

Suvremena sredstva za dekontaminaciju bojnih otrova: II. dio – metalni oksidi

D. Tušek,* I. Cetina i V. Pehar

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Ministarstvo obrane Republike Hrvatske, Hrvatsko vojno učilište "Franjo Tuđman"
Centar za obrambene i strateške studije "Janko Bobetko", NBK laboratorij
Ilica 256 b, 10 000 Zagreb

Sažetak

Metalni oksidi su netoksični spojevi koji se upotrebljavaju kao praškasti dekontaminanti, jednostavni su za primjenu i skladištenje te imaju vrlo visok površinski kapacitet. Metalni oksidi, posebno u nanoformi pokazuju odlična fizisorpcijska i kemisorpcijska svojstva za sorpciju toksičnih spojeva uključujući bojne otrove i njihove imitante. Iako se istražuju sorpcijska i dekontaminacijska svojstva mnogih metalnih oksida, najveću komercijalnu iskoristivost pokazali su magnezijev, aluminijev i titanijev oksid. Neki metalni oksidi u nanoformi pokazuju svojstvo destruktivne adsorpcije, što je vrlo interesantno u istraživanju pogodnosti metalnih oksida u svrhu dekontaminacije bojnih otrova i opasnih zagađivala uključujući kemijske, biološke i radiološke tvari. Uz metalne okside istražuju se i metalni kationi kao dopanti drugim metalnim oksidima i zeolitima u svrhu poboljšanja sorpcijskih svojstava dopaniranih spojeva.

Ključne riječi

Bojni otrovi, dekontaminacija, metalni oksidi, metalni dopant

1. Uvod

Istraživanja materijala za dekontaminaciju koji moraju biti stabilni, jeftini i relativno male molekulske mase, usmjerena su na kemijske reakcije hidrolize, oksidacije sumpora i nukleofilne supstitucije na pentavalentnom fosforu. Cilj je pronaći spoj koji će istodobno adsorbirati, imobilizirati i deaktivirati, tj. uništiti toksični agens. Umetanje katalitički reaktivnih mjesta u/na anorgansku strukturu koja ima veliku specifičnu površinu najučinkovitiji je pristup u procesu dobivanja materijala koji će imati adsorpcijska svojstva i svojstva uništavanja CWA. Upravo porozni anorganski oksidi spadaju u optimalne materijale za razvoj navedenih sposobnosti.

2. Dekontaminacija bojnih otrova suvremenim materijalima

2.1. Metalni oksidi za dekontaminaciju kemijskih ratnih agenasa

Metalni oksidi, interesantni kao dekontaminanti, praškasti su netoksični spojevi koji ne sadrže vodu, jednostavni su za primjenu i skladištenje te s obzirom na njihovu polarnu prirodu i veliku površinu imaju vrlo visok površinski kapacitet za destruktivnu adsorpciju kiselih plinova i polarnih organskih spojeva.

Metalni oksidi, u odnosu na površine čistih metala, pokazuju superiornu sposobnost adsorpcije i dekompozicije CWA hidrolitičkom reakcijom. Metalni oksidi također su vrlo rasprostranjeni u prirodi a lako se mogu sintetizirati i u laboratoriju. U prirodi ih se može naći u stijenama, ze-

mljištima, sedimentima, vodama (rijeke, jezera, oceani), ali i u živim organizmima. Čovjek, kao živi organizam, osim u svojim fiziološkim procesima upotrebljava metalne okside i u različite industrijske svrhe. U posljednje vrijeme postali su izrazito zanimljivi znanstvenoj zajednici zbog svojih jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava (slika 1). Metalni oksidi se zbog svojih svojstava mogu upotrebljavati kao destruktivni adsorbensi za kemijske bojne otrove i ostale visoko toksične spojeve. Također se istražuje i upotreba nanočestica metalnih oksida u svrhu kemijske, biološke pa čak i radiološke dekontaminacije. Najviše se upotrebljavaju i istražuju sljedeći metalni oksidi: MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂, FeO, V₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, NiO, CuO, Al₂O₃, ali najveći komercijalni potencijal pokazuju magnezijev, aluminijev i titanijev oksid u svrhu sorpcije visoko toksičnih spojeva.¹⁻⁸

Pod pojmom destruktivni adsorbens podrazumijeva se sposobnost nekog spoja da u isto vrijeme adsorbira i kemijski (disocijativnom kemisorpcijom) ireverzibilno uništi spoj koji se adsorbira. Taj proces kemijskog uništavanja bojnog otrova događa se kroz reakcije oksidacije, hidrolize, eliminacije, adicije i dealkilacije.⁹⁻¹⁰

Posebno dobra svojstva u odnosu na mikrokristalne forme pokazale su nanokristalne (NC) forme čistih metalnih oksida. Oblik i veličina malih kristala (veličine 1 – 10 nm) imaju velik utjecaj na adsorpcijski kapacitet i na tip kemijske veze koji će nastati na površini. Kod sfernih nanočestica veličine oko 3 nm, 50 % atoma ili iona nalazi se na vanjskoj površini, tj. broj površinskih, rubnih i kutnih defekata povećava se sa smanjenjem veličine. Usporedbe radi, ako je NC strukture kocke s odrezanim uglovima, onda rubni ioni čine 20 % ukupnog broja iona na površini, dok kod većih mikrokristala s heksagonskom strukturom taj broj iznosi 0,5 %. Također, smanjenjem veličine mijenja se elektronsko okruženje na površini, čime se mijenjaju i površinske kemijske reakcije. Količina mjesta Lewisove i Brönstedove

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Dragutin Tušek
e-pošta: dragutin.tusek@morh.hr

kiseline te broj izoliranih –OH skupina i onih na granici kristalne rešetke povećavaju se kod NC materijala, čime je postignuta bolja reaktivnost prema CWA.¹¹ Nanokristalne forme imaju neobične ravnine kristalne rešetke koje također pridonose stehiometrijskim reakcijama sa CWA. Takvi nanokristalni metalni oksidi dobivaju se pomoću procesa sol-gel ili aerogel i mogu se upotrebljavati u formi vrlo finog praha ili u formi poroznih peleta. Nanoforme čistih metalnih oksida ciljano se mogu dodatno modificirati tako da se impregniraju s drugim reaktivnim spojevima. Druga mogućnost je također impregnacija metalnih oksida s ciljanim katalitičkim elementarnim metalom. Jedan od takvih primjera je ZnO impregniran s bakrom. Negativna strana tako dobivenih materijala je činjenica da su u uvjetima prisutnosti vlažnog zraka postojani tj. aktivni samo u razdoblju koje se odnosi na sate i dane, a ne na mjesecima i godine.

Kao najnoviji i potencijalno obećavajući dobri adsorbensi, uz navedene metalne okside, proučavaju se i nanoforme Y_2O_3 , HfO_2 i GdO_3 . Općenito, najveća negativna strana nanočestičnih formi je činjenica da je metoda sinteze takvih materijala često vrlo skupa, čime onda u konačnici i samo sredstvo za dekontaminaciju ima vrlo visoku cijenu.

2.1.1. Magnezijev(III) oksid – MgO

Istraživana je djelotvornost magnezijeva oksida mikrokristalne i nanokristalne forme. Iako su nanočestice magnezijeva oksida (AP-MgO) djelotvornije od mikrokristalnih čestica (CP-MgO) i normalnih kristalnih čestica (CM-MgO)⁵ posebno kao destruktivnih adsorbensa, to ima i svoju negativnu stranu kao što je cijena nanokristalnih oksida te njihova stabilnost kao i primjenjivost u terenskim uvjetima kao dekontaminanta.^{4,10,12–13} Lucas i sur.² su dokazali da se dizajniranjem nanokristala magnezijeva oksida može utjecati na njegovu djelotvornost u vezanju organskih polutanata kao što se i može dizajnirati nanokristali koji će na površini imati onu aktivnu kiselinu ili bazu (Lewisovu ili Brønstedovu) koja će najbolje vezati željeni polutant. Također se na površinu može nanijeti tanki sloj nekog drugog, djelotvornijeg metalnog oksida poput Fe_2O_3 , V_2O_5 , Mn_2O_3 ili ZrO_2 . Nanočestice MgO imaju reaktivnu povr-

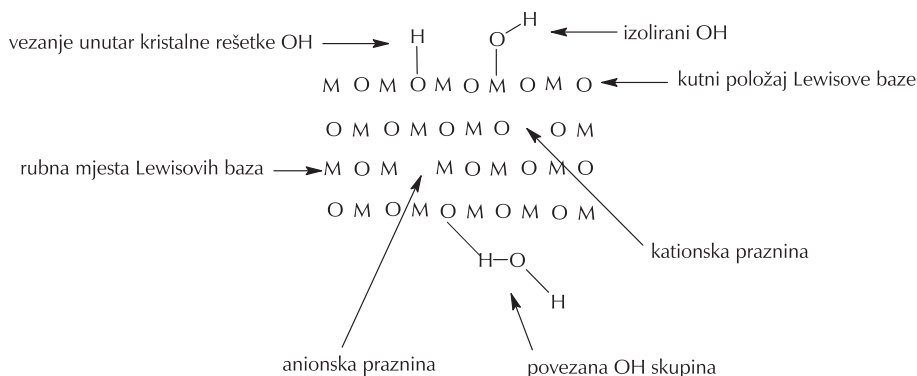
šinu zbog prisutnosti nepravilnih i niskokoordiniranih stranica kristalne rešetke. Ultrafini prah MgO ima neobične kristalne oblike te ima velik broj reaktivnih rubova/kuteva i defektnih mjesta koja pokazuju veću površinsku aktivnost u odnosu na polikristalni materijal mikroveličine.^{8,14} Magnezijev oksid pokazao je djelotvornost u uklanjanju imitiranih bojnih otrova poput DMMP, 2-CEES-a i malationa.^{5,15}

Nanokristalna forma MgO pokazuje veliku reaktivnost u procesu dehidrokloriranja spoja 2-CEES, dok njegova mikrokristalna forma u tom slučaju nije reaktivna. On na sobnoj temperaturi reagira s organofosfatnim spojevima (živični bojni otrovi) procesom disocijativne kemisorpcije, tj. dolazi do destruktivne adsorpcije.^{16–17} Proučavanjem hidrolitičkih i eliminacijskih reakcija bojnih otrova GD, VX i HD na površini nanočestica MgO pomoću instrumentalne metode MAS NMR otkriveni su mehanizmi reakcija (slika 2).¹⁸ Kod živčanoparalitičkih bojnih otrova VX i GD nastaje netoksična površinska veza metal-fosfonat, a kod kožnog bojnog otrova HD nastaje veza metal-alkoksid. U konačnici, može se zaključiti da su mehanizmi hidrolitičke reakcije između bojnih otrova i adsorbensa u krutom stanju gotovo jednaki onima koji se odvijaju u otopinama. Kod živčanog bojnog otrova GB adsorpcija ovisi o vrsti MgO klastera pa tako može rezultirati redistribucijom elektronske gustoće, (koja je povezana s unutarnjom polarizacijom), pri čemu dolazi do molekulske fizisorpcije (s obzirom da nastaju vodikove veze, ion-dipol i dipol-dipol interakcije između GB i površine MgO) ili može rezultirati kemisorpcijom, pri čemu nastaju kovalentne veze između GB i površine MgO.

2.1.2. Kalcijev (II) oksid – CaO

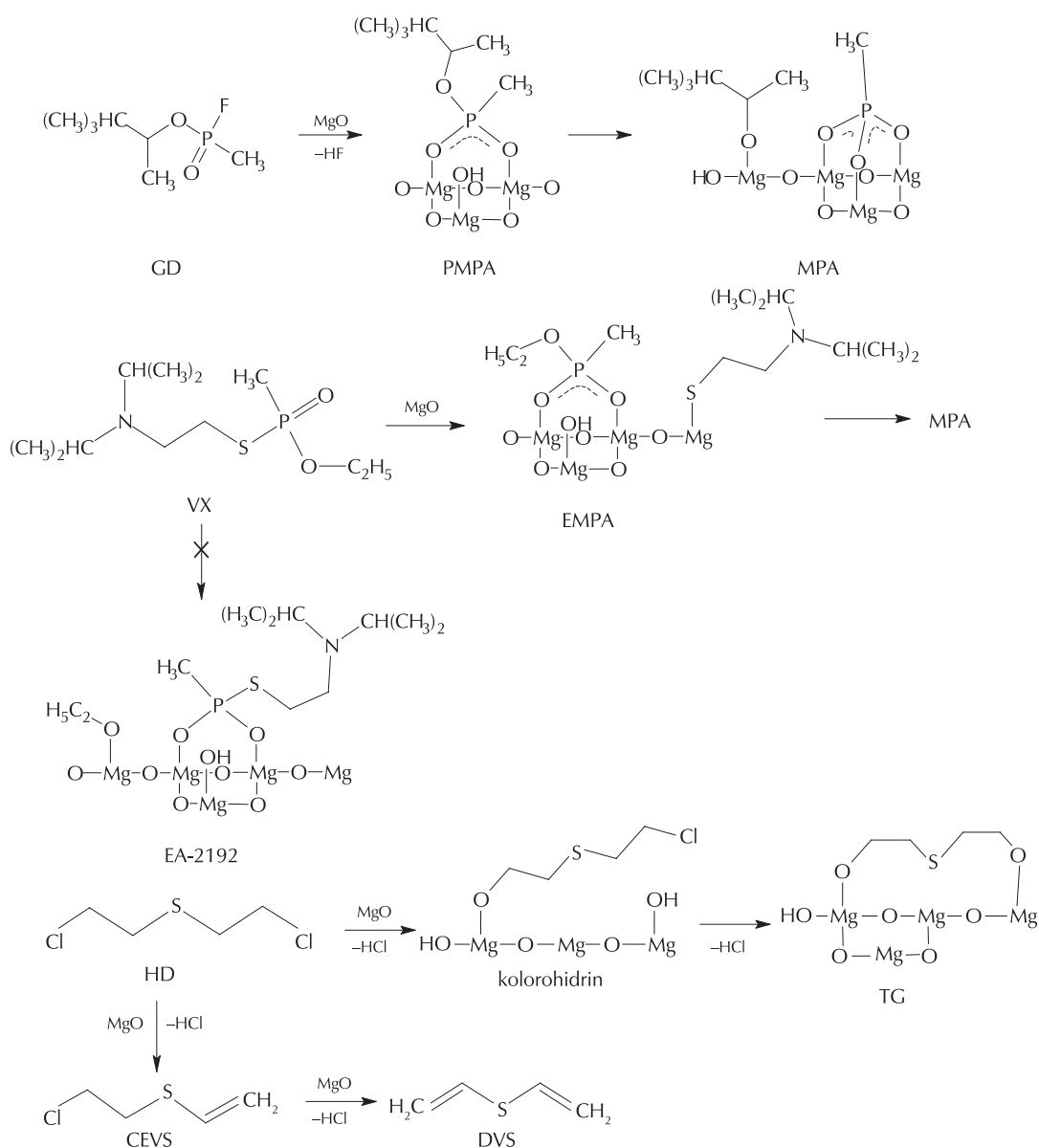
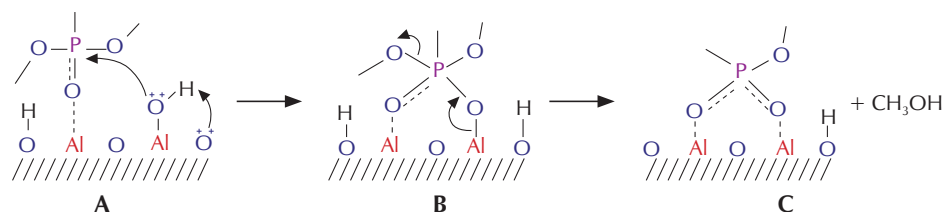
Nanočestična forma CaO pokazala je identične mehanizme hidrolitičkih reakcija u slučajevima bojnih otrova GD i VX kao i nanočestična forma MgO.

Ono što je specifično za taj oksid je činjenica da je na djelomično hidratiziranom CaO uočeno da dolazi do znatno brže reakcije stabilne eliminacije HCl jer se u tom slučaju površina CaO regenerira pomoću kiseline, pri čemu nastaje $CaCl_2$, koji je reaktivniji od CaO.^{16–17}



Slika 1 – Aktivna mjesta na metalnim oksidima^{2,3}

Fig. 1 – Active sites on metal oxides^{2,3}

Slika 2 – Mehanizam dekontaminacije bojnih otrova GD, VX i HD na MgO nanočesticama³Fig. 2 – Decontamination mechanism of chemical warfare agents GD, VX, and HD on MgO nanoparticles³Slika 3 – Adsorpcija DMMP na aluminijevom oksidu¹⁹Fig. 3 – Adsorption of DMMP on aluminium oxide¹⁹

2.1.3. Aluminijev(III) oksid – Al_2O_3

Aluminijev oksid posebno je zanimljiv jer se može upotrebljavati kod pročišćavanja zraka i kao katalizator kod dekontaminacije bojnih otrova.^{5,8,15,18} Istraživanja su pokazala da i na tom metalnom oksidu, posebno kad je u pitanju nanovelicina čestica, dolazi do razgradnje bojnih

otrova (živčanih i kožnih) do netoksičnih produkata. Također je dokazano da je sposobnost razgradnje živčanih bojnih otrova znatno veća kod aluminijeva oksida nego kod magnezijeva oksida. Istraživana je i djelotvornost sorpcije imitanata bojnih otrova na aluminijevu oksidu (slika 3).^{4-5,15-16,19-25}

Za kemijsko uništavanje CWA interesantna je modifikacija $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.^{3,18} Produkti dekontaminacije koji nastaju na površini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ su soli koje dovode do erodiranja površine, pri čemu dolazi do izlaganja nove površine oksida koja je onda ponovno spremna za adsorpciju.

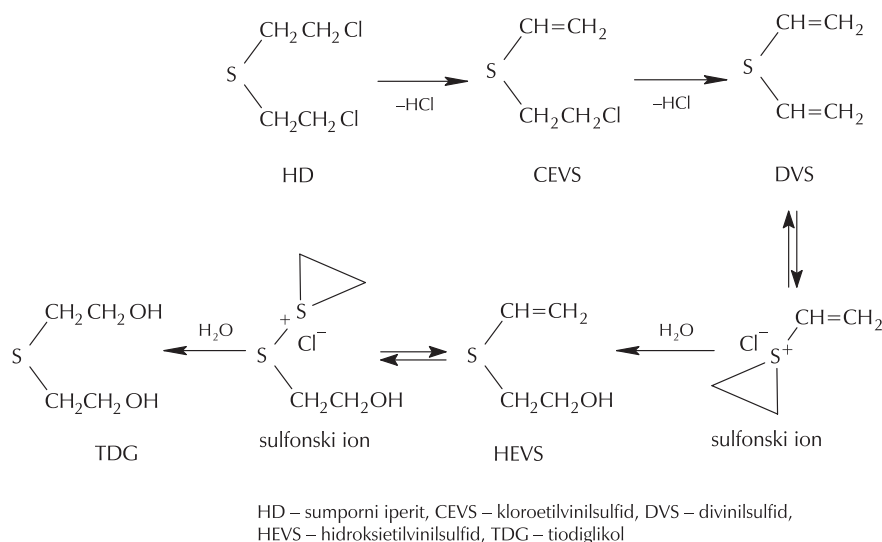
Živčani bojni otrovi hidroliziraju tako da nastaju površinske veze s kompleksima njihovih odgovarajućih netoksičnih formi fosfonata. Bojni otrov GB se adsorbira vezanjem fosforil kisika na mjesta Brønstedove i Lewisove kiseline koje se nalaze na površini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pri čemu dodatak H_2O ubrzava reakciju. U slučajevima bojnih otrova VX i GD reakcijama hidrolize nastaju identični produkti kao i u slučaju uporabe adsorbensa MgO ili CaO .^{21,23}

Jedan od primjera praktične primjene Al_2O_3 u svrhu dekontaminacije je sredstvo za dekontaminaciju M75, koje upotrebljavaju talijanske oružane snage. M75 je prašak koji sadrži glinu bentonit, Al_2O_3 i $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Aluminijev oksid se u nekoliko istraživanja pokazao kao najdjelotvorniji metalni oksid u sorpciji kemijskih agenasa kao i njegovih imitanata.^{4,16–17,23–24}

2.1.4. Cinkov(II) oksid – ZnO

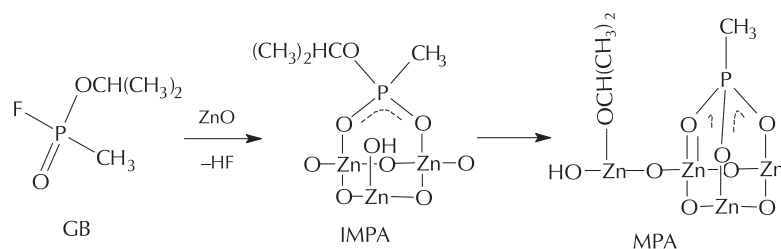
Cinkov oksid također pokazuje značajna sorpcijska svojstva, pa se upotrebljavaj kao katalizator, sorbens te kao senzor za toksične plinove. Dokazano je da posjeduje značajni potencijal kao sorbens u razgradnji zagađivača okoliša. Njegova reaktivnost prema toksičnim spojevima proizlazi iz postojanja Lewisovih kiselina i baza kao i Brønstedovih kiselina različitih koordinacija te hidroksida na površini tog metalnog oksida. Kao nanomaterijal pokazuje i fotokatalitička svojstva pri ozračivanju s UV i VID svjetlom, koja su zanimljiva za dekontaminaciju postojanih bojnih otrova kao što je VX.^{6–7,25–28}

Dobra adsorpcijska svojstva ZnO povezana su s njegovim kiselo-baznim svojstvima (Lewisove kiseline i baze i Brønstedove kiseline) te s prisutnošću površinskih hidroksilnih skupina. Za dekontaminaciju CWA istražuju se nanočestice ZnO u formi štapića koji su pokazali sličan hidrolitički reakcijski mehanizam kao i u slučaju dekontaminacije CWA uporabom MgO i CaO , dok je mehanizam reakcija eliminacije nešto drugačiji (slike 4 i 5).²⁵ Bojni otrov HD reagira s površinom ZnO kroz eliminacijsku reakciju te osim ostalog nastaje HCl, koji onda može i sam reagirati s



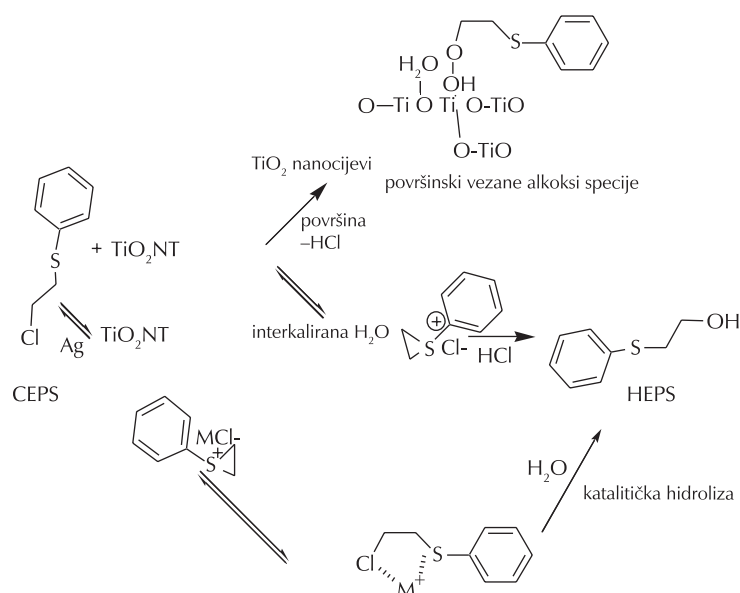
Slika 4 – Reakcija eliminacije i hidrolize sumpornog iperita na ZnO nanošipkama^{3,19}

Fig. 4 – Elimination and hydrolysis reaction of sulphuric iperite on ZnO nanotubes^{3,19}



Slika 5 – Mehanizam eliminacije bojnog otrova GB na nanoštipčićima ZnO²⁷

Fig. 5 – Mechanism of GB chemical warfare agent elimination on ZnO nanoparticles²⁷



Slika 6 – Mehanizam dekontaminacije imitanta 2-CEPS na TiO_2 NT i Ag^+ - TiO_2 NT³⁵

Fig. 6 – Decontamination mechanism of the 2-CEPS imitant on TiO_2 NT and Ag^+ - TiO_2 NT²⁷

površinom ZnO pri čemu nastaje ZnCl_2 koji može na kratko “zagušiti” aktivna površinska mjesta. Živčano-paralitički bojni otrovi vežu se na površinu ZnO preko P=O veze.

2.1.5. Titanijev(IV) oksid – TiO_2

Titanijev oksid, za razliku od magnezijeva, aluminijeva i cinkova oksida, ne pokazuje nestabilnost u formi nanocijeva, te se iz tih razloga upotrebljava u industriji proizvodnje hrane. Istraživanja su pokazala da on sam nema toliko reaktivnih mjesta kao drugi metalni oksidi u formi nanomaterijala, ali u formi nanocijeva pokazuje znatno bolja adsorpcijska svojstva bez smanjenja specifične površine.^{28–33}

Za razliku od ostalih metalnih oksida, TiO_2 u uvjetima prisutnosti zraka i/ili vlage pokazuje izvanrednu stabilnost. Nanokristalna i nanočestična forma imaju sklonost formiranju koagulata, čime je ograničen broj dostupnih aktivnih mjesta na površini. S druge strane, u slučaju koagulacije TiO_2 nanocijevi (NT) ne dolazi do gubitka aktivne površine, čime je i brzina adsorpcije veća.³⁴

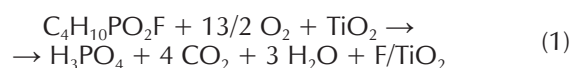
Hibridni materijali dobiveni modifikacijom nanocijeva TiO_2 s određenim metalnim ionima kao što su Ru^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} i Co^{2+} pokazali su dodatno katalitičko svojstvo i veću brzinu hidrolize bojnih otrova GA i HD u vodenim otopinama.^{5–6,33}

Nanocijevi TiO_2 impregnirane ionima Ag^+ (Ag^+ - TiO_2 NT) na primjeru imitanata bojnih otrova 2-CEPS (2-kloretil fenilsulfid – imitant kožnog bojnog otrova HD) i DMMP pokazale su znatno bržu reakciju dekontaminacije u usporedbi s nedomificiranim nanocijevima TiO_2 (TiO_2 NT).^{30,34–}

³⁶ Ti rezultati pokazuju utjecaj iona Ag^+ kao katalizatora u procesu dekontaminacije (slika 6).

Istraživana je i djelotvornost titanijeva oksida u degradaciji bolničkih citostatika nasuprot učinkovitosti vodenih otopina natrijeva hidroksida i natrijeva hipoklorita. Natrijev hipoklorit kod razgradnje ciklofosfamida (CP), najčešćeg i najsvestranijeg bolničkog citostatika, stvara ifosfoamid (IFOS), koji se u prisutnosti NaOH razgrađuje u otrovni dušični iperit. Nasuprot tome, destruktivni sorbens na bazi nanokristalnog i nanodisperzivnog TiO_2 može na svojoj površini stehiometrijski razgraditi CP i IFOS u netoksične reakcijske proizvode (fragmente) i zatim ih mineralizirati u vodu i ugljikov dioksid (slika 7).³⁷

TiO_2 je pokazao i svojstvo fotokatalitičke razgradnje bojnog otrova GB. Kod fotokatalize početni produkti su jednaki kao i kod nefotokatalitičkih reakcija, ali je u ovom slučaju konačni produkt fosforna kiselina koja nastaje potpunom razgradnjom bojnog otrova GB sukladno reakciji:



2.1.6. Vanadijev(V) oksid – V_2O_5

Nestehiometrijski vanadijev oksid $\text{V}_{1,02}\text{O}_{2,98}$ u obliku nanocijeva vrlo je dobro dekontaminacijsko sredstvo za uklanjanje CWA. Hidrolitičke reakcije na površini nanocijeva $\text{V}_{1,02}\text{O}_{2,98}$ i formiranje površinskih veza s alkoksidi i fosfonatnom skupinom olakšavaju dekontaminaciju agenasa HD i GB čineći ih netoksičnima.⁵ Mehanizam reakcije je isti kao i u slučaju nanocijeva TiO_2 , osim što je u ovom slučaju vrijeme reakcije nešto duže.³⁸

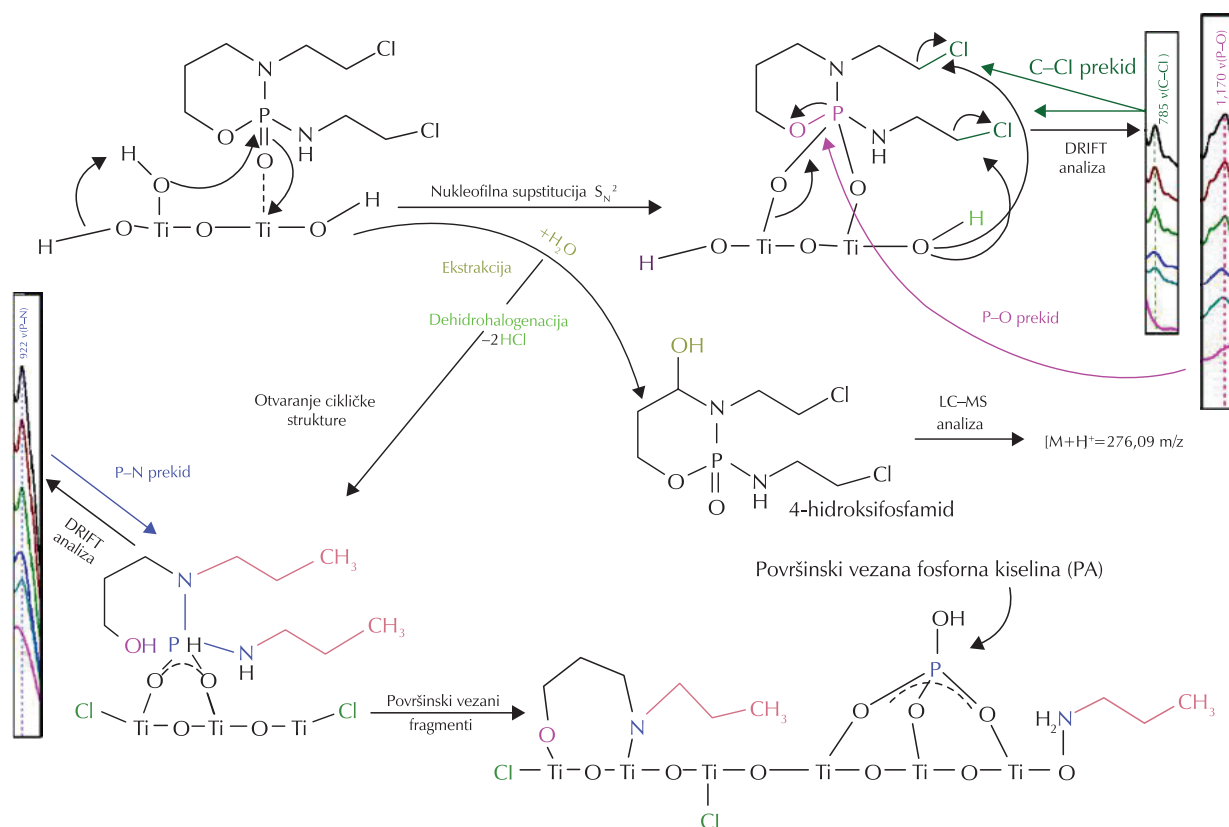
2.1.7. Bakrovi oksidi – Cu_2O i CuO

Hibridni materijal koji sadrži bakrove okside (Cu_2O i CuO) i polimerni kuglasti aktivni ugljik (PBSAC) ima svojstva koja su kombinacija svojstava reaktivnosti bakrovih oksida i sorbensa (PBSAC) u jednom materijalu. Takav materijal sposoban je adsorbirati i uništiti imitant kožnih bojnih otrova 2-CEES pri sobnoj temperaturi (slika 8.). Nedostaci takvog hibridnog materijala su dulje razdoblje za potpuno unište-

nje bojnog otrova i selektivnost za uništavanje samo kožnih bojnih otrova.^{5,7,16,39–40}

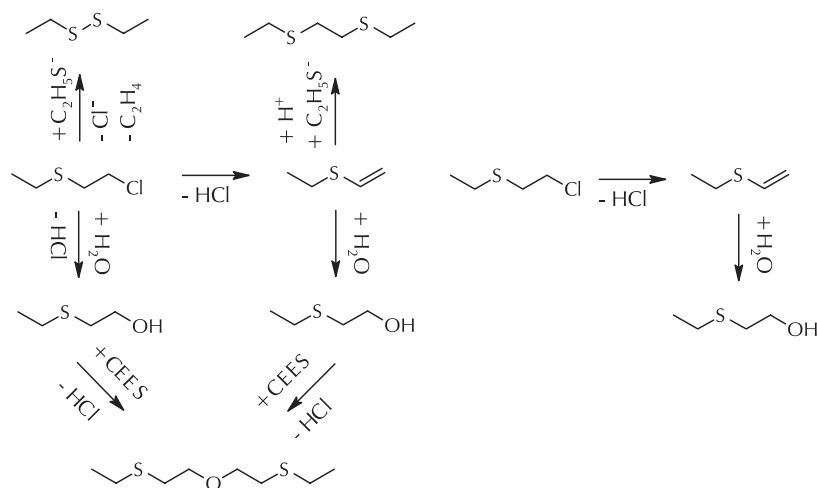
2.1.8. Manganov(IV) oksid – MnO_2

Kompozit nanočestica MnO_2 i zeolita AgX (MnO_2 NP – AgX zeolit) je istraživao kao novi katalitički adsorbens za de-



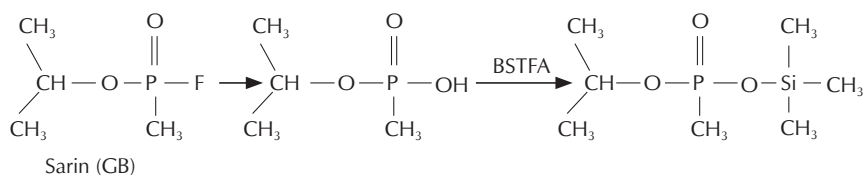
Slika 7 – Predloženi mehanizam reaktivne adsorpcije CP na površini titanijeva oksida³⁷

Fig. 7 – Proposed mechanism of reactive adsorption of CP on the surface of titanium oxide³⁷



Slika 8 – Mehanizam dekontaminacije 2-CEES pomoću PBSAC-Cu (potpuni mehanizam – lijevo i pojednostavljeni mehanizam – desno)⁴¹

Fig. 8 – 2-CEES decontamination mechanism using PBSAC-Cu (full mechanism – left and simplified mechanism –right)⁴¹



Slika 9 – Mehanizam dekontaminacije bojnog otrova GB na nanočesticama SiO_2 ⁴⁰
 Fig. 9 – Decontamination mechanism of chemical warfare agent GB on SiO_2 nanoparticles⁴⁰

kontaminaciju kožnih bojnih otrova. Navedeni kompozit je dobiven od zeolita NaX kojem su dodani ioni Ag^+ kako bi se dobio zeolit AgX, koji je onda dodatno impregniran s nanočesticama MnO_2 . Istraživanjem je dokazano da su na površini kompozita MnO_2 NP – zeolit AgX imitanti kožnih bojnih otrova 2-CEPS i 2-CEES u potpunosti dekontaminirani (adsorbirani i uništeni) tijekom razdoblja od 12 sati pri sobnoj temperaturi.⁴²

2.1.9. Silicijev(IV) oksid – SiO_2

Također se kao adsorbens upotrebljava i polumetal silicij, tj. njegov oksid SiO_2 , koji je pokazao visok adsorpcijski kapacitet, no njegova mana je da se adsorpcija znatno smanjuje u uvjetima vlažnog zraka. Čiste nanočestice SiO_2 fizisorbiraju bojne otrove, ali ih ne uništavaju. Nanočestice SiO_2 su inertne i imaju visok površinski kapacitet, pa su stoga odlična baza za impregnaciju s reaktivnim spojevima. Tako stvoreni hibridni materijal ima povećanu učinkovitost fizisorpcije, a zbog impregnacije s reaktivnim spojem nakon fizisorpcije pospješuje se kemisorpcija, tj. uništavanje bojnog otrova (slika 9). Nanočestice SiO_2 najčešće se impregniraju triklorizocijanurnom kiselinom (TCCUA), RuCl_3 , kamforsulfonil oksaziridinom i NaOH .^{40,43}

Prirodni materijali (kao što je agrikulturna otpadna biomasa) dostupni su u velikim količinama a imaju velik potencijal kao jeftini i učinkoviti adsorbensi kontaminanta. Jedan od primjera takvih prirodnih materijala je ljuska od riže koja sadrži oko 20 % SiO_2 , koji se pokazao kao dobar adsorbens za uklanjanje organofosfata, teških metala, fenola i kloriniranih hlapljivih organskih spojeva.⁴²

2.1.10. Ostali metalni oksidi i ioni

Uz već navedene metalne okside istraživani su i drugi metalni oksidi za svrhu sorpcije bojnih otrova ili njihovih imitanata poput cirkonijeva i germanijeva oksida ili njihovih kationa kao dopanta drugih metalnih oksida ili zeolita. Sam cirkonijev oksid obično se ne upotrebljava kao sorbens organskih otrovnih tvari uključujući i bojne otrove, ali je istraživan cirkonij s kojim su dopirani Fe, Al i Zn oksidi. Pokazalo se da Zr^{4+} dopant može povećati aktivnu površinu i površinsku hidroksilaciju metalnih oksida, što rezultira smanjenjem veličine kristala i doprinosi adsorpciji supstrata na površini oksida i time povećava brzinu razgradnje bojnih otrova.⁴³ Istraživanja su usmjerena prema istraživanju sinteze nanocirkonijeva oksida, koji bi mogao naći upotrebu u uklanjanju organskih polutanata iz okoliša zbog svojih

svojstava poput stabilnosti, netoksičnosti, visoke čvrstoće i žilavosti loma, visoke točke taljenja, niske toplinske vodljivosti, visoke otpornosti na koroziju i visokog adsorpcijskog svojstva [ZrO]. Kao dopant titanijeva oksida istraživani su germanij, što se pokazalo učinkovito u razgradnji živčanih bojnih otrova, ali nešto manje u razgradnji sumpornog iperita. Ge^{4+} ioni pospješuju razgradnju bojnih otrova do neotrovnihih spojeva.⁴³ Još jedan metal, srebro, istraživani su kao dopant nanocijevima titanijeva oksida, gdje se pokazalo da je razgradnja simuliranih bojnih otrova znatno brža s dodatnim ionim srebra nego što je to kod originalnih nanocijevi titanijeva oksida.⁴⁴

2.1.11. Komercijalna uporaba metalnih oksida u svrhu dekontaminacije

Iako nanokristalni metalni oksidi kao i sintetski zeoliti imaju prednost naspram sorbena na bazi prirodnih materijala i mikrokristalnih metalnih oksida, oni imaju i nekoliko nedostataka poput cijene, stabilnosti i uvjeta skladištenja te roka uporabe. Ako su jeftini, komercijalno dostupni ekološki prihvatljivi materijali poput metalnih oksida alumina i magnezija i prirodnog zeolita klinoptilolita dovoljno djelotvorni u sorpciji kemijskih agenasa, tada skupi nano i kompozitni pripravci nisu prioritet kao dekontaminacijski pripravci za vojni i dio civilnog sektora.¹⁵

Na primjer, Mitchell sa suradnicima istraživao je adsorpciju i raspad DMMP na metalnim oksidima (Al_2O_3 , MgO , La_2O_3 , i Fe_2O_3). Rezultati istraživanja su pokazali da je primarna adsorpcija kod Fe_2O_3 najintenzivnija, a nakon zagrijavanja iznad 300°C primijećeno je potpuno uklanjanje metilnih i metoksilnih grupa. Također je provedeno slično istraživanje i na Fe_2O_3 dopiranom aluminijem.¹⁶

Prasad i sur. istraživali su dekontaminaciju sumpornog iperita pomoću mezoporoznih smjesa metalnih oksida (Al_2O_3 - Fe_2O_3 , Al_2O_3 - V_2O_5 , Al_2O_3 - CuO) i usporedili je s dekontaminacijom pomoću čistog Al_2O_3 .⁵⁸ Utvrdili su da je pomoću smjesa metalnih oksida moguća 100 %-tna dekontaminacija, dok je s čistim Al_2O_3 moguća 75 %-tna dekontaminacija sumpornog iperita. Također su istraživali dekontaminacijska svojstva metalnih oksida u dekontaminaciji sarina i iperita te na DMMP-u i 2-CEES-u. Pokazali su da različiti metalni oksidi pokazuju značajna dekontaminacijska svojstva te da se mogu upotrebljavati kao dekontaminanti.^{17,25–27,30,45}

Štengl i sur. istraživali su mogućnost razgradnje bojnih otrova (S-iperita, somana i VX-a) pomoću različitih metalnih

oksida poput Fe-, Al- i Zn-oksida dopiranih cirkonijem. Utvrdili su da je pomoću getita dopiranog cirkonijem moguće postići gotovo potpunu razgradnju somana i VX-a u vremenu od približno 30 min.^{3,28,37,41}

Zahtjev za razvojem poboljšanih materijala sposobnih za brzu adsorpciju i dekontaminaciju kemijskih ratnih agenasa u sobnim uvjetima usmjerio je istraživanja prema novoj generaciji sorbensa i katalitički aktivnih materijala, koji uključuju metalne okside, polioksometalate i metal-organske mreže.

3. Zaključak

Osim sredstava za dekontaminaciju, istraživanja su usmjerena i na područje materijala za zaštitu od CWA a kreću se u smjeru razvijanja multifunkcionalnih materijala kao što su modificirane tkanine od prirodnih i različitih polimernih materijala impregnirane s aktivnim ugljikom, metalnim oksidima i zeolitima kako bi im se poboljšala adsorpcijska svojstva.

Jedan od takvih primjera je impregnacija nanovlakna od PAN-a (poliakrilonitrila) i viskozno rayona sa smjesom granularnog aktivnog ugljika i metalnim oksidima, no kod tako dobivenog materijala, za sada je njegova mana velika masa tkanine i neudobnost pri nošenju. Drugi primjer je impregnacija celuloza-PET (polietilen tereftalat) nanovlakna dobivenih procesom elektroispredanja sa zeolitom LTA/mordenit, koji je na polimerna nanovlakna nanosen tehnikom elektrospreja. Tako dobiven materijal pokazao je dobra svojstva detoksifikacije živčanih bojnih otrova.⁴⁵

Svi navedeni rezultati do sada provedenih istraživanja otvaraju široko područje za razvoj novih materijala i daju nadu za razvojem još učinkovitijih sredstava za dekontaminaciju i osobnu zaštitu.

Popis kratica

List of abbreviations

- 2-CEES – 2-kloretil etilsulfid (imitant kožnog bojnog otrova HD)
– 2-chloroethyl ethyl sulphide (HD blister agent imitant)
- 2-CEPS – 2-kloretil fenilsulfid
(imitant kožnog bojnog otrova HD)
– 2-chloroethyl phenyl sulphide (HD blister agent imitant)
- BOT – bojni otrov
– chemical warfare agent
- CWA – kemijski ratni agens (bojni otrov)
– chemical warfare agent
- DMMP – dimetil metilfosfonat
(imitant živčanog bojnog otrova GB)
– dimethyl methylphosphonate
(GB nerve agent imitant)
- NC – nanokristalni
– nanocrystalline
- NT – nanocijevi
– nanotubes

- VX – O-ethyl S-(2-dimetilaminoetil) metilfosfonotiolat
(živčani CWA)
– O-ethyl S-(2-dimethylaminoethyl)
methylphosphonothiolate (nerve CWA)

Literatura

References

1. J. R. Morris, V. Tech, Adsorption and decomposition of CWA simulants on single crystal and nanostructured metal oxides, Final report to U.S. Army research office, 2009., str. 1–15.
2. E. Lucas, S. Decker, A. Khaleel, A. Seitz, S. Fultz, A. Ponce, W. Li, C. Carnes, K. J. Klabunde, Nanocrystalline Metal Oxides as Unique Chemical Reagents/Sorbents, *J. Inorg. Chem* **7** (12) (2001) 2505–2510, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010618\)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010618)7:12<2505::AID-CHEM25050>3.0.CO;2-R).
3. N. Sharma and R. Kakkar, Recent advancements on warfare agents/metal oxides surface chemistry and their simulation study, *Adv. Mater. Lett.* **4** (7) (2013) 508–521, doi: <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.12493>.
4. S. Demirci, Z. Ustaoglu, G.A. Yilmazer, F. Sahin, N. Baç, Antimicrobial properties of zeolite-X and zeolite-A ion-exchanged with silver, copper, and zinc against a broad range of microorganisms, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **172** (3) (2014) 1652–1662, doi: <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0647-7>.
5. N. E. Zander, E. Kowalski, A. M. Rawlett, J. A. Orlicki, Decontamination of Chemical Agent Simulant by Nanometal Oxides, *ARL-TR-4133* (2007) 1–10.
6. V. B. Raj, H. Singh, A. T. Nimal, M. U. Sharma, V. Gupta, Oxide thin films (ZnO, TeO₂, SnO₂, and TiO₂) based surface acoustic wave (SAW) E-nose for the detection of chemical warfare agents, *Sens Actuators B* **178** (2013) 636–647, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.074>.
7. H. Tang, Z. Cheng, H. Zhu, G. Zuo, M. Zhang, Effect of acid and base sites on the degradation of sulfur mustard over several typical oxides, *App. Catal. B* **179** (2008) 323–333, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.10.036>.
8. J. A. Rodríguez, M. Fernández García, Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials, John Wiley & Sons, Inc. 2007., str. 289–350.
9. V. H. Grassian, S. C. Larsen, Applications of Nanocrystalline Zeolites to CWA Decontamination, *Nanoscience and Nanotechnology for Chemical and Biological Defense*, Eds. R. Nagarajan, W. Zukas, T. A. Hatton, S. Lee, ACS Symposium Series Book, 2009., str. 1–9.
10. B. Nazari, M. Jaafari, A new method for the synthesis of MgO nanoparticles for the destructive adsorption of organo-phosphorus compounds, *Dig. J. Nanomater. Biostruct* **5** (2010) 909–917.
11. V. H. Grassian, S. C. Larsen, Application of nanocrystalline zeolites to CWA decontamination, Final report to U.S. Army research office, 2008., str. 1–10.
12. T. A. Haigh, Chemical Warfare Agents and their Hydrolysis Products, Prepared for NEMC Conference, Cambridge, MA, 20–24, 2007., str. 1–15.
13. A. R. Wilmsmeyer, Ultrahigh Vacuum Studies of the Fundamental Interactions of Chemical Warfare Agents and Their Simulants with Amorphous Silica, Dissertation Virginia Polytechnic Institute, 2012., str. 2–22.
14. URL: [www.http://cpurewaterproducts.com/articles/activated-alumina](http://cpurewaterproducts.com/articles/activated-alumina) (2. 5. 2017.).

15. D. Tušek, D. Ašperger, I. Bačić, L. Čurković, J. Macan, Environmentally acceptable sorbents of chemical warfare agent simulants, *J. Mater. Sci.* **52** (2) (2017) 2591–2604, doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0552-x>.
16. M. B. Mitchell, V. N. Sheinker, E. A. Mintz, Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 11192–11203, doi: <https://doi.org/10.1021/jp972724b>.
17. G. K. Prasad, Decontamination 2 chloro ethyl phenyl sulphide using mixed metal oxide nanocrystal, *J. Sci. Ind. Res.* **69** (2010) 835–840, doi: <http://hdl.handle.net/123456789/10496>.
18. G. W. Wagner, L. R. Procell, ²⁷Al, ^{47,49}Ti, ³¹P, AND ¹³C MAS NMR Study of VX, GB, GD and HD reactions with nanosize Al₂O₃, TiO₂, aluminum and titanium, U.S. Army Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen OMB No. 0704-0188 (2003) 1–7.
19. G. K. Prasad, P. V. R. K. Ramacharyulu, B. Singh, Nanomaterials based decontaminants against chemical warfare agents, *J. Sci. Ind. Res.* **70** (2011) 91–104.
20. S. Dadvar, H. Tavanai, M. Morshed, M. Ghiaci, The removal of 2-CEES using activated carbon nanofibers embedded with MgO and Al₂O₃ nanoparticles, *J. Chem. Eng. Data* **57** (2012) 1456–1462, doi: <https://doi.org/10.1021/je201328s>.
21. V. M. Bermudez, Computational study of environmental effects in the adsorption of DMMP, sarin and VX on γ-Al₂O₃: Photolysis and surface hydroxylation, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1917–1930, doi: <https://doi.org/10.1021/jp809053u>.
22. V. N. Sheinker, M. B. Mitchell, Quantitative study of the decomposition of dimethyl methylphosphonate on metal oxides at room temperature and above, *Chem Mater.* **14** (3) (2002) 1257, doi: <https://doi.org/10.1021/cm010758x>.
23. A. K. Verma, A. K. Srivastava, B. Singh, D. Shah, S. Shrivastava, C. K. P. Shinde, Alumina-supported oxime for the degradation of sarin and diethylchlorophosphate, *Chemosphere* **90** (2013) 2254–2260, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.011>.
24. G. W. Wagner, L. R. Procell, R. J. O'Connor, M. Shekar, C. L. Carnes, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde, Reactions of VX, GB, GD and HD with nanosize Al₂O₃. Formation of aluminum-phosphates, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 1636–1644, doi: <https://doi.org/10.1021/ja003518b>.
25. G. K. Prasad, T. H. Mahato, B. Singh, K. Ganesan, P. Pandey, K. Skhar, Detoxication reactions of sulphur mustard on the surface of zinc oxide nanosized rods, *J. Hazard. Mater.* **149** (2007) 460–464, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.010>.
26. L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. Deo, M. P. Kaushik, Detection of dimethyl methyl phosphonate – a simulant of sarin: The highly toxic chemical warfare – using platinum activated nanocrystalline ZnO thick films, *Sens. Actuators B* **161** (2012) 372–380, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.047>.
27. T. H. Mahato, G. K. Prasad, B. Singh, J. Acharya, A. R. Srivastava, R. Vijayaraghavan, Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin, *J. Hazard. Mater.* **165** (2008) 928–932, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.126>.
28. L. Österlund, V. Štengl, A. Mattsson, S. Bakardjieva, P. O. Andersson, F. Opluštil, Effect of sample preparation and humidity on the photodegradation rate of CEES on pure and Zn doped anatase TiO₂ nanoparticles prepared by homogeneous hydrolysis, *Appl. Catal. B* **88** (1) (2009) 194–203, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.029>.
29. D.-S. Zhao, J.-L. Wang, X.-H. Zhao, J. Zhang, TiO₂/NaY Composite as Photocatalyst for Degradation of Omethoate, *Chemical Research in Chinese Universities* **25** (4) (2009) 543–549.
30. P. V. R. K. Ramacharyulu, G. K. Prasad, K. Ganesan, B. Singh, Photocatalytic decontamination of sulfur mustard using titania nanomaterials, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **353–354** (2012) 132–137, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.11.016>.
31. A. S. Besov, A. V. Vorontsov, V. N. Parmon, Fast adsorptive and photocatalytic purification of air from acetone and dimethyl methylphosphonate by TiO₂ aerosol, *Appl. Catal. B* **189** (2009) 602–612, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.024>.
32. E. Kozlova, P. G. Smirniotis, A. V. Vorontsov, Comparative study photocatalytic oxidation of four organophosphorus simulants of chemical warfare agents in aqueous suspension of titanium dioxide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **162** (2004) 503–511, doi: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00392-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00392-7).
33. J.-G. Ma, C.-R. Zhang, J.-J. Gong, Y.-Z. Wu, S.-Z. Kou, H. Yang, Y.-H. Chen, Z.-J. Liu, H.-S. Chen, The Electronic Structures and Optical Properties of Alkaline-Earth Metals Doped Anatase TiO₂: A Comparative Study of Screened Hybrid Functional and Generalized Gradient Approximation, *Mater.* **8** (2015) 5508–5525, doi: <https://doi.org/10.3390/ma8085257>.
34. A. Kiselev, A. Mattson, M. Andersson, A. E. Palmqvist, L. Österlund, Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A* **184** (1) (2006) 125–134, doi: <https://doi.org/10.1016/j.photochem.2006.04.005>.
35. G. K. Prasad, Silver ion exchanged titania nanotubes for decontamination of 2 chloroethyl phenyl sulphide and dimethyl methyl phosphonate, *J. Sci. Ind. Res.* **68** (2009) 379–384, doi: <http://hdl.handle.net/123456789/3789>.
36. A. Mattsson, C. Lejon, V. Štengl, S. Bakardjieva, F. Opluštil, P. O. Andersson, L. Österlund, Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles, *Appl. Catal. B* **92** (3) (2009) 401–410, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.08.020>.
37. I. R. Štenglová Netíková, L. Petruželka, M. Šťastný, V. Štengl, Safe decontamination of cytostatics with the nitrogen mustards family. Part one: cyclophosphamide and ifosfamide, *Int. J. Nanomed.* **13** (2018) 7971–7985, doi: <https://doi.org/10.2147/IJN.S159328>.
38. B. Singh, T. H. Mahato, A. K. Srivastava, G. K. Prasad, K. Ganesan, R. Vijayaraghavan, R. Jain, Significance of porous structure on degradation of 2,2-dichloro diethyl sulphide and 2-chloroethyl ethyl sulphide on the surface of vanadium oxide nanostructure, *J. Hazard. Mater.* **190** (2011) 1053–1057, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.003>.
39. M. Sadeghi, S. Yekta, H. Ghaedi, E. Babanezhad, Effective removal of radioactive ⁹⁰Sr by CuO NPs/Ag-clinoptilolite zeolite composite adsorbent from water sample: isotherm, kinetic and thermodynamic reactions study, *Int. J. Ind. Chem.* **7** (2016) 315–333, doi: <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0092-x>.
40. A. Saxena, A. K. Srivastava, B. Singh, A. Goyal, Removal of sulphur mustard, sarin and simulants on impregnated silica nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* **211–212** (2012) 226–232, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.117>.
41. S. Fichtner, J. Hofmann, A. Möller, C. Schrage, J. M. Giebelhausen, Decomposition of 2-CEES on copper oxides to detoxify polymer-based spherical activated carbons from chemical warfare agents, *J. Hazard. Mater.* **262** (2013) 789–795, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.052>.
42. Y. R. Son, M. K. Kim, S. G. Ryu, H. S. Kim, Rapid Capture and Hydrolysis of a Sulfur Mustard Gas in Silver-Ion-Exchanged

- Zeolite Y, ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (47) (2018) 40651–40660, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15362>.
43. V. Štengl, V. Houšková, S. Bakardjieva, N. Murafa, M. Maříková, F. Opluštil, T. Němec, Zirconium doped nano-dispersed oxides of Fe, Al and Zn for destruction of warfare agents, Mater. Charact. **61** (2010) 1080–1088, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.06.021>.
44. V. Štengl, T. Matys Grygar, F. Opluštil, T. Němec, Ge⁴⁺ doped TiO₂ for stoichiometric degradation of warfare agents, J. Hazard. Mater. **227-228** (2012) 62–67, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.007>.
45. A. Satya, S. Subramanian, R. Seeram, Functionalized Cellulose: PET Polymer Fibers with Zeolites for Detoxification Against Nerve Agents, J. Inorg. Mater. **27** (2012) 332–336, doi: <https://doi.org/10.3724/SPJ.1077.2011.11558>.

SUMMARY

Modern Decontaminants for Chemical Warfare Agents: Part II – Metal Oxides

Dragutin Tušek, Ivana Cetina, and Vesna Pehar*

Metal oxides are nontoxic compounds that are, in their powder form, used as decontaminating agents; they are simple to use and apply, easy to store, and have very high active surface capacity. Metal oxides, especially in nanoform, show excellent physisorption and chemisorption properties towards toxic compounds like chemical warfare agents and their simulants. Although sorption and decontamination properties of many metal oxides are being researched, only magnesium, aluminum, and titanium oxide showed the greatest commercial usability. Some metal oxides in nanoform show destructive adsorption properties, which is very interesting in research of the metal oxides suitable for decontamination of chemical warfare agents and other chemical, biological, and radiological toxic substances. Besides metal oxides, research focus is also on metal cations used as dopants in other metal oxides and zeolites in order to improve sorption properties.

Keywords

Chemical warfare agents, decontamination, metal oxides, metal dopant

*Ministry of Defense of the Republic of Croatia
Croatian Defense Academy "Franjo Tuđman"
Center for Defense and Strategic Studies "Janko
Bobetko"
CBRN Laboratory
Ilica 256 b
10 000, Zagreb, Croatia*

*Review
Received June 5, 2019
Accepted July 14, 2019*