ტოლია, სისტემა იმყოფება იზოელექტრულ მდგომარეობაში და სისტემა ხდება არამდგრადი. ამავე მჟავიანობაზე pH=4 დინამიური სხივის

მეთოდით(DLS Malvern) განსაზღვრული ნაწილაკის ზომაც მინიმალურია (200ნმ) და ფარდობითი სიბლანტეც (1,05).



ნახ. 14. სუსპენზიის ძეტა პოტენციალის დამოკიდებულება შემკვრელის კონცენტრაციაზე



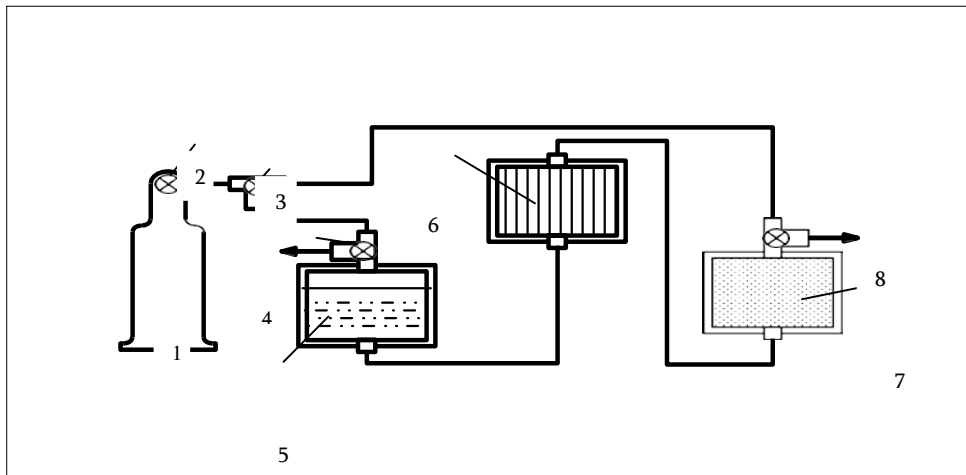
ნახ.15. სუსპენზიის ფარდობითი სიბლანტისა და ნაწილაკის საშუალო დიამეტრის დამოკიდებულება შემკვრელის (PVA -სპოლივინილის სპირტი) კონცენტრაციაზე

განვსაზღვრეთ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის საშუალო დიამეტრის, ძეტა პოტენციალისა და ფარდობითი სიბლანტის დამოკიდებულება pH-ზე. როგორც ნახაზიდან (ნახ.) ჩანს pH=4-5მდე ძეტა პოტენციალი მაღალია და ფარდობითი სიბლანტე დაბალია. PVA-ს 2 მას% შემცველობისას ფარდობითი სიბლანტე მინიმალურია (1,9); ძეტაპოტენციალიმაქსიმალურია (27მვ); $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის საშუალო დიამეტრი მინიმალურია (200ნმ).

2.4.2. ფიჭური სტრუქტურის სარჩულის დაფარვა უოშკოტით- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

ფიჭური სტრუქტურის კორდიერიტი (შემადგენლობა-მაგნიუმი, სილიციუმი და ალუმინი-მოლური თანაფარდობა 2 : 5 : 2. მცირე ხვედრითი ზედაპირით ხასიათდება ($0,7\text{მ}^2/\text{გ}$). კომერციული მონოლითის უჯრედების სიმკვრივე 400 cpsi (უჯრედების რაოდენობა კვადრატულ დიუმზე - $1\text{ინჩ}^2(0,155\text{სმ}^2)$). ხვედრითი ზედაპირის გაზრდის მიზნით იგი იფარება $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის ან AlOOH (გამოწვის შემდეგ მიიღება $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)-ის ფენით [51-55].

კორდიერიტის უოშკოდით დასაფარად და ნანოკომპოზიტით გასაჟღენტად შევიმუშავეთ ტექნოლოგიური სქემა. თანაბარი დანაფარის (უოშკოტი და ნანოკომპოზიტი) მისაღებად გამოვიყენეთ სითხის ცირკულაციით გაჟღენტვის სტენდი (ნახ.16).



ნახ. 16. კორდიერიტზე პირველადი ფენის -უოშკოტი და კატალიზატორით გაჟღენტვის სტენდი: 1-შეკუმშული აზოტი, 2-რედუქტორი, 3-ადამრთველი, 4,8-ვენტილი, 5,7-სუსპენზიის შემკრები ჭურჭელი, 6-ჭურჭელი კორდიერიტისთვის.

როგორც ნახაზიდან ჩანს სტენდზე წნევის ქვეშ ხსნარის მიწოდება შესაძლებელია ორივე მიმართულებით (ქვევიდან ზევით და ზევიდან ქვევით). როცა გახსნილია ვენტილი (4) სუსპენზია (უოშკოტის ან ჰიბრიდული კატალიზატორის) შეკუმშული აზოტის მეშვეობით, სუსპენზიის შემკრები ჭურჭლიდან (5), ქვემოდან მიეწოდება კორდიერიტს (6) და

გადაედინება სუსპენზიის შემკრები ჭურჭელში (7), ნარჩენი აირი გაედინება ვენტილიდან (8). თუ გახსნილია ვენტილი (8) და დაკეტილია ვენტილი (4) კორდიერიტის გაჟღენთვა ხდება ზევიდან ქვევით. სითხის გადინების სიჩქარე შეიძლება შეიცვალოს 100მლ/წთ-დან 800მლ/წთ/მდე. დანადგარი იძლევა შესაძლებლობას კორდიერიტის ამოღების გარეშე მოხდეს პირველადი გაშრობა. შრობის დროს აზოტი გაივლის კლაკნილას, რომელიც ჩართულია თერმოსტატში და აშრობს კორდიერიტზე დაფენილ უოშკოტის ან კატალიზატორის ფენას.



სურათი 37. კორდიერიტზე პირველადი ფენით (უოშკოტი) და კატალიზატორით გაჟღენთვის სტენდის სურათი

პირველადი ფენისა და ნანოკომპოზიციური მასალის დაფენა განხორციელდა I-IV ოპერაციით:

I -კორდიერიტის განცხიმვა

განცხიმვა ხდებოდა 20 წუთის განმავლობაში ულტრაბგერით აბაზანაში (სიმძლავრე 100 ვტ, სიხშირე 50 ჰც), ხსნარში (5: 1: 1:1 დეიონიზირებული წყალი: H_2O_2 : H_3PO_4 : CH_3CO_2H -1,562 ლ H_2O + 0,312ლ H_2O_2 + 0,312ლ H_3PO_4 +0,312ლ CH_3CO_2H), რომლის მოცულობა შეადგენდა 2,5ლ.

განცხიმვის შემდეგ კორდიერიტი ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით მჟავის განეიტრალებამდე. შრებოდა ლუმელში 150°C-ზე 5სთ-ის განმავლობაში და გაშრობის შემდეგ ფიქსირდებოდა წონა გაჟღენთვამდე.

II-სუსპენზიის მომზადება

სუსპენზიის მოსამზადებლად დისტილირებული წყალს ემატებოდა 22 % მყარი მასა. დამზადდა უოშკოტი შემკვრელის გარეშე 20 მას% ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ Scfa, 10მას% და ბოემიტი 10მას% (AlOOH Pural SB)) და უოშკოტი შემკვრელით 20მას% ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ Scfa, 10 მას% და ბოემიტი 10 მას% (AlOOH Pural SB)), რომელსაც დამატებული აქვს 2 მას% PVA. სუსპენზია მზადდებოდა 24 საათის განმავლობაში, მუდმივი მორევის პირობებში.

III-კორდიერიტის დაფარვა პირველადი ფენით(უოშკოტი)

გამომშრალი კორდიერიტის სარჩულის აწონვის შემდეგ ხდებოდა გაჟღენთვა ცირკულაციით გამზადებულ სუსპენზიაში. ამოღებისას ზედმეტი სუსპენზიის გამოიდევენებოდა თბილი აზოტის შებერვით (3წთ). შრებოდა ლუმელში 110°C-ზე და შემდეგ ხდებოდა გაჟღენთვის პროცედურის გამეორება. სამჯერადი გაჟღენთვისა და გაშრობის შემდეგ გამოიწვებოდა ლუმელში 4სთ-ით 650°C-ზე. აწონვის შედეგად ფიქსირდებოდა მასის ნამატი. სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით (SEM) შესწავლილია პირველადი ფენის (უოშკოტი) სტრუქტურა და კორდიერიტის ზედაპირზე განაწილების ხარისხი.

IV-უოშკოტით დაფარული კორდიერიტის გაჟღენთვა ზოლით

გამომწვარი კორდიერიტი (უოშკოდით) აწონვის შემდეგ ცირკულაციით იჟღინთებოდა ნანოკომპოზიტის ზოლით. ხსნარის ცირკულაციისათვის გამოიყენებოდა აზოტის მიწოდება წნევით. გაჟღენთილი კორდიერიტი შრებოდა თბილი აზოტის შებერვით, რომელიც დამატებით შრებოდა კარადაში 110°C-ზე 1სთ. ექსიკატორში გაგრილებისა და აწონვის შემდეგ პროცედურა მეორდებოდა 3-ჯერ. საბოლოოდ ზოლით გაჟღენთილი კორდიერიტის ლუმელში 450°C-ზე 3სთ-იანი გამოწვისა და

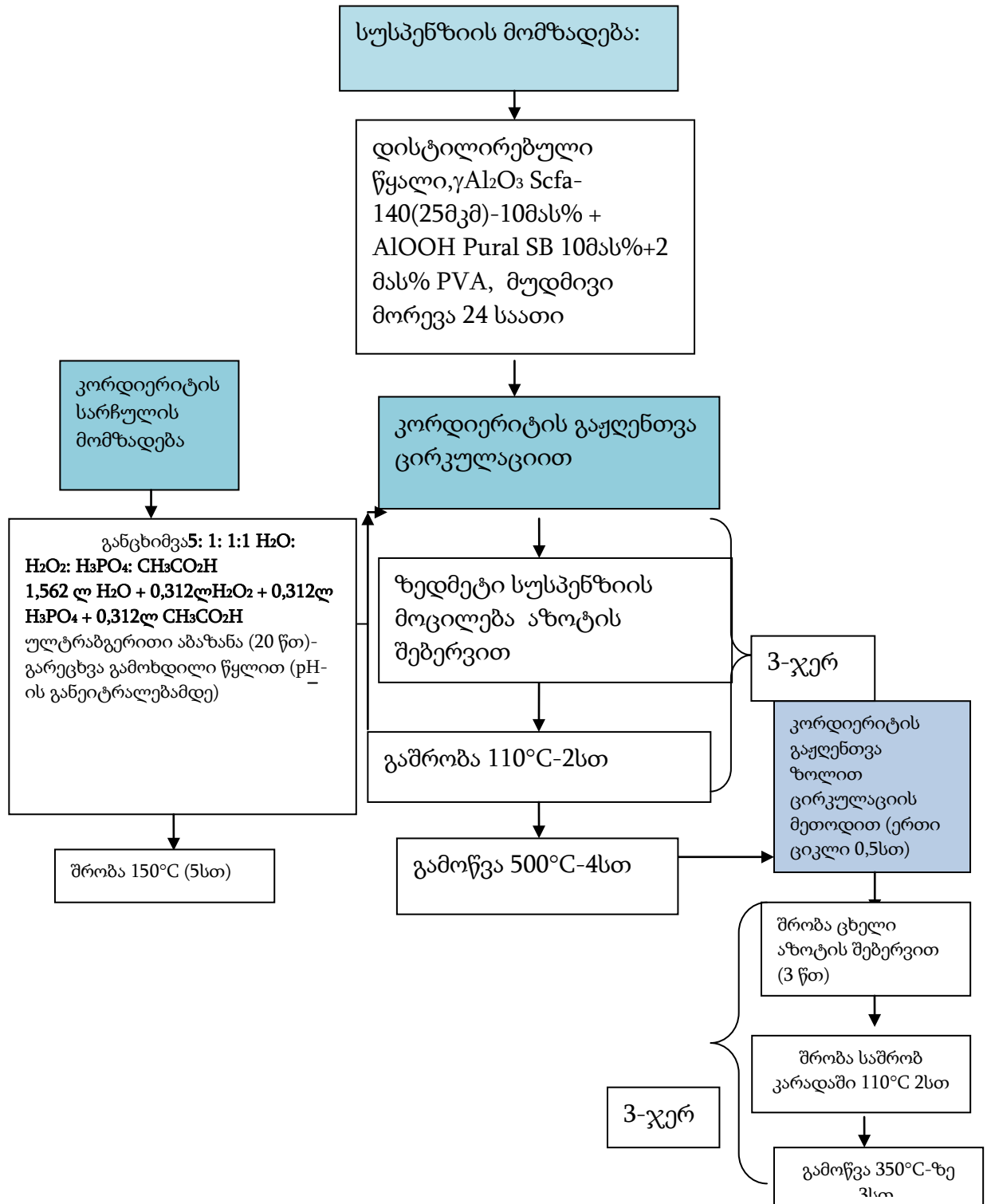
ექსიკატორში გაგრილების შემდეგ ფიქსირდებოდა ჩატვირთული აქტიური მასა.

უომკოტით კორდიერიტის დაფარვა რაოდენობრივად დახასიათებულია ჩატვირთული მასის (წონათა სხვაობა დაფენამდე და დაფენის შემდეგ) მიხედვით, ხოლო ხარისხობრივად (რამდენად თანაბარია დანაფარი) სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის მეშვეობით.

ცხრილი 2. ალუმინის ჟანგის და ბოემიტის დახასიათება

დასახელება		შედგენილობა	ნაწილაკის ზომა (d50), მკმ	თავისუფალი მოცულობითი სიმკვრივე, გ/ლ	შეფუთული მოცულობითი სიმკვრივე, გ/ლ	ხვედრითი ზედაპირის ფართობი(BET), მ ² /გ	ფორის მოცულობა, მლ/გ	ფორის ზომა, ნმ
Pural SB	Puralox SCFa 140	მალა სისუფთავის ალუმინი, ბოემიტი	მაღალი სისუფთავის გამომწვარი ალუმინი	500-800	800-1000	90-210	0,35-5	4-10
Al ₂ O ₃ -74%	Al ₂ O ₃ -98%	ალუმინი	Al ₂ O ₃ -98%					
NazO-0,002%	NazO-0,002%		NazO-0,002%					
45	25							
650-850								
800-1100								
250								
0,50								
კრისტალის ზომა, 56მ								

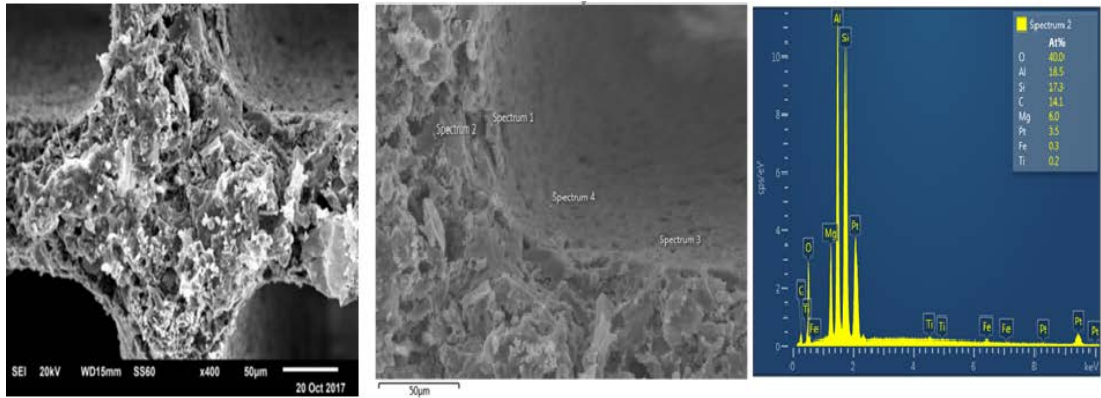
სუსპენზიის სიბლანტიდან გამომდინარე შევარჩიეთ γ Al₂O₃-ისა (10მას%) და ბოემიტის (10 მას%) თანაფარდობა.



ნახ.17. კორდიერიტის სარჩულის უოშკოტით და ნანოკომპოზიტით დაფარვის ტექნოლოგიური სქემა.

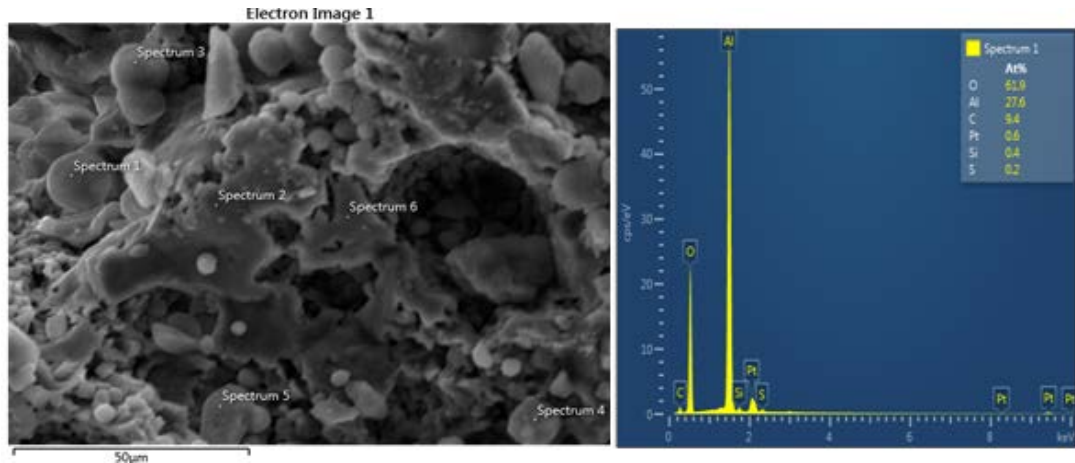
2.4.3. პირველადი ფენის დახასიათება სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპით (SEM) და ელემენტარული ანალიზით (EDS)

სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის საშუალებით გადავიღეთ როგორც ცარიელი სარჩელის, ისე პირველადი შრის სურათები.



ა) ბ) გ)

სურათი 38. კორდიერიტი უოშკოტის გარეშე:
 ა) და ბ) სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი; გ) ელემენტარული ანალიზი

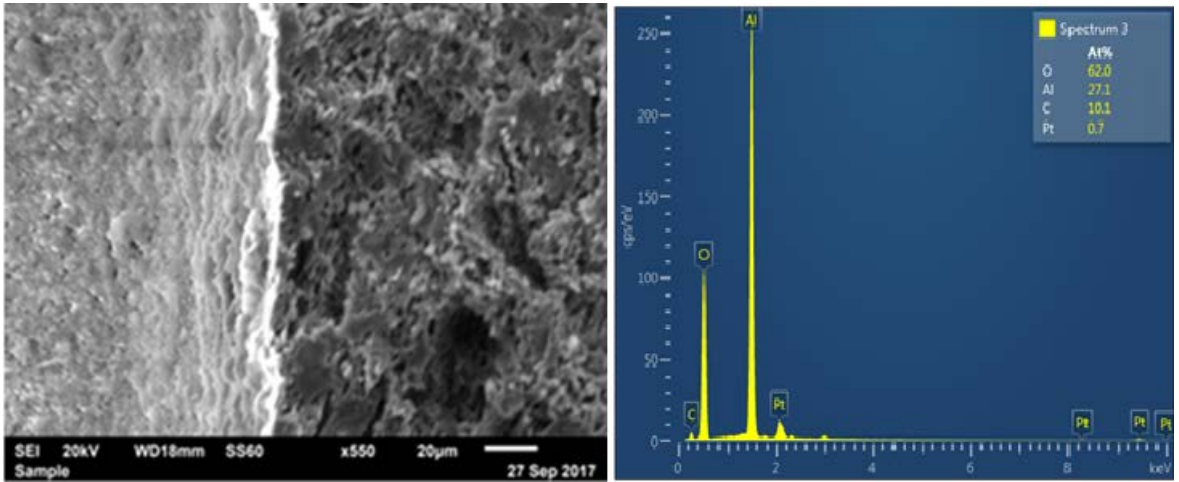


ა) ბ)

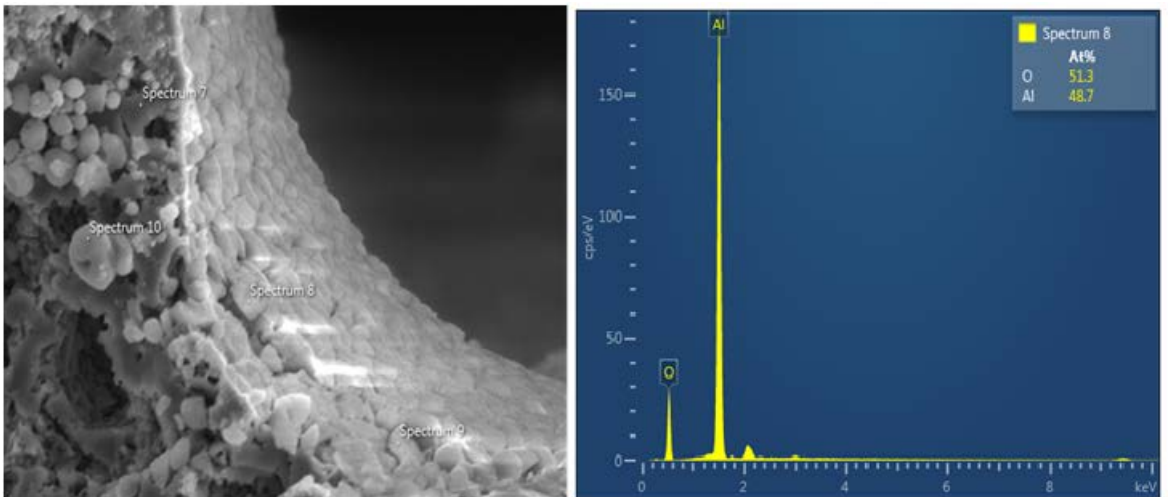
სურათი 39. უოშკოტი შემკვრელის გარეშე:
 ა) სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის სურათი; ბ) ელემენტარული ანალიზი

როგორც მიკროსკოპის სურათებიდან ჩანს შემკვრელის და ბოემიტის დამატებით მიღებული უოშკოტის დანაფარი გაცილებით თანაბარია (სურ.41), უოშკოტი შემკვრელის გარეშე (სურ.40) იძლევა 15-50 მკმ დანა-

ფარს, ხოლო მასა 77 მგ/გ; შემკვრელით (PVP) მიღებული დანაფარის სისქე 15-20 მკმ, ხოლო მასა 120მგ/გ.



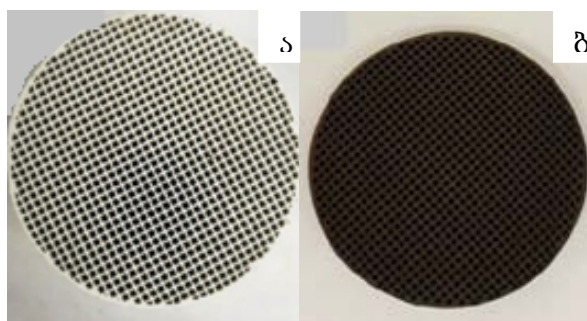
სურათი 40. უოშკოტი შემკვრელით:
 ა) SEM სურათი;
 ბ) ელემენტარული ანალიზი



სურათი 41. შემკვრელის და ბოემიტის (AlOOH) დამატებით მიღებული უოშკოტი:
 ა) SEM სურათი; ბ) ელემენტარული ანალიზი

ყველაზე უკეთესი, როგორც დანაფარის ხარისხით, ასევე რაოდენობრივი ჩატვირთვით ბოემიტის დამატებით მიღებული დანაფარია; ფენის სისქე 18-22 მკმ, ხოლო მასა 228 მგ/გ.

Ag/MnOx-ით დაიფარა ბოემიტის შემცველ კორდიერიტზე. კორდიერიტზე დაფენილი პირველადი ფენა შეადგენდა 30გ, ხოლო კორდიერიტზე ჩატვირთული ნანოკომპოზიტის რაოდენობა პირველად ფენასთან მიმართებაში 86 მგ/გ.



სურათი 42. კორდიერიტის ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტით:
 ა) დაუფარავი და ბ) დაფარული ნიმუშები.

კორდიერიტზე დაფენილი უოშკოტის მასა იანგარიშება ფორმულით:

$$\text{ჩატვირთვა} = \frac{m_{\text{დაფ.}} - m_0}{m_0}$$

სადაც $m_{\text{დაფ}}$ და m_0 არის დაფარული და დაუფარავი ნიმუშების მასა.

კორდიერიტზე დაფენილი პირველადი ფენის მდგრადობის შესამოწმებლად ადგეზიის ტესტი ჩავატარეთ ულტრაბგერით აბაზანაში (50 ჰც), სადაც კორდიერტი 40°C-ზე 1სთ-ის განმავლობაში განიცდიდა ვიბრაციას. ნაანგარიშები იყო წონის კლება:

$$\text{უოშკოტის კლება\%} = \frac{m_{\text{საწ}} - m_{\text{საბ}}}{m_{\text{საწ}}} \times 100$$

წონის ჯამური კლება 0,1%-ია, რაც უოშკოტის მდგრადობაზე მეტყველებს.

2.5. ნანოკომპოზიტების დახასიათება თერმოგრაფიკული

თერმული ანალიზის მეთოდებში ტემპერატურული რეჟიმის განხორციელებისას ფიზიკური და ქიმიური თვისებების ცვლილება რეგისტრირდება, როგორც ტემპერატურისა და დროის ფუნქცია. ტემპერატურული პროგრამა გულისხმობს გაცხელებას და გაცივებას მუდმივი სიჩქარით, მუდმივ ტემპერატურაზე გაჩერებას ან ამ რეჟიმების კომბინაციას. თერმული ანალიზის მეთოდები გულისხმობს თერმოგრაფიკულ, დიფერენციალურ მასკანირებელ კალორიმეტრიას, სინქრონულ თერმულ ანალიზს (დერივატოგრაფია) და დილატომეტრიას. თერმოგრაფიკული ანალიზი - ანალიზური მეთოდია, რომელშიც

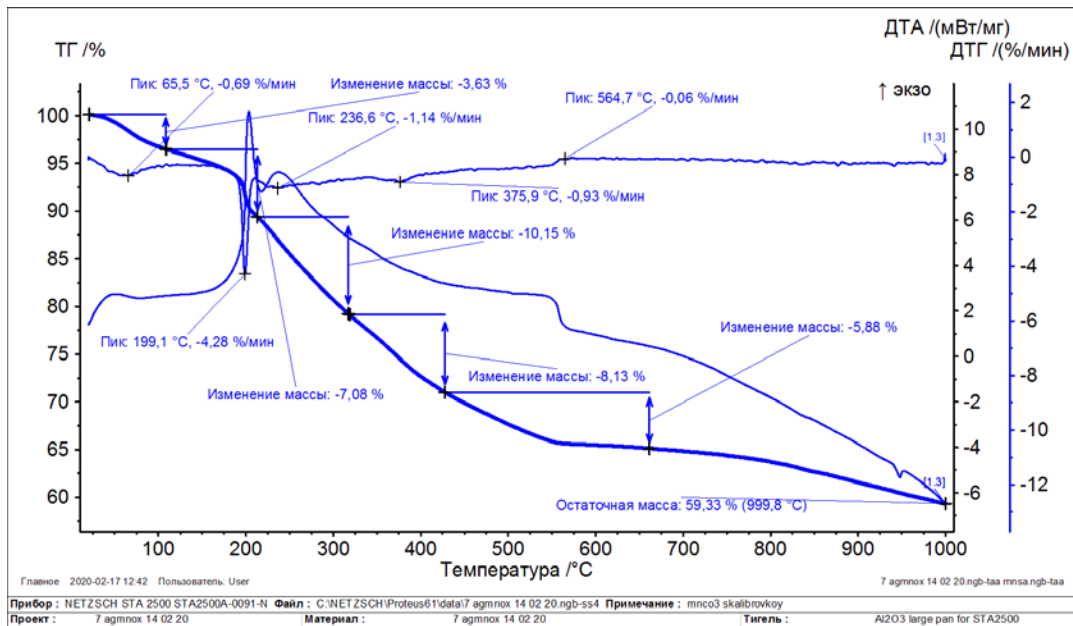
ნიმუშის მასა ფიქსირდება, როგორც ტემპერატურის ან დროის ფუნქცია. ამ დროს ნიმუში ექვემდებარება ტემპერატურულ პროგრამას: ხურდება მუდმივი სიჩქარით, ცივდება გარკვეული დროის განმავლობაში, ან ყოვნადაც მუდმივ ტემპერატურაზე. მასის ცვლილება- m , თანაფარდობის მასა/დამლა ცვლილების სიჩქარე dm/dt .

გაცხელებისას უმეტეს ნივთიერებაში მიმდინარეობს რამდენიმე გარდაქმნა, რომელიც დიფერენციალურ - თერმული ანალიზის (DTA) მრუდზე (შესაბამის ტემპერატურებზე) ნივთიერების დამახასიათებელი თერმული ეფექტებით აისახება. DTA მრუდზე ნიმუშის თერმული ეფექტის ფართობი გარდაქმნის თბური ეფექტის პირდაპირ-პროპორციულია და თბოგამტარობის კოეფიციენტის უკუპროპორციული. თერმოგრამის მიხედვით შესაძლებელია საკვლევი ნიმუშის თვისობრივი მახასიათებლების დადგენა. ნიმუშში ტემპერატურის ცვლილებისას მიმდინარეობს ენტალპიის ცვლილებასთან დაკავშირებული პროცესები, მაგალითად, ლღობა, კრისტალური მესერის გარდაქმნა, აორთქლება, დეჰიდრატაცია, დისოციაცია ან რღვევა, ჟანგვა ან აღდგენა. ასეთი გარდაქმნების დროს, სითბოს შთანთქმის ან გამოყოფის შედეგად, განსხვავდება ტემპერატურა ნიმუშსა და ეტალონს შორის. დიფერენციალური მეთოდის მაღალი მგრძობიანობა იძლევა მცირე მასის ნიმუშების (რამდენიმე მგ-მდე) შესწავლის საშუალებას.

ანალიზისთვის მოვამზადეთ ოთახის ტემპერატურაზე აორთქლებული და 100°C -ზე გამშრალი ნანოკომპოზიტები: Ag@MnOx და Fe@MnOx . ნანოკომპოზიტი- Ag@MnOx მივიღეთ 1% ოლეინმჟავას და 0.1გ ვერცხლის შემცველ 100 მლ ზოლზე 0.2M KMnO_4 (40 მლ)-ის 3სთ-იანი ნჯღრევის შედეგად, ხოლო ნანოკომპოზიტი - Fe@MnOx მივიღეთ 0.1გ მაგნეტიტის შემცველ 100 მლ ზოლზე 0.2M KMnO_4 (40 მლ)-ის 3სთ-იანი ნჯღრევის შედეგად.

პირველადი ფენის (ვოშკოტი) როლის შესაფასებლად ოთახის ტემპერატურაზე აორთქლებული ნანოკომპოზიტები Ag@MnOx და

Fe@MnOx თანაბარი რაოდენობით შევურიეთ წინასწარ მომზადებულ სუსპენზიას (10%მას % γ Al₂O₃ + 10%მასAlOOH) და ვანჯღრიეთ სარეველაზე 24 სთ. 100°C-ზე 5 სთ-იანი შრობის შემდეგ თერმოგრავიმეტრით შევისწავლეთ მათი თერმული მდგრადობა.



სურათი 43. Ag@MnOx-ის თერმოგრავიმეტრული ანალიზი

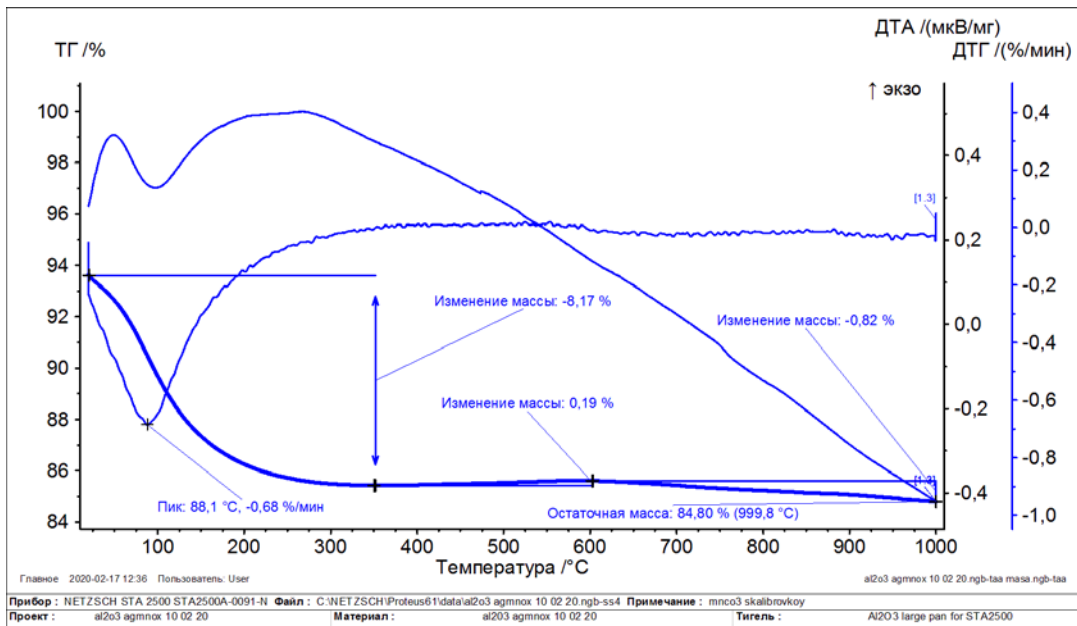
როგორც თერმოგრამიდან ჩანს, თავდაპირველად ხდება ზედაპირზე ადსორბირებული წყლის აორთქლება და 100-120°C-ზე იკარგება საწყისი მასის 3.63%, ყველაზე დიდი მასის დანაკარგი 200-500°C-ზე ფიქსირდება, რაც ოლეინმჟავას ნარჩენების ამოწვას უკავშირდება. 550°C-ის შემდეგ დაფიქსირებული მასის კლება(8.13%)უკავშირდება მანგანუმის აღდგენას და ჟანგბადის გამოყოფას.



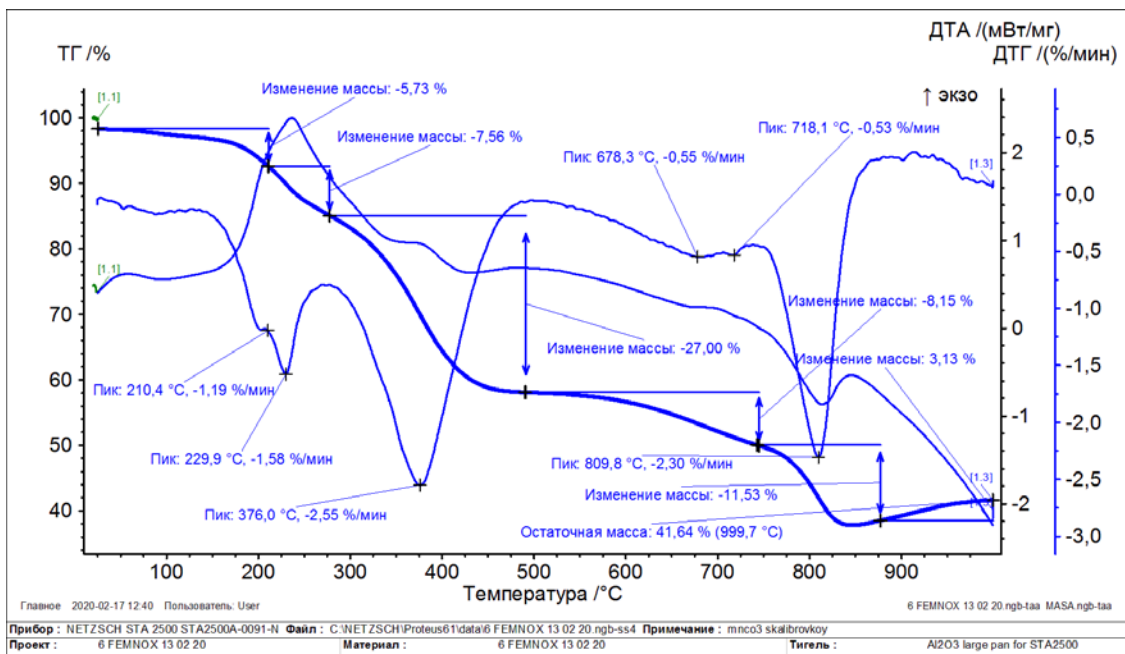
მასის ჯამური კლება თითქმის 40%-ია.

γ Al₂O₃-ის პირველად ფენაში იმპრეგნირების შემდეგ მასის ძირითადი ვარდნა 200°C- მდე ფიქსირდება (8,17%), ტემპერატურის შემდგომი მატება მასაზე საგნობლად აღარ მოქმედებს (0.19%). 700°C- მდე

ტემპერატურამდე მასა უცვლელი რჩება, რაც $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის დადებით გავლენაზე მეტყველებს.

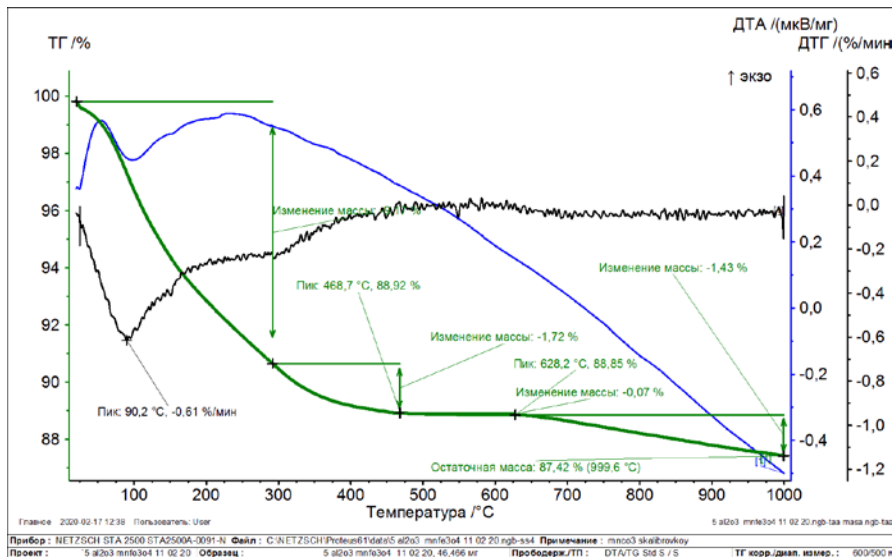


სურათი 44. $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ში იმპრეგნირებული Ag@MnO_x -ის თერმოგრაფიმეტრული ანალიზი



სურათი 45. Fe@MnO_x -ის თერმოგრაფიმეტრული ანალიზი

როგორც თერმოგრამიდან (სურ.45) ჩანს, Fe@MnOx-ის ნანოკომპოზიტში, თავდაპირველად ხდება ზედაპირზე ადსორბირებული წყლის აორთქლება და 100-120°C-ზე იკარგება საწყისი მასის 5,73%. მაგნეტიტის ზოლში ოლეინმჟავას კონცენტრაცია ვერცხლის ზოლთან შედარებით 1,5-ჯერ მეტია, ამიტომ მასის ყველაზე დიდი დანაკარგი 200-450°C-ზე ფიქსირდება, რაც ოლეინმჟავას ნარჩენების ამოწვას უკავშირდება. 500°C-ის შემდეგ დაფიქსირებული მასის კლება უკავშირდება მანგანუმის აღდგენას და ჟანგბადის გამოყოფას. ნიმუშიდან საწყისი მასიდან საბოლოოდ 41,64% რჩება.



სურათი 46. $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ - ში იმპრეგნირებული Fe@MnOx -ის თერმოგრაფიკული ანალიზი

Fe@MnOx-ის $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის პირველად ფენაში იმპრეგნირების შემდეგ მასის ძირითადი ვარდნა 200°C- მდე ფიქსირდება (10,17%), ტემპერატურის შემდგომი მატება მასაზე საგმნობლად აღარ მოქმედებს (0.19%). 400-დან 700°C ტემპერატურამდე მასა უცვლელი რჩება, რაც $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის დადებით გავლენაზე მეტყველებს. სულ ჯამში საწყისი მასიდან იკარგება 12,48%, რაც სარჩულის გარეშე დანაკარგს თითქმის 5-ჯერ ჩამორჩება.

ორივე კომპოზიტური მასალა $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის პირველად ფენაში იმპრეგნირების შემდეგ თერმულად გაცილებით მდგრადი ხდება და დიფერენციალურ მრუდზეც თერმული ეფექტებისთვის დამახასიათებელი ეგზოთერმული და ენდოთერმული პიკები ფაქტიურად აღარ ფიქსირდება.

3. ექსპერიმენტული ნაწილი

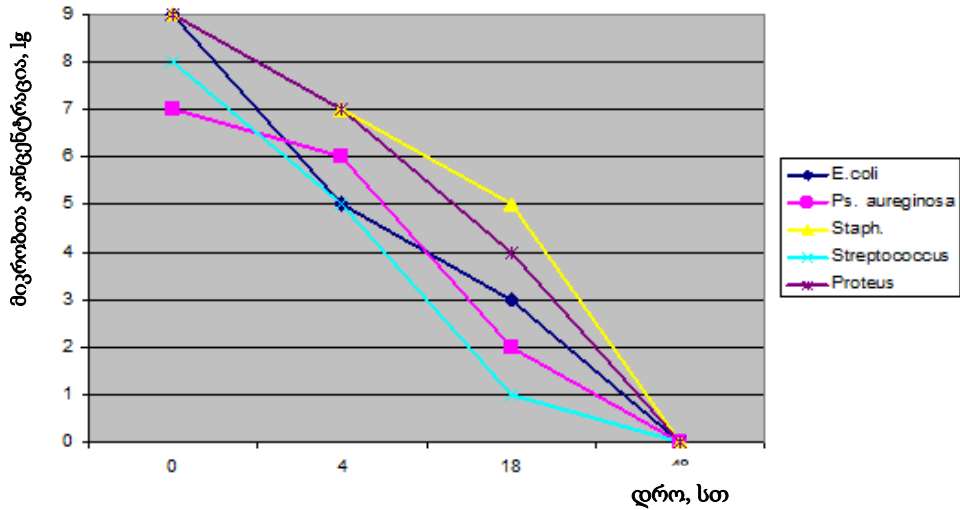
3.1. ბაქტერიებით (*E. coli*) დაბინძურებული მოდელური წყლის გაწმენდა

ახალი ბაქტერიული, ვირუსული, სოკოვანი და სხვა შტამები ხშირ შემთხვევაში რეზისტენტულია ცნობილი ანტიბიოტიკების მიმართ. სხვადასხვა ლითონური ნაწილაკები განსაკუთრებით ნანოვერცხლი ზედაპირზე არსებული ატომების სიმრავლისა და მაღალი რეაქციისუნარიანობის გამო ხშირად გამოიყენება, როგორც ცალკე, ასევე ანტიბიოტიკებთან ერთად [95-99].

ორშრიან აბაზანაში ელექტროსინთეზით მიღებული 10-15 ნმ ზომის ვერცხლის ნაწილაკების მაღალი ბაქტერიციდული აქტივობა გრამდადებითი და გრამუარყოფითი ბაქტერიების მიმართ დადგენილია გელიავას სახელობის ბაქტერიოლოგიისა და ვირუსოლოგიის ინსტიტუტში. კვლევისთვის შეირჩა მიკრობთა ფართოდ გავრცელებული სახეობები, რომლებიც წარმოადგენენ ინფექციური პათოლოგიის გამომწვევს, კერძოდ, *St.aureus*, *streptococcus*, *Ps. Aeruginoza*, *E.Coli*, *Proteus*. მიკრობთა ბიოქიმიური და ფერმენტაციული თვისებების შესწავლის შემდეგ, ირიბი აგარიდან ჩამონარეცხი ($5 \cdot 10^{-9}$) გაითესა პეტრის ფინჯანზე. ნათესის გაშრობის შემდეგ (10-15 წუთი) დაწვეთებულ იქნა ნაწილაკების ემულსია და ფინჯანი განთავსდა თერმოსტატში 37°C-ზე. ნაწილაკების მოქმედება აღირიცხა ყოველ ოთხ საათში ერთხელ. ბაქტერიების საწყისი კონცენტრაცია შეადგენდა 9×10^9 ბაქტერიას 1 მლ-ში. 48 სთ-ის შემდეგ ნანოვერცხლი თანაბრად ამჟღავნებს ბაქტერიციდულ აქტივობას ყველა შტამის მიმართ (ნახ.18).

ნანოვერცხლის ბაქტერიციდული აქტივობა არაერთხელ გამოვიყენეთ ბაქტერიებით (*E. coli*-კოლიინდექსი >1100) დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად. ნანოვერცხლის იმპრეგნაციისთვის ვიყენებდით ულტრაბგერით აბაზანას, ხოლო სარჩულად გამოყენებული გვექონდა-

ტექსტილი, პერლიტი, პიროლუზიტი, ალუმოსილიკატი და სხვა. ფილტრში წყლის გავლის შემდეგ აღარ ფიქსირდებოდა ბაქტერიები, თუმცა გაწმენდილ წყალში ვერცხლის ზრდის ტენდენცია ფიქსირდებოდა.



ნახ.18. ნანოვერცხლის ბაქტერიციდული აქტივობა

ყოველივე ზემოთ აღნიშნულის გათვალისწინებით, დიდი დრო დავუთმეთ ფილტრის სარჩულის სრულყოფას. პირველადი შრით დაფარული კორდიერიტის სარჩულის მეზოფორები ინარჩუნებს ნაწილაკების ზომას, ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის შედგენილობაში არსებული MnOx უზრუნველყოფს ვერცხლის და მაგნეტიტის იონების დამატებით სორბციას, ამიტომ გაწმენდილ ხსნარში არ ფიქსირდება მფილტრავი ნანოკომპოზიტების გამორეცხვა.

კატალიზური აქტივობით და ბაქტერიციდულობით ხასიათდება არამარტო ნანოვერცხლი, ასევე ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტიც- Ag@MnOx. მას იყენებენ ფენილკარბინოლის (ბენზილის სპირტი), ნახშირჟანგისა და ტოლუოლის, სხვადასხვა ნახშირწყალბადების დასაჟანგად [101-105].

შპს ჯანმრთელობის ცენტრის მიერ მოწოდებული ბაქტერიებით (*E. coli*-კოლიინდექსი >1100) დაბინძურებული წყალი თვითდინებით 0,1ლ/სთ გავატარეთ ჩვენს მიერ მომზადებულ ნანოვერცხლით იმპრეგნირებულ კორდიერიტზე. გამწმენდი კოლონის მახასიათებლები შემდეგია:

კორდიერიტზე ჩატვირთული ნანოკომპოზიტი შეადგენს 85 მგ/გ უოშკოტთან მიმართებაში.

$$r=0,045 \text{ მ}, h=0,1\text{მ}; V=\pi r^2 h=3,14 \times 0,045^2 \times 0,1=0,000636\text{მ}^3=0,636 \text{ ლ}$$

ფილტრაციის სიჩქარე:

$$v=0,1\text{ლ/სთ}=0,0017\text{ლ/სთ}$$

$$S= \pi r^2=3,14 \times 0,045^2=0,002025\text{მ}^2$$

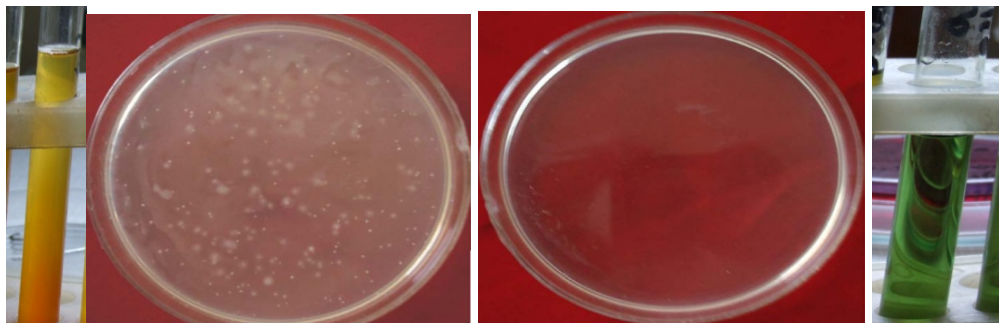
$$I= v/S=0,0017/0,002025=0,839\text{ლ/წთ.მ}^2$$

კონტაქტის საშუალო დრო: $\tau_R=V/ v=0,636/0,1=6,36 \text{ სთ}$



სურათი 47. დაბინძურებული წყლის გაწმენდა ჰიბირდული ნანოკომპოზიტის გამოყენებით

შევარჩიეთ მაქსიმალური კონტაქტის დრო, რათა გვეჩვენა გაწმენდის



სურათი 48. E-coli-ით დაბინძურებული წყალი (E-coli- ინდექსი >1100)

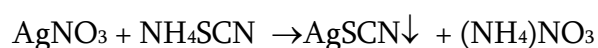
ა) ფილტრაციამდე; ბ)ფილტრაციის შემდეგ (E-coli არ აღმოჩნდა).

ეფექტურობა. 0,5 ფილტრში გატარებული წყალი ავიღეთ სტერილურ ჭურჭელში, ცეცხლით დავამუშავეთ, როგორც წყლის ონკანი, ასევე სტერილური ბოთლის ყელი.

E-coli-ით და ბინძურებული წყალი ნანოვერცხლის შემცველ ფილტრში 0,08 ლ/სთ სიჩქარით გატარების შემდეგ გადავეციტ შპს „ჯანმრთელობის ცენტრის“ ბაქტერიოლოგიურ ლაბორატორიას. წყლის ბაქტერიოლოგიურმა კვლევამ აჩვენა, რომ წყალი გაწმენდილია კოლინდექსი 300 მლ-ში არ აღმოჩნდა; მეზოფილური აერობებისა და ფაკულტატური ანაერობული ბაქტერიების რაოდენობა 1 მლ-ში ნაკლებია 100-ზე. გაწმენდილი წყალი არ შიცავს ბაქტერიებს და შეესაბამება სასმელი წყლის სტანდარტს.

წყალში ფოლგარდის მეთოდით შევამოწმეთ ვერცხლის კონცენტრაცია. ანალიზი ემყარება ვერცხლის იონებთან - ვერცხლის როდანიდის თეთრი ფერის ნალექის და რკინა ამონიუმის შაბთან როდანიდის ნაერთის აგურისფერი ნალექის წარმოქმნას.

დაცენტრიფუგების შემდეგ დარჩენილი ზოლის 50 მლ მოვათავსებთ 200 მლ-იან გამყოფ ძაბრში, დავასხით 20 მლ განზავებული (1:1) აზოტმჟავა. დავაყოვნეთ (5-6სთ), დაველოდეთ ვერცხლის ბოლომდე გახსნას. ჩამოვუშვებთ წყალხსნარს ერლენმეიერის კოლბაში, ორგანიკას 4-ჯერ ვრეცხავთ 50-50 მლ გამოხდილი წყლით. მთლიანად მიღებულ მოცულობას ვამატებთ რკინა ამონიუმის შაბს და ვტიტრავთ 0,01N ამონიუმის როდანიდით. სანამ წყალხსნარში არის ვერცხლის იონები როდანიდ იონი მასთან წარმოქმნის თეთრი ფერის ნალექს, რკინა ამონიუმის შაბი მხოლოდ ვერცხლის იონების გამოლევის შემდეგ იძლევა აგურისფერ ნალექს. ჩალისფერის გაჩენისთანავე ვწყვეტთ ტიტრაციას და ვაფიქსირებთ დახარჯული ამონიუმის როდანიდის მოცულობას (მლ).



აღნიშნული მეთოდით დადგენილი კონცენტრაცია არ აღემატებოდა 0,05მგ/ლ (ზდკ). სავარაუდოდ მანგანუმის ჟანგეულები მაღალი სორბციული უნარის გამო ხელს უშლის ვერცხლის გადასვლას წყალში.

3.2. სპილენძით (Cu^{2+}) და მანგანუმით (Mn^{2+}) დაბინძურებული მოდელური წყლის გაწმენდა

მანგანუმის ჟანგეულების სორბციული თვისებები მრავალ ნაშრომშია აღწერილი, იგი გამოიყენება სასმელი წყლის მძიმე ლითონების იონებისგან გასაწმენდად. ბაქტერიებით დაბინძურებული წყლის გატარების შემდეგ ნანოჰიბრიდული კომპოზიტის($Ag@MnOx$ 86 მგ/გ) შემცველი ფილტრი გამოვცადეთ სპილენძისა და მანგანუმის იონებით დაბინძურებული მოდელური წყლის გასაწმენდად.

გამოხდილი წყალი დავაბინძურეთ 27 მგ/ლ კონცენტრაციის სპილენძის იონებით. დაბინძურებული წყალი თვითდინებით 0,1ლ/სთ გავატარეთ ჩვენს მიერ მომზადებულ ჰიბრიდული $Ag@MnOx$ ნანოკომპოზიტით იმპრეგნირებულ კორდიერიტზე. წყალი ანალოგიურად გავატარეთ ცარიელ (დაუფარავი) კორდიერიტში. ცარიელ კორდიერიტში იგივე პირობებში წყლის გატარებისას სპილენძის კონცენტრაცია 27მგ/ლ-დან 0,5 მგ-ით მცირდება, ხოლო ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის შემცველ ფილტრში გავლისას (სამი ცდა) სპილენძი არ აღმოჩნდა.

ანალოგიურად დავაბინძურეთ გამოხდილი წყალი მანგანუმის იონების კონცენტრაციით (Mn^{2+}) 80 მგ/ლ. გაწმენდილ წყალში მანგანუმი არ დაფიქსირდა (სამი ცდა), რაც შეეხება ფუჭ ცდას ცარიელ კორდიერიტში იგივე პირობებში წყლის გატარებისას სპილენძის კონცენტრაცია 27 მგ/ლ-დან 0,08 მგ-ით მცირდება.

სასმელი წყლის ტექნიკური რეგლამენტით ჯამური სპილენძის კონცენტრაცია არ უნდა აღემატებოდეს 2 მგ/ლ, ხოლო მანგანუმი არ უნდა აღემატებოდეს 0, 4 მგ/ლ [102].

ფილტრში გატარების შემდეგ მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრილში 3. როგორც შედეგებიდან ჩანს, სხვადასხვა მძიმე ლითონით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა საკმაოდ კარგ შედეგს იძლევა. თითოეულ შემთხვევაში ჩატარებული იყო სამი ცდა და აღებულია საშუალო მონაცემი.

ანალიზი გაკეთდა რ. აგლამის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში ატომურ აბსორბციულ ანალიზატორზე ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრი ANALYST 200-1004 TAM, AAS-200 - Perkin Elmer. სპილენძის იონების ზღვრული დასაშვები კონცენტრაცია წყალში 2მგ/ლ-ია, ხოლო მიღებული შედეგი 0,02მგ/ლ [102].

ცხრილი 3. წყლის გაწმენდა ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის (Ag@MnOx) გამოყენებით

დამბინძურებელი	ფილტრის შედეგნილობა	დამბინძურებლის კონცენტრაცია		ნორმატივი
		ფილტრაციამდე	ფილტრაციის შემდეგ	
E.coli	Ag@MnOx-86 მგ/გ	კოლინდექსი >1100	არ აღმოჩნდა	300 მლ-ში არ დაიშვება
E.coli	-	კოლინდექსი >1100	კოლინდექსი >1100	არ დაიშვება
Mn ²⁺	Ag@MnOx- 86 მგ/გ	80 მგ/ლ	-	≤0.4მგ/ლ
Mn ²⁺	-	80 მგ/ლ	79,2მგ/ლ	≤0.4მგ/ლ
Cu ²⁺	Ag@MnOx-86 მგ/გ	27 მგ/ლ	0,02 მგ/ლ	≤ 2 მგ/ლ
Cu ²⁺	-	27 მგ/ლ	26,5 მგ/ლ	≤ 2 მგ/ლ

სამუშაოს შემდეგ ეტაპზე შესწავლილია ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტზე (Ag@MnOx) მანგანუმის იონების (Mn²⁺) ადსორბციის კინეტიკა. კორდიერიტზე დაფენილი პირველადი ფენა შეადგენდა 30გ,

ხოლო კორდიერიტზე ჩატვირთული ნანოკომპოზიტის რაოდენობა პირველად ფენასთან მიმართებაში 86 მგ/გ. ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო Mn^{2+} 50 მგ/ლ კონცენტრაციით დაბინძურებული გამოხდილი წყალი. დაბინძურებული წყლის მჟავიანობა შეადგენდა pH=5,5 (გაზომვა ხორციელდებოდა Digital pH meter), ხოლო გაწმენდილი წყლის pH=6,5, ფილტრაციის სიჩქარე შეადგენდა 0.08ლ/სთ. ანალიზის აღება ხდებოდა ფილტრში 1ლ წყლის გავლის შემდეგ (12 სთ); გაფილტრულ წყალში მანგანუმის იონების კონცენტრაცია განისაზღვრებოდა ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრზე ANALYST 200-1004 TAM, AAS-200 - Perkin Elmer. ექსპერიმენტის შედეგები წარმოდგენილია ნახ. 19,20.

ადსორბციული ტევადობა გამოთვლილია ფორმულით:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

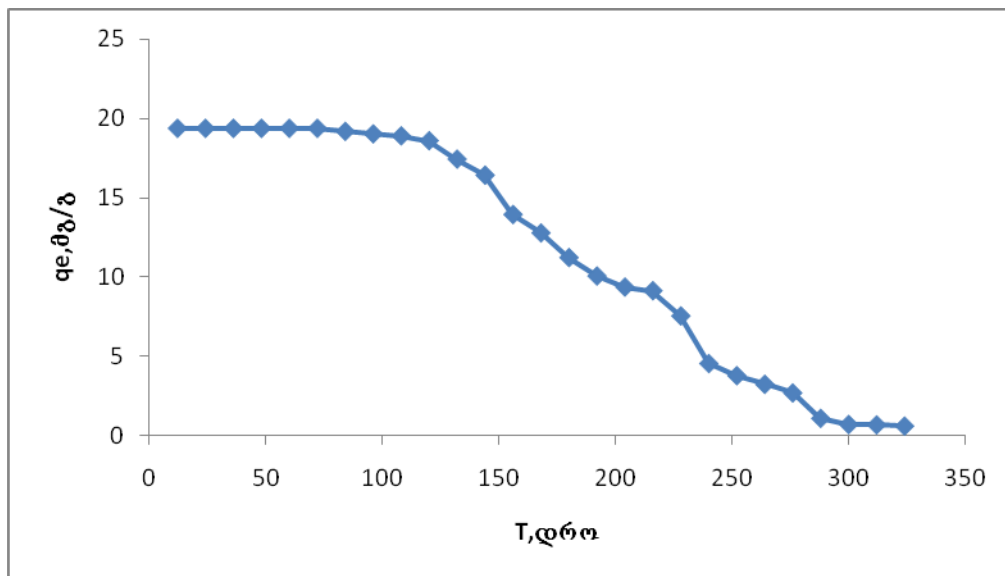
სადაც, q_e -არის ადსორბენტზე ადსორბირებული მანგანუმის იონების რაოდენობა, მგ/გ;

C_0 -მანგანუმის იონების საწყისი კონცენტრაცია, მგ/ლ;

C_e --მანგანუმის იონების კონცენტრაცია ფილტრაციის შემდეგ, მგ/ლ;

V-ფილტრში გასული წყლის მოცულობა, ლ;

m-ადსორბენტის მასა,გ.



ნახ. 19. მანგანუმის იონების ადსორბციის კინეტიკა ჰიბრიდულ ნანოკომპოზიტზე (Ag@MnOx)

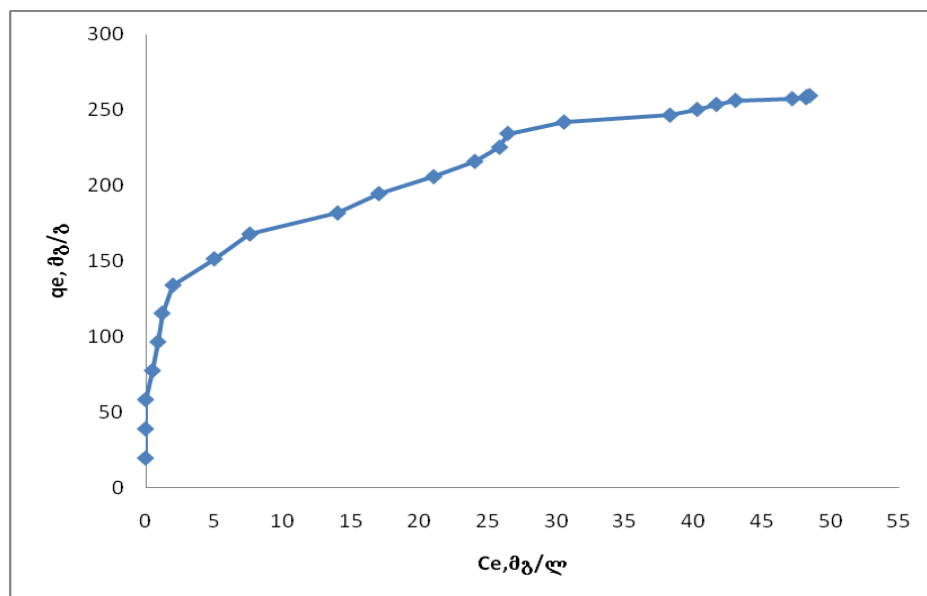
მანგანუმის იონების დაჟანგვა და ადსორბცია შესწავლილია არაერთ ნაშრომში და ძირითადად აღწერს სამ მექანიზმს: დაჟანგვა ხსნარში მანგანუმის იონის ადსორბცია MnO_2 -ზე და კატალიზური დაჟანგვა სორბენტზე [97-100].

- $Mn^{2+} + O_x \rightarrow MnO_2$
- $Mn^{2+} + MnO_2 \rightarrow MnO_2 = Mn$
- $MnO_2 = Mn + O_x \rightarrow MnO_2$

O_x გულისხმობს სხვადასხვა დამჟანგველს (ClO_2 , $KMnO_4$, O_2 , O_3 და სხვა), ხოლო $MnO_2 = Mn$ სორბენტზე ადსორბირებულ Mn^{2+} -ს [103-108].

Mn^{2+} იონების ზღვრული დასაშვები კონცენტრაცია სასმელ წყალში საქართველოს სასმელი წყლის ტექნიკური რეგლამენტის შესაბამისად არის 0.4 მგ/ლ, შესაბამისად, Mn^{2+} იონებისაგან წყალი ითვლებოდა გაწმენდილად, თუ მათი კონცენტრაცია არ აღემატებოდა 0.4 მგ/ლ-ს.

ნანოკომპოზიტით დაფარული ფილტრის ტევადობა მანგანუმის იონების მიმართ შეადგენს 318.17 მგ/გ, რაც იმას ნიშნავს, რომ 1გ ნანოკომპოზიტს შეუძლია ამოიღოს 318.17 მგ მანგანუმი.



ნახ.20. ადსორბენტზე მანგანუმის იონების გადასვლის კინეტიკა

3.3. წყლის გაწმენდა მდგრადი ორგანული დამბინძურებლებისგან (ფენოლი) ნანომაგნეტიტის გამოყენებით

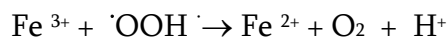
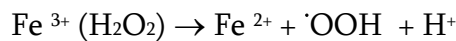
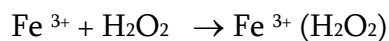
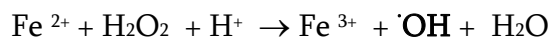
წყლის საშიშ დამბინძურებელთა რიცხვს ეკუთვნის ცეცხლგამძლე ორგანული დამბინძურებლები, რომლებიც მავნე გავლენას ახდენენ გარემოზე და ადამიანებზე. ისინი წარმოადგენს საშის კარცენოგენებს და მათი ზღვრული დასაშვები კონცენტრაცია მკაცრად კონტროლდება, როგორც სასმელ, ასევე ჩამდინარე წყალში. ნავთობგადამამუშავებელი, საღებავების, პლასტმასის, ტექსტილის, აგროქიმიკატების და სხვა წარმოებების ჩამდინარე წყლები შეიცავს ფენოლურ და ანილინის ნაერთებს. აღნიშნული ნაერთები, როგორც კანცეროგენები საშიშია ზოგადად გარემოსთვის და მათ გასაწმენდად მუშავდება თანამედროვე ტექნოლოგიები.

მდგრადი ორგანული დამბინძურებლების გაუვნებელყოფისთვის გამოიყენება სორბციული, ელექტროქიმიური დაჟანგვის, კატალიზური დაჟანგვის, ბიოდეგრადაციისა და ფენტონით ნეიტრალიზაციის მეთოდები. რკინა დედამიწის ქერქში ერთ-ერთი გავრცელებული ელემენტია. მას ახასიათებს ცვალებადი ვალენტობა და მისი ნაერთები ბუნებასთან თავსებადია. სიაფის და დაბალი ტოქსიკურობის გამო მათი გამოყენების ალბათობა მედიცინაში (ჰიპერთერმია, კონტრასტული მაგნიტური სითხეები, წამლის გადამტანები), გარემოსდაცვით ტექნოლოგიებსა (წყლის, ნიადაგის, ჰაერის გაწმენდა) და ჰეტეროგენულ კატალიზში ყოველდღიურად იზრდება. განსაკუთრებით ხშირად გამოიყენება ნანოკრისტალური მაგნეტიტი, რომელსაც გააჩნია მუდმივი მანიტურობა და შეიცავს რკინას ორვალენტიანი და სამვალენტიანი დაჟანგულობის ხარისხით, რის გამოც გამოიყენება ჟანგვის მოწინავე მეთოდებში, რომელიც გულისხმობს დაჟანგვას ფენტონის რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ჰიდროქსილ რადიკალებით ($\text{OH}\cdot$). ამ მიზნით წარმატებით გამოიყენება აგრეთვე რკინის (ჰიდრო)ოქსიდები -

ფეროქსიჰიტი (δFeOOH), ფერიჰიდრიტი ($\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), ჰემატიტი (Fe_2O_3), გოეტიტი (αFeOOH). ჰეტეროგენულ კატალიზში გამოიყენება აგრეთვე ლეპიდოკროციტი ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) -როგორც სუფთა სახით, ასევე როგორც კომპოზიტური მასალა, რომელიც დოპირებულია სხვადასხვა იონებით, თიხით, ცეოლიტებით და სხვა შემავსებლებით[109-113].

ცეცხლგამძლე ორგანული დამბინძურებლების გასანეიტრალეზად გამოიყენება სხვადასხვა დაჟანგულობის ხარისხის მქონე რკინის ჰეტეროგენური კატალიზატორები. მათ შორის ყველაზე მაღალი სორბციული უნარის გამო გამოიყენება მაგნეტიტი (Fe_3O_4). იგი გამოიყენება ფენოლის, პენტა ქლოროფენოლის, p-ნიტროფენოლის, 2,4 დიქლოროფენოლის და საღებავების გასანეიტრალეზად.

წყალბადის პეროქსიდის აქტივაცია და ჰიდროქსილრადიკალების წარმოქმნა მიმდინარეობს შემდეგი მექანიზმით:



მაგნეტიტის ჟანგვა-აღდგენის პირობებში ინარჩუნებს უნიკალურ სტრუქტურას და შესაბამისად, კატალიზურ აქტივობას ფენტონის-მსგავს ჟანგვით პროცესებში [105].

$\text{Ph} + \cdot\text{OH} \rightarrow$ ორგანული მჟავა (კატეხოლი, ჰიდროქინონი, O-ბენზოქინონი,

P-ბენზოქინონი, ძმარმჟავა) ორგანული მჟავა + $\cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

3.3.1. ფენოლით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა

ფენოლი და მისი ნაერთები ფართოდ გამოიყენება ანტიოქსიდანტების, ბიოციდების, დეზინფექტანტების, პესტიციდების, პოლიმერების, საღებრების, ქაღალდის, ფარმაცევტული პრეპარატებისა და სხვა ორგანული მასალების წარმოებაში. დამბინძურებლის სახით ხშირად

გვხვდება ზეთის რაფინირების, ნავთობქიმიური და ზოგადად ქიმიური მრეწველობის საწარმოო ჩამდინარე წყლებში.

ბოლო ათწლეულის განმავლობაში ჟანგვის მოწინავე, დახვეწილმა პროცესების (advanced oxidation processes - AOPs) გამოყენება წყლებიდან დამბინძურებლების ეფექტური მოცილების თვალსაზრისით ძალიან მზარდი და მოთხოვნადია. იგი გულისხმობს გარემოსთვის უვნებელ ქიმიურ, ფოტოქიმიურ და ელექტროქიმიურ მეთოდებს, რომელიც დამყარებულია სარეაქციო არეში წარმოქმნილი ძირითადი დამჟანგველის - ჰიდროქსილის რადიკალის ($\cdot\text{OH}$) მოქმედებაზე. $\cdot\text{OH}$ -ის წარმოქმნის წყაროა წყალბადის პეროქსიდი. იგი ე.წ. „მწვანე“ რეაგენტი, რომლის დაშლის პროდუქტებია ჟანგბადი და წყალი. ფართოდ გამოიყენება პულპის, ქაღალდისა და ბოჭკოს გასათეთრებლად, ელექტროქიმიკაში, მედიცინაში დეზინფექტანტად, ორგანულ სინთეზში დამჟანგველად და სხვა [113-115].

მდგრადი ორგანული დამბინძურებლების მოსაცილებლად გამოიყენება Fe^{2+} -ისა და H_2O_2 -ის ნარევი (ფენტონის რეაგენტი). აღნიშნული მეთოდის ჟანგვითი უნარი შეიძლება საგრძნობლად გაუმჯობესდეს ულტრაიისფერი სინათლის ხელოვნური წყაროს (UV) დამატებით. (Photo-Fenton Method – PFM, ფოტო-ფენტონის), ან პროცესის მზის სინათლეზე (Solar Photo-Fenton Method – SPFM, მზის ფოტო-ფენტონის მეთოდი) განხორციელებით [116,117].

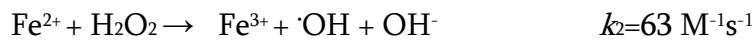
ჟანგვის მოწინავე მეთოდები გამოიყენება გრუნტის წყლებისა და ქალაქის ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად, ზესუფთა წყლის წარმოებაში, წყლის დეზინფექციისთვის, აქროლადი ორგანული ნაერთების (VOCs) გასანეიტრალებლად და სუნის მოსაცილებლად. ქიმიასა და ბიოლოგიაში $\cdot\text{OH}$ წარმოადგენს მნიშვნელოვან თავისუფალ რადიკალს. იგი წარმოიქმნება უშუალოდ მოხმარების ადგილზე და ავლენს არასელექტიური დამჟანგველის თვისებებს. ფტორის შემდეგ $\cdot\text{OH}$ სიძლიერით მეორე დამჟანგველი აგენტია, სტანდარტული აღდგენითი პოტენციალით $E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2.8 \text{ V}$. მას შეუძლია ორგანული და

მეტალორგანული დამბინძურებლების უმრავლესობის დაჟანგვა სრულ მინერალიზაციამდე. ორგანულ მოლეკულებზე $\cdot\text{OH}$ -ის ზემოქმედების სამი შესაძლო ვარიანტი არსებობს:

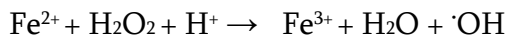
- დეჰიდროგენიზაცია, ანუ წყალბადის ატომის მოხლეჩა წყლის წარმოქმნით
- ჰიდროქსილირება
- ელექტრონის გადასვლა, ანუ ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები
ფენტონზე დამყარებული პროცესების უპირატესობა:
- პროცესის პოტენციური გამოყენების ფართო არეალი
- გაწმენდის მაღალი ეფექტურობა დაბალი კონცენტრაციით ორგანული ნაერთებით დაბინძურებისას
- უსაფრთხო და ადვილად მოსაშორებელი რეაგენტების მოხმარება

ფენტონის ქიმიზმი

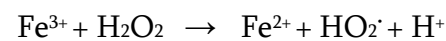
ფენტონის პროცესი გულისხმობს ფენტონის კლასიკური რეაქციით ჰიდროქსილის რადიკალის წარმოქმნას:



მჟავა არეში:



მეთოდი განსაკუთრებით ეფექტურია დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად pH 2.8-3.0 –ის ზღვრებში. აღსანიშნავია, რომ კატალიზატორ Fe^{2+} -ის მცირე რაოდენობაც კი საკმარისია, რადგან, Fe^{3+} -სა და H_2O_2 -ს შორის მიმდინარე ე.წ. „ფენტონის მსგავსი“ რეაქციის შედეგად კვლავ მიიღება Fe^{2+} .



ფენტონის პროცესის უპირატესობა:

- პროცესის მარტივია, მოსახერხებელია მართვა, რაც ზრდის წარმოებაში დანერგვის შესაძლებლობას
- მარტივი და უვნებელი ქიმიკატები
- სისტემა არ საჭიროებს გარე ენერჯის წყაროს

უარყოფითი მხარეები:

- შედარებით სიძვირე და H_2O_2 -ის ტრანსპორტირებასთან დაკავშირებული რისკი.
- ქიმიკატების გარკვეული რაოდენობა იხარჯება ჩამდინარე წყლების შემჟავებაზე გაწმენდამდე და გადამუშავებული ხსნარების გარემოში მოხვედრამდე pH -ის კორექტირებაზე.
- რკინის შემცველი ნალექის დაგროვება, რომელიც საჭიროებს მოცილებას გადამუშავების ბოლოს[118,119].

ნაშრომში შესწავლილია ფენოლით დაბინძურებული წყლის მაგნეტიკით გაწმენდის კინეტიკა, რომელიც გაანალიზებულია ჟანგბადის ქიმიური მოხმარების განსაზღვრის საფუძველზე.

3.3.2. ჟანგბადის ქიმიური მოხმარების დადგენა პერმანგანატომეტრით

მოდელურ ხსნარში ორგანული ნივთიერების (დამბინძურებლის-ფენოლი) გარდაქმნის ხარისხის შეფასება ხდება ჟანგბადის ქიმიური მოთხოვნის ცვლილების მიხედვით (COD-ХПК). COD -ის განსაზღვრის წინ ხდება ე.წ მოდელური ხსნარის მოსამზადებლად გამოყენებული გამოხდილი წყლის COD-ის გათვალისწინება.

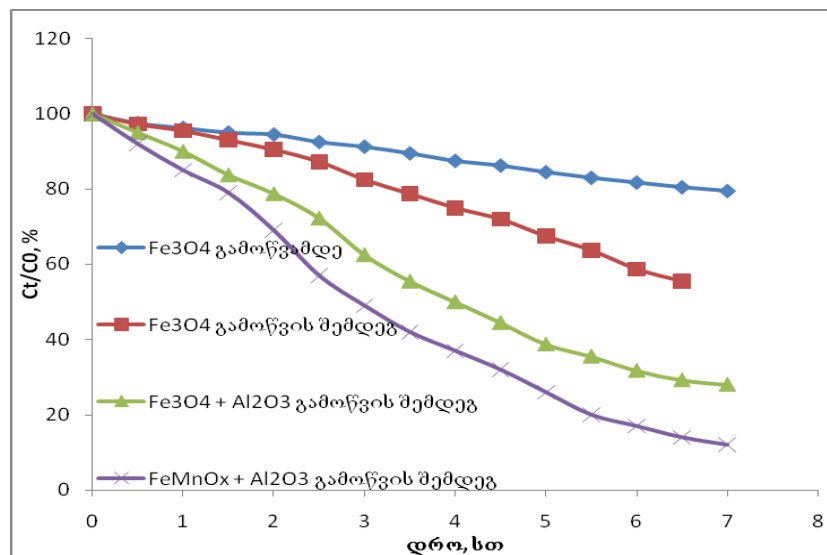
ანალიზის მსვლელობა: 500 მლ მოცულობის მიხეხილყელიან მრგვალძირა კოლბაში ვათავსებთ 100 მლ გამოხდილ წყალს, ვუმატებთ 10 მლ კონცენტრირებულ H_2SO_4 , შემდეგ მოდელური ხსნარის 1მლ და ვუმატებთ 20 მლ 0,025 N $KMnO_4$ -ის ხსნარს. მრგვალძირა კოლბას ვდგამთ ქურაზე და ვადუღებთ ნახევარი საათის განმავლობაში. დუდილის დროს შესაძლოა კოლბაში არსებული ორგანული ნივთიერება აორთქლდეს რაც გამოიწვევს ანალიზის ცდომილებებს. ამიტომ კოლბის თავზე ვამაგრებთ უკუმაცივარს, რომლის გარე პერანგში ცირკულირებს ცივი წყალი. ნახევარსაათიანი დუდილის შემდეგ კოლბას გადმოვდგავთ ქურიდან, ვუმატებთ 20 მლ 0.025N მჟაუნმჟავას და მუდმივი მორევის პირობებში ცხლად ვტიტრავთ 0,025 N $KMnO_4$ -ის ხსნარით, ხსნარის ვარდისფერ

შეფერილობამდე. ჟანგბადის ქიმიური მოთხოვნა იანგარიშება შემდეგი ფორმულით:

$$COD_{(Mn)} mg / L = \frac{(V_1 - V_0) \times K \times 0.01 \times 8 \times 1000}{V} = \frac{(V_1 - V_0) \times K \times 80}{V}$$

სადაც V_1 და V_0 შესაბამისად საკვლევი და ფონური სინჯების გატიტვრაზე დახარჯული 0.025N KMnO₄-ის მოცულობებია. K შესწორების კოეფიციენტი. 0.025N KMnO₄-ის ხსნარისათვის. V აღებული სინჯის მოცულობა მლ. მიღებული შედეგების საფუძველზე ავაგეთ გრაფიკი τ (დრო)-COD (ჟანგბადის ქიმიური მოხმარება) და შევაფასეთ გაწმენდის ხარისხი.

მოდელური წყალი წარმოადგენს 100 მგ/ლ ფენოლით დაბინძურებულ გამოხდილ წყალს. წყალბადის პეროქსიდის ხსნარი კონცენტრაციით 5გ/ლ თავსდება ბიურეტში, ხოლო ფენოლით დაბინძურებული წყალი ქიმიურ ჭიქაში, რომელსაც დამატებული აქვს ერთ შემთხვევაში 120°C-ზე გამშრალი მაგნეტიტი (1გ-ის შემცველობით), მეორე შემთხვევაში 400°C-ზე გამომწვარი მაგნეტიტი (1გ). ქიმიურ ჭიქაში მუდმივი მორევის პირობებში ემატებოდა წყალბადის პეროქსიდი და ყოველ 30 წთ-ში ხდებოდა ჟანგბადის ქიმიური მოხმარების განსაზღვრა.



ნახ.21. მაგნეტიტით ფენოლის დაეგრადაციის კინეტიკა

როგორც გრაფიკიდან ჩანს გამომწვარი ნიმუშის აქტივობა აღემატება უბრალოდ გამშრალი ნიმუშის აქტივობას, თუმცა ფენოლის ბოლომდე

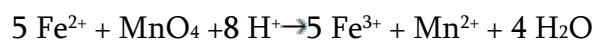
დაშლა არ ხდება. 120 °C გამშრალ ნიმუშზე უდავოდ საკმაოდ რჩება ოლეინმჟავას დამცავი ფენა, რაც არ აძლევს მაგნეტიტს საშუალებას აქტიურად შევიდეს რეაქციაში დამბინძურებელთან, ამიტომ ფენოლის კონცენტრაცია 100 მგ/ლ-დან 79,5 მგ/ლ-მდე მცირდება.

ექსპერიმენტი ჩატარებულია ნეიტრალურ pH-ზე (6-6.5), რაც არ იძლევა სრულ ინფორმაციას გაწმენდის ეფექტურობაზე. თუმცა ბევრია შრომები სადაც მაგნეტიტის გამოყენებით ფენოლის დაშლა სწორედ ნეიტრალური მჟავიანობის დროს ამჟღავნებს მაქსიმალურ ეფექტს [117-119].

ნაწილაკის გამსხვილების თავიდან ასაცილებლად მომზადდა მაგნეტიტის ზოლისა და პირველადი ფენის (უომჟოტი -10%მას % γ Al₂O₃ + 10%მასAlOOH) 24-სთ-იანი შერევით მიღებული კომპოზიტის სუსპენზია. გამოწვის შემდეგ მაგნეტიტის ნანონაწილაკები დაცულია γ Al₂O₃-სა და AlOOH-ის ნანოფორებით. მაგნეტიტი- γ Al₂O₃-ის კომპოზიტით მიღებული საფილტრე მასალა როგორც გრაფიკიდან ჩანს იძლევა უკეთეს შედეგს და ჟანგბადის ქიმიური მოხმარება იგივე დროში მკვეთრად მცირდება. 1გ სინთეზირებული FeMnO_x-ის γ Al₂O₃-ში იმპრეგნირებისა და გამოწვის შემდეგ მიღებული ნიმუში (10მგ/გ) ზრდის ფენოლის მინერალიზაციას. 100 მგ/ლ ფენოლის კონცენტრაცია 12 მგ/ლ-მდე მცირდება. რკინის (Fe²⁺) იონების კონცენტრაციის განსასაზღვრავად ვიყენებდით პერმანგანატომეტრიის მეთოდს.

3.3.3. რკინის იონების კონცენტრაციის (Fe²⁺) განსაზღვრის ანალიზური მეთოდი

Fe²⁺ იონი გოგირდმჟავა ხსნარში ისაზღვრება პერმანგანომეტრული ტიტრაციით მჟავა არეში. საანალიზო ხსნარი არ უნდა შეიცავდეს ისეთ იონებს რომლებიც იტიტრებიან კალიუმის პერმანგანატით. ტიტრაციის დროს მიმდინარეობს რეაქცია:



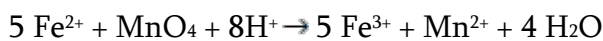
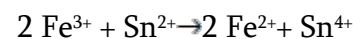
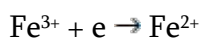
რადგან წონასწორობის კონსტანტა ძალიან მაღალია ($K=1,2 \cdot 10^{63}$), პერმანგანატით ტიტრაცია მიმდინარეობს ციმმერმან-რეინგარტის დამცავი ნარევის დამატებით (70გ $MnSO_4 \cdot 5 H_2O$, 130მლ კონცენტრირებული H_2SO_4 , 140მლ ორთოფოსფორმჟავა $d=1,70$, ვავსებთ ერთ ლიტრამდე).

ანალიზის მსვლელობა. ვიღებთ 1 მლ საანალიზო ხსნარს, ვამატებთ 10-15 მლ ციმმერმან-რეინგარტის ხსნარს, ვამატებთ 100 მლ გამოხდილ წყალს და ვტიტრავთ 0,1 N $KMnO_4$ ხსნარით ღია ვარდისფერამდე, რომელიც არ ქრება 1 წთ-ის განმავლობაში. Fe^{2+} კონცენტრაციას ვანგარიშობთ ფორმულით: $C_{Fe^{2+}} = V_{KMnO_4} \cdot 0,0056 \cdot 1000 / V_{bs}$,

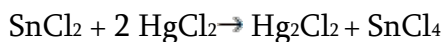
სადაც, V_{KMnO_4} - 0,1 N $KMnO_4$ მოცულობაა, V_{bs} , საანალიზო ხსნარის მოცულობა, 0,0056 - 0,1 N $KMnO_4$ ტიტრი.

Fe^{2+} და Fe^{3+} იონების საერთო ანალიზის მეთოდი

სამვალენტიანი რკინის იონები უშუალოდ არ იტიტრება დამჟანგველებით. სამვალენტიანი რკინის პერმანგანომეტრული ტიტრაციის მეთოდი დამყარებულია Fe^{3+} აღდგენაზე Fe^{2+} - მდე შესაბამისი აღმდგენლებით (H_2S , Na_2SO_3 , Zn , Al , Bi , $SnCl_2$) და შემდგომ ჭარბი აღმდგენელის პერმანგანატის ხსნარის ტიტრაციაზე.



$SnCl_2$ ჭარბ რაოდენობას ჟანგავენ ვერცხლისწყლის ქლორიდით ($HgCl_2$):



წარმოქმნილი კალომელი პერმანგანატით ორვალენტიანი რკინის ტიტრაციის დროს ნელა იჟანგება და არ უშლის ხელს ანალიზს [120].

ანალიზის მსვლელობა. ვიღებთ საანალიზო ხსნარის 15-20 მლ-ს, ვუმატებთ 8-10 მლ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას, ვადუღებთ და ფრთხილად ვტიტრავთ $SnCl_2$ ხსნარს Fe^{3+} ყვითელი შეფერილობის გაქრობამდე (ვამატებთ 1-2 წვეთის სიჭარბით). უფერულ ხსნარს ვამატებთ გამოხდილ წყალს (100მლ), 100 მლ H_2SO_4 , 5% $HgCl_2$ -ის 10 მლ. ამ დროს

გამოიყოფა თეთრი ფერის (სადაფის მსგავსი) Hg₂Cl₂ ნალექი (ნაცრისფერი ნალექის გამოყოფის შემთხვევაში ანალიზს ვიმეორებთ). 2-3 წუთის შემდეგ ხსნარი გადაგვაქვს 500მლ კოლბაში, ვამატებთ 25 მლ ციმმერმან-რეინგარტის ხსნარს და ნელ-ნელა ვტიტრავთ პერმანგანატით ღია ვარდისფერ შეფერილობამდე.

რკინის ორვალენტური იონის კონცენტრაციას ვანგარიშობთ ფორმულით:

$$C_{Fe^{2+}} = V_{KMnO_4} \cdot 0,0056 \cdot 1000 / V_{ხს},$$

სამვალენტური რკინის კონცენტრაციას ვანგარიშობთ ფორმულით:

$$C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{2+}საერთო} - C_{Fe^{2+}}$$

4. დასკვნა

1. შეირჩა მზრუნავი კათოდი-რკალის მასალა; დადგინდა ორშრიან აბაზანაში ალუმინის მზრუნავ კათოდზე ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების ოპტიმალური პირობები: დენის სიმკვრივე, ტემპერატურა, ოლეინმჟავის კონცენტრაცია, ორგანულ ფაზაში კათოდის დაყოვნების დრო და კათოდის მასალა.
2. დადგინდა უოშკოტის დაფენის ოპტიმალური პირობები: ალუმინის ჟანგის ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) და ბოემიტის (AlOOH), ასევე მყარი/თხევადთან თანაფარდობა, სიბლანტის, მჟავიანობისა და ძეკა პოტენციალის (ζ) ოპტიმალური მნიშვნელობა.
3. შეირჩა საფილტრე მასალის ფიჭური კორდიერიტის სარჩული და შემუშავდა მასზე პირველადი ფოროვანი ფენისა და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დაფენის ტექნოლოგია.
4. ნანოჰიბრიდული კომპოზიტის შემცველი ფილტრის გამოყენებით დაფიქსირდა ბაქტერიებით (*E.col*) და მძიმე ლითონებით (Mn^{2+} , Cu^{2+}) დაბინძურებული წყლის გაწმენდის ძალიან კარგი ხარისხი. სამივე კომპონენტისგან წყალი გაწმენდილია და შეესაბამება სასმელი წყლის სტანდარტს.
5. ორგანული დამბინძურებლების (საღებავები, ფენოლი და სხვ.) გასაწმენდად შემუშავდა მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ორშრიან აბაზანაში მიღების ტექნოლოგია; მის საფუძველზე მიღებულია ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnOx}$).
6. შესწავლილია მაგნეტიტით ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტით ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnOx}$) ორგანული დამბინძურების- ფენოლი გაწმენდის კინეტიკა.
7. ორივე ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის შემადგენლობაში არსებული MnOx უზრუნველყოფს ვერცხლის და მაგნეტიტის იონების დამატებით სორბციას, ამიტომ გაწმენდილ ხსნარში არ ფიქსირდება მფილტრავი ნანოკომპოზიტების გამორეცხვა.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF). Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines; WHO: Geneva, Switzerland, 2017.
2. Водоподготовка. Справочник. Под редакцией С.Е.Беликова, М., Акватерм,(2007) с 240.
3. Sharma Y.C., Srivastava V., Singh V.K., Kaul S.N. and Weng C.H., Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater, *J. Environmental Technology*, 2009, 30, 6, 583–609.
4. Dankovich T.A., Smith J.A., Incorporation of copper nanoparticles into paper for point-of-use water purification, *J. Water Res.*, 2014, 63, 245-251.
5. Lomsianidze I. Khvichia L. Chkheidze B. Quantitative determination of total manganese in Zestafoni soil and drinkind water and abnormalities caused by its abundance. *Proceedings of the Georgian national academy of sciences . Chemical series*, 2016, 42, 3, 398.
6. Mwabi, J.K., Adeyemo, F.E., Mahlangu, T.O., Mamba, B.B., Brouckaert, B.M., Swartz, C.D., Offringa, G., Mpenyana– Monyatsi, L., Momba, M.N.B., Household water treatment systems: A solution to the production of safe drinking water by the low-income communities of Southern Africa, 2011. *J.Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C* 36, 1120–1128.
7. Сергеев Г.В., Нанохимия, Изд-ство, МГУ, 2007 336 с.
8. Chaudhuri R., Paria S., "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications". *J.Chem. Rev.* 112, 2012, pp. 2373–2433.
9. Özacar M., et al. Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation, *J.Applied Catalysis A: General*, 2013, 64– 74.
10. Qu Zhi., Bu Y., Qin Y., Wang Y., Fu Q. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene, *j. App. Catalysis B:Envir.*, 2013, 353–362.
11. Assal M.E., Shaik M.R., Kuniyil M., Khan M., Kumar J.V.Sh., Alzahrani A. Y., Al-Warthan A., Al-Tamrah S.A., Siddiqui M. R.H., Hashmi S. A., and

Adil S. F., Silver-doped manganese based nanocomposites for aerial oxidation of alcohols, *J.Mater. Express*, 2018, 8, 1, 35-54.

12. Adil S. F., Assal M. E., Khan M., Al-Warthan A., and Siddiqui M. R. H., Nano silver-doped manganese oxide as catalyst for oxidation of benzyl alcohol and its derivatives: Synthesis, characterisation, thermal study and evaluation of catalytic properties; *J.Oxid. Commun.* 2013, 36, 778-791.
13. Chatuverdi, S., Dave, P.N., Shah, N.K.: Applications of nanocatalyst in new era, *J. of Saudi Chemical Society*, (2012) 16, pp. 307-325.
14. Savage N. and Diallo M. S., Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges, *J. of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 4-5, 2005, 331-342.
15. Pendergast, M.T.M., Hoek, E.M.V.: A review of water treatment membrane nanotechnologies, *J.: Energy and environmental science*, 2011, 4, 6, 1946-1971.
16. Hashimoto K., Irie H., and Fujishima A., TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects," *Japanese J. of Appl. Phys., Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 2005, 44,12, 8269-8285.
17. Liga M. V., Bryant E. L., Colvin V. L., and Li, Q. Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment, *J. Water Research*, 2011, 45, 2, 535-544.
18. Aliaksandr V. Kachynski, Andrey N. Kuzmin, Marcin Nyk, Indrajit Roy, and Paras N. Prasad, Zinc Oxide Nanocrystals for Nonresonant Nonlinear Optical Microscopy in Biology and Medicine, *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 10721-10724.
19. Hernandez-Sierra J.F., Ruiz F., Pena D.C.C., Martinez-Gutierrez F., Martinez A.E., Guillen A.d.J.P., Tapia-Perez H. & Castanon G.M., The antimicrobial sensitivity of *Streptococcus mutans* to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold, *J.Nanomedicine*, 2008, 4, 237-40.
20. Patra H.K., Banerjee S., Chaudhuri U., Lahiri P. & Dasgupta A.K., Cell selective response to gold nanoparticles, *J.Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 2007, 3, 111-119.

21. Frattini A., Pellegrini N., Nicastro D. & Sanctis O.d., Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes, *J.Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94, 148-152.
22. Roe D., Karandikar B., Bonn-Savage N., Gibbins B. & Rouillet J.B. Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles, *J. of Antimicrobial Chemotherapy*, 2008, 61, 869-876.
23. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T. & Yacaman M.J., The bactericidal effect of silver nanoparticles, *J.Nanotechnology*, 2005, 16, 2346- 2353.
24. Choi O., Deng K.K., Kim N.J., Ross L., Surampalli R.Y. & Hu Z.Q. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *J. Water Research*, 2008, 42, 3066-3074.
25. Choi O. & Hu Z. Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria. *J. Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 4583-4588.
26. Shahverdi A.R., Fakhimi A. & Shahverdi H.R. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against Staphylococcus aureus and Escherichia coli. *J.Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007, 3, 68-171.
27. Elechiguerra J., Burt J., Morones J., Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H. & Yacaman M. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. *Journal of Nanobiotechnology*, 2005, 3, 6,1-10.
28. Mostafavi S. T., Mehrnia M. R., and Rashidi A. M., Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in virus removal from water, water, *J. Desalination*, 2009, 238, 1-3, 271-280.
29. Bradi Este' vez A.S., Kang S. and Elimelech M., A single-walled – carbon-nanotube filter for removal of viral and bacterial pathogens, *Small*, 2008, 4, 4, 481-484.
30. Long R. Q. and Yang R. T., Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal, *J.I of the American Chemical Society*, 2001, 123, 9, 2058-2059.

31. Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., Wang, X., Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170, 395-410.
32. Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q.: Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water research*, 2013, 47, 3931- 3946.
33. Ju-Nam Y. & Lead J.R. Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci. Total Environ.*, 2008, 400, 396- 414.
34. Duguet E., Vasseur S., Mornet S. & Devoisselle J.M. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine, *J.Nanomedicine*, 2006, 1, 157-168.
35. Gupta A.K. & Gupta M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, 2005, *J. Biomaterials*, 26, 3995-4021.
36. Huang Q., Shi X., Pinto R.A., Petersen E.J. & Weber W.J., Tunable Synthesis and Immobilization of Zero-Valent Iron Nanoparticles for Environmental Applications. *J.Environmental Science & Technology*, 2008, 42, 8884-8889.
37. Crane, R.A., Scott, T.B.: Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *J. of Hazardous Materials*, 2012, 112-125.
38. Zhuang J., Gao L., Zhan Y., Gu N., Feng J., Yang D., Zhu J., Yan X., Zhang J., Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles, *J.Chemosphere*, 2008, 73, 1524-1528.
39. Orimolade B. O., Adekola, F. A. , Adebayo G. B. , Adsorptive removal of bisphenol A using synthesized magnetite nanoparticles, *J.Applied Water Science* ,2018, 1-8.
40. Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C.C., Chen C.Y., Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *J.Chemosphere*, 2005, 58, 1409-1414.
41. Masomboon N., Ratanatamskul C., Lu M.C., Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the Fenton process, *J.Environ.Sci.Technol.*, 2009, 43, 8629-8634.
42. Babuponnusami A., Muthukumar K., Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and

photo-electro-Fenton processes, *Chem.Eng.J.*,2012,1831-9.

43. Dao Y.H., Laat J.D., Hidroxil radical involvement in the decomposition of hydroxyl peroxide by ferrous and ferric nitrilotriacetate complexes at neutral pH, *J. Water Res.*, 2011,45, 3309-3317.
44. Liu Y., Li T., Zhou M., Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242,1-9
45. Gao L.Z., Zhuang J., Nie L., Intrinsic peroxide-like activity of ferromagnetic nanoparticles, *J.Nat.Nanotech.*, 2007, 2, 577-583..
46. Jones A., Knocke W.R., Evaluating the role of soluble aluminum in manganese removal via MnOx(s)-coated filtration media in drinking water treatment, *J. Water Research*, 2017, 111, 59-65.
47. Schacht L. and Ginder-Vogel M. Arsenite Depletion by Manganese Oxides: A Case Study on the Limitations of Observed First Order Rate Constants *J.Soil Syst.* 2018,2,39, 1-24.
48. Wang X., Li Y.D., Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods, *Chem Eur J*, 2003, 9,1, 300-306.
49. Huo Q. and Xiao H., Synthesis of MnO₂ nanowires and its adsorption property to lead ion in water, *J. of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, 6, 4, 270-275.
50. Remucal C.K.; Ginder-Vogel M., A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants. *J. Environ. Sci. Process. Impacts*, 2014, 16, 1247-1266.
51. Jones A., Murayama M., Knocke W. R., Incorporating aluminum species in MnOx(s) coatings on water filtration media, *J.AWWA Wat Sci.* 2018,1114,1-9.
52. Jones A., & Knocke W. R. Evaluating the role of soluble aluminum in manganese removal via MnOx(s)-coated filtration media in drinking water treatment, *J. Water Research*, 2017, 111, 59-65.
53. Petrik L., Missengue R., Fatoba O., Tuffin M. & Sachs J., Silver/Zeolit Nano Composite-Based Clay Filters for Water Disinfection. Report to the Water Research, WRC Report No.KV, 2012, 297/12, 67.

54. Williams J. L., Monolith structures, materials, properties and uses, *J.Catalysis Today*, 2001, 69, 3–9.
55. Stefanescu A., van Veen A.C., Mirodatos C. , Beziat J.C., Duval-Brunel E., Wall coating optimization for microchannel reactors, *J.Catalysis Today*, 2007, 125, 16-23.
56. Bakhtiari M., Khorasheh F., Zamanian A., Nakhaeipour A. and Irani M., Preparation, Evaluation and Characterization of monolithic Catalysts for fisher-Tropsh, *J.Petroleum & Coal*, 2008, 50, 3, 56-61.
57. Zhou T., Li L., Cheng J., Hao Z., Preparation of binary washcoat deposited on cordierite substrate for catalytic applications, *J.Ceramics International*, 2010, 36, 529–534.
58. Agrafiotis C., Tsetsekou A., Deposition of mesoporous γ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol–gel methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002, 22, 423–434.
59. Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Growth of silver particles in aqueous solution: long-lived "magic" clusters and ionic strength effects, *J.Phys.Chem.*, 1993, 97, 2, 339-343.
60. Mallin M.P. & Murphy C.J. Solution-phase synthesis of sub-10 nm Au-Ag alloy nanoparticles. *J.Nano Letters*, 2002, 2, 1235-1237.
61. Isaeva E.I., Gorbunova V.V., Sirotinkin N.V., Shchukarev A.V. & Boitsova T.B. Photochemical formation of silver nanoparticles in elastomer films. *Russian J. of General Chemistry*, 2006, 76, 687-693.
62. Tan H., Li S.P. & Fan W.Y. Core-shell and hollow nanocrystal formation via small molecule surface photodissociation; Ag@Ag₂Se as an example. *J. of Phys. Chem.*, 2006, 110, 15812-15816.
63. Hozumi A., Inagaki M. & Shirahata N., Vapor phase formation of a well-ordered aldehyde-terminated self-assembled monolayer on a SiO₂ surface and formation of silver film on the surface based on the silver mirror reaction, *J.Surface Science*, 2006, 600, 4044-4047.
64. Palgrave R.G. & Parkin I.P., Aerosol assisted chemical vapor deposition using nanoparticle precursors: A route to nanocomposite thin films. *J. of the American Chemical Society*, 2006, 128, 1587-1597.

65. Lee C.G., Kim G.H., Lee W.J., Kim S.H., Kim Y.J., Smith C. & Kim I. Synthesis of high-purity silver colloids using a thermal decomposition method. *Metals and Materials International*, 2008, 14, 189-192.
66. Salkar R.A., Jeevanandam P., Aruna S.T., Koltypin Y. & Gedanken A. The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles, *J. of Materials Chemistry*, 1999, 9, 1333-1335.
67. Murray P.T. & Shin E., Formation of silver nanoparticles by through thin film ablation, *J. Materials Letters*, 2008, 62, 4336-4338.
68. Tsuji T., Okazaki Y. & Tsuji M., Photo-induced morphological conversions of silver nanoparticles prepared using laser ablation in water - Enhanced morphological conversions using halogen etching. *J. of Photochem. and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 194, 247-253.
69. Chau J.L.H., Hsu M.-K., Hsieh C.-C. & Kao C.-C., Microwave plasma synthesis of silver nanopowders, *J. Materials Letters*, 2005, 59, 905.
70. Schrand A.M., Braydich-Stolle L.K., Schlager J.J., Dai L. & Hussain S.M., Can silver nanoparticles be useful as potential biological labels? *J.Nanotechnology*, 2008, 19, 235104.
71. Balan L., Malval J.P., Schneider R. & Burget D., Silver nanoparticles: New synthesis, characterization and photophysical properties, *J.Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104, 417-421.
72. Крутяков А., Надринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. *Успехи химии*, 2008, 77, 3, 242-268.
73. Натансон Э.М., Ульберг З.Р., Коллоидные металлы и металлполимеры, Киев, изд.Наукова думка, 1971, с.248.
74. Козин Л.Ф., Богданова А.К., Захарченко Н.Ф., Получение электролизом в двухслойных ваннах наноструктурированных осадков золота и серебра, *J.Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 2011, 9, 1207—218.
75. აგლაძე თ., ბაციკაძე მ., დონაძე მ., ბაქტერიციდული ნანოვერცხლის ელექტროსინთეზი ორფენიან აბაზანაში, GE P 2011 5254B.
76. Doandze M., Agladze T., Strategy for Nanohybridized Synthesis of MnMgOx System, In the Book: Chemical Engineering and polymers

Production of Functional and Flexible Materials, Apple Academic press, Capter 13, Canada.

77. Agladze T., Donadze M., Gabrichidze M., Toidze P., Shengelia J., Boshkov N. and Tsvetkova T, N.: *J.Z. Phys.Chem.*,2013, 227, 1187-1198.
78. Donadze M., Kalvache S., Gabrichidze M., Agladze T., Novel method of Fabrication of Hybrid Metal(I)/Metal(II) Oxides Nanoparticles, Transaction of the IMF: The International Journal of Surface Engineering and Coatings, 2016, 94, 1, 16-23.
79. S. Khutsishvili, P. Toidze, M. Donadze, M. Gabrichidze, T. Agladze, N. Makhaldiani, Structural and Magnetic Properties of Silver Oleic Acid Multifunctional Nanohybrids, *J.Annals of Agrarian Science*, 2019, 17 153 – 157.
80. აგლაძე თ., დონაძე მ., ვერცხლის მონოდისპერსული ნანონაწილაკების მიღების ხერხი, GE P 2019 7022 B.
81. Garti N., and Avni E.: Permanganate Oxidation of Oleic Acid Using Emulsion Tehnology, *JAACS*, 1981,58, 8, 840-841.
82. Lu A.H.; Salabas E.L.; Schüth F., Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *J. Angewandte Chemie International. Edition*, 2007, 46, 1222–1244.
83. Cabrera L., Gutierrez S., Menendes N., Morales M.P., Herrasti P., Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization, *J.Electrochem. Acta*, 2008, 53, 3436- 3441.
84. Marques R.F.C., Garcia C., Lecante P., Ribeiro S.J.L., Noé L., Silva N.J.O., Amaral V.S., Millán A., Verelst M., Electro- precipitation of Fe₃O₄ nanoparticles in ethanol, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320 2311–2315.
85. Gopi D., Thameem Ansari M., Kavitha L., Electrochemical synthesis and characterization of cubic magnetite nanoparticle in aqueous ferrous perchlorate medium, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9, 829-834.
86. Delatorre, R.G., Da Silva, R.C., Cruz, J.S., Garcia, N., Pasa, A.A., Electrodeposited magnetite with large magnetoresistive response at room temperature and low magnetic fields, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, 13, 843–847.

87. Santos F. J., Varanda L. C., Ferracin L. C., and Jafelicci M., Synthesis and Electrochemical Behavior of Single-Crystal Magnetite Nanoparticles, *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 5301-5306.
88. Yang K., Peng H., Wen Y., Ning Li Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *J. App. Surf. Sci.*, 2010, 256, 3093-3097.
89. Baharuddin A. A., Ang B.C., Abu Hussein N. A., Andriyana A., Wong Y.H., Mechanisms of highly stabilized ex-situ oleic acid-modified iron oxide nanoparticles functionalized with 4-pentynoic acid, *J. Materials Chemistry and Physics*, 2018, 3, 212-222.
90. Zhang L., He R., Gu H. C., Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *J. Appl. Surf. Sci.* 2006, 2611-2617.
91. Pereira da Silva S, Costa de Moraes D and Samios D Iron Oxide Nanoparticles Coated with Polymer Derived from Epoxidized Oleic Acid and Cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride: Synthesis and Characterization, *J. Material Sci*, 2016, 1-7.
92. Baharuddin A. A., Ang B.C., Hussein N.A. Abu, Andriyana A., Wong Y. H., Mechanisms of highly stabilized ex-situ oleic acid-modified iron oxide nanoparticles functionalized with 4-pentynoic acid, *J. Materials Chemistry and Physics*, 2018, 203, 212-222.
93. Zhang L., He R., Gu H.C., Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *J. Appl. Surf. Sci.*, 2006, 2611-2617.
94. Chen H., Chu P.K., He J., Hu T., Yang M., Porous magnetic manganese oxide nanostructures: Synthesis and their application in water treatment *J. of Colloid and Interface Science*, 2011, 359, 68-74.
95. Fabrega J., Fawgett SH. R, Renshaw J.C., LEAD J.R., Silver Nanoparticle Impact on Bacterial Growth: Effect of pH, Concentration, and Organic, *J. Matter Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 7285-7290.
96. Shrivastava S.; Bera T.; Roy A.; Singh G.; Ramachandrarao P.; Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles, *J. Nanotechnol.*, 2007, 18, 225103- 225112.
97. Sondi, I.; Salopek-Sondi B., Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 275, 177-182.

98. Duffin R.; Tran L.; Brown D.; Stone V.; Donaldson K., Proinflammogenic effects of low-toxicity and metal nanoparticles in vivo and in vitro: Highlighting the role of particle surface area and surface reactivity. *J.Inhalation Toxicol.* 2007, 19, 849– 856.
99. Pal, S.; Tak, Y. K.; Song, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.* 2007, 73, 1712–1720.
100. Cho KH, Park JE, Osaka T, Park SG. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient, *J. Electroch. Acta* 2005, 51,956-960.
101. Wang L., He H., Zhang Ch., Li S. Liu S., Wang Sh., Antimicrobial activity of silver loaded MnO₂ nanomaterials with different crystal phases against *Escherichia coli* *J.of Environmental Sci.* XX, 2015,1-9.
102. საქართველოს მთავრობის დადგენილება № 58, სასმელი წყლის ტექნიკური რეგლამენტის დამტკიცების შესახებ.
103. Gregory D. and Carlson K., Effect of soluble Mn concentration on oxidation kinetics Source: *J. American Water Works Association*, 2003, 95, 1, 98-108.
104. Benschoten V., J.E. et al., Kinetic Modeling of Mn (II) Oxidation by Chlorine Dioxide and Potassium Permanganate, *J.Envir. Sci.Technol*, 1992, 26,1327-1333.
105. Huang X., Chen T., Zou X., Zhu M., Chen D. and Pan M., The Adsorption of Cd(II) on Manganese Oxide Investigated by Batch and Modeling Techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 7574–7579.
106. Taffarel S.R., Rubio J., Rubio J., Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite, *J. Minerals Engin.*, 2010, 23, 1131–1138.
107. Barloková D., Ilavský J., Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials, *Polish J. of Environ. Stud.*, 2010, 19, 6, 1117-1122.
108. Zuo S. W. and Han R., Characterization of Manganese Oxide and the Adsorption of Copper(II) and Lead(II) Ions from Aqueous, *J.Adsorption Science & Technology*, 2009, 27, 6, 549-565.

109. Yavuz Y., Koparal A.S., Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode, *J. Hazard. Mater.*, 2006, 136, 296–302.
110. Emtiazi G., Satar M., Mazaherion F., The utilization of aniline, chlorinated aniline, and aniline blue as the only source of nitrogen by fungi in water, *J. Water Res.*, 2001, 35, 1219–1224.
111. Huang Q.G., Tang J.X., Walter J.W.J., Precipitation for enzyme-catalyzed phenol oxidative coupling products: background ion and pH effects, *J. Water Res.*, 2005, 39, 3021–3027.
112. Zhang Sh., Zhao X., Niu H., Shi Y., Cai Y., Jiang G., Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds, *J. of Hazardous Materials*, 2009, 167, 560–566.
113. Brillas E., Sire's I. and Oturan M. A., Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *J. Chem. Rev.* 2009, 109, 6570–6631.
114. Moore M. N., Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment, *J. Environ. Int.*, 2006, 32, 967–976.
115. Hua Z., Ma W., Bai X., Feng R., Yu L., Zhang X., Dai Zh., Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A catalyzed by efficient adsorptive Fe₃O₄/GO nanocomposites *J. Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21, 7737–7745.
116. Tisa F., Davoody M., Raman A. A., Daud W.M., Degradation and Mineralization of Phenol Compounds with Goethite Catalyst and Mineralization Prediction Using Artificial Intelligence, *J. PLOS ONE*, 2015, 1-27.
117. Wu J.J., Muruganandham M., Yang J.S., Lin S.S., Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH *J. Catalysis Communications*, 2006, 7, 901–906.
118. Calza .P , Sarro J. , Magnacca G. , Prevot A. B. and Laurent E., Use of Low-Cost Magnetic Materials Containing Waste Derivatives for the (Photo)-Fenton Removal of Organic Pollutants, *J. Materials*, 2019, 12, 3942, 1-13.

119. Hadjltaief H.B., Sdiri A., Gálvez M.E., Zidi H., Costa P. and Zina M. B., J. Natural Hematite and Siderite as Heterogeneous Catalysts for an Effective Degradation of 4-Chlorophenol via Photo-Fenton Process, *J. Chem. Engineering*, 2018, 2, 29, 1-14.
120. Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П. Количественный анализ, Москва, 1948, 512 с.