

Razvojne priložnosti nanotehnologij pri izboljšanju snovne učinkovitosti

Prof.dr. Maja Remskar, Inštitut "Jožef Stefan" & Nanotul Ltd., Slovenija
Centri odličnosti: Namaste, Polimat, Nanoznanosti in nanotehnologije

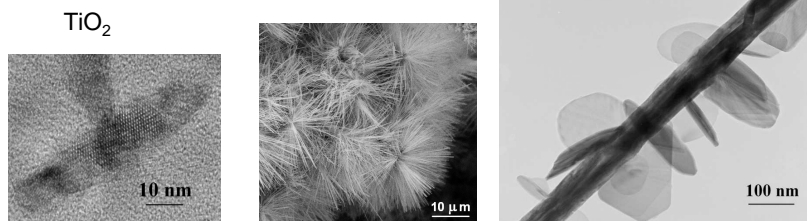
Samo-urejanje
molekulskih plasti
MoS₂ na površini
vodne kapljice

Definicije

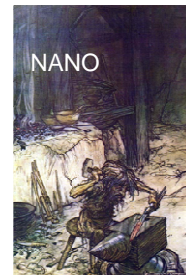
NANOMETER (nm) = 0.000000001 m = 1.10⁻⁹ m

NANODELEC je skupek materiala, ki je
vsaj v eni dimenziji

manjši od 100 nanometrov (0.1 mikrometra = 0.0001 mm)



Nanodelci so premajhni, da bi jih videli s prostimi očmi.



Trenutna definicija nanomateriala, ki jo priporoča Evropska komisija (EC)- (2011/696/EU) z dne 18.10. 2011 in je namenjena uporabi za zakonodajne organe in za raziskovalne programe produktov nanotehnologij

Nanomaterial je material, ki vsebuje nanodelce, ki so naravnega izvora, ali narejeni po naključju ali namenoma, so med seboj nevezani, ali pa tvorijo agregate ali aglomerate, ter jih 50 % ali več v številski porazdelitvi meri med 1 nm in 100 nm v eni ali v več dimenzijah.

V posebnih primerih, ali takrat, ko je skrb glede okolja, zdravja, varnosti ali konkurenčnosti opravičena, se 50 % prag sme nadomestiti s pragom med 1 in 50 %.

Kot odstopanje od osnovne definicije je treba kot nanomateriala upoštevati fullerene, luske grafena in enoplastne ogljikove nanocevke, čeprav imajo eno ali več zunanjih dimenzij pod 1 nm.

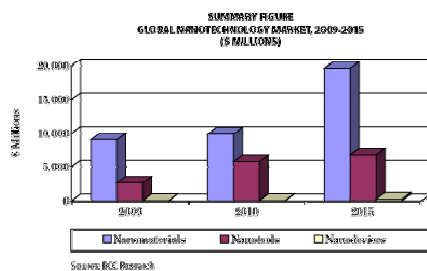
Izvor nanodelcev in kje jih srečamo:

- naravni: erozija, puščavski prah, vulkanski izbruhi, virusi
- nenamensko proizvedeni:
 - stranski produkt pri industrijski proizvodnji (mletje, varjenje, brusenje, gradbeništvo, sprej tehnologije, kondenzacija kovinskih par)
 - izgorevanje biomase in fosilnih goriv
 - izpuh iz motorjev z notranjim izgorevanje, še posebej diesel motorji, itd.
- inženirski:
 - Sončne kreme in druga kozmetika: TiO_2 , ZnO_2 ; FeO_x
 - Tekstil: Ag-za zaščito proti bakterijam in plesnim, kuhinjske krpe:
 - Osebna nega: ZrO za povečanje ionske prevodnosti; Ag; Ge in Ag v milu
 - Zdravstvo: Ag-obveze in obliži, protibakterijski geli, TiO_2 - barvilo, polnilo, fotokatalitični efekt, SiO_2 -nosilec zdravilnih učinkovin, FeO_x -kontrastno sredstvo
 - Rezalna orodja: WC, TaC, TiC
 - Zaščitne vodoodbojne prevleke: TiO_2 , SnO_2 ,...

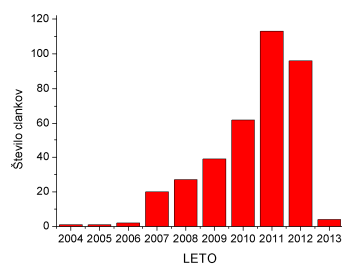
Previdevanja za razmah tržišča za nanotehnologije

	2007	2008	2013
Vrednost tržišča nanotehnologij	11,6 milijard \$	12,7 milijard \$	27 milijard \$
Nanomateriali	87 % 10.1 milijard \$	85 % 10.8 milijard \$	69 % 18,7 milijard \$
Nano-orodja in metode	12,8 % 1,5 milijard \$	15 % 1.9 milijard \$	29,6 % 8 milijard \$
Nano-naprave	0.2 % 23.2 milijona \$	0.2 % 26.2 milijona \$	1.3 % 366 milijonov \$

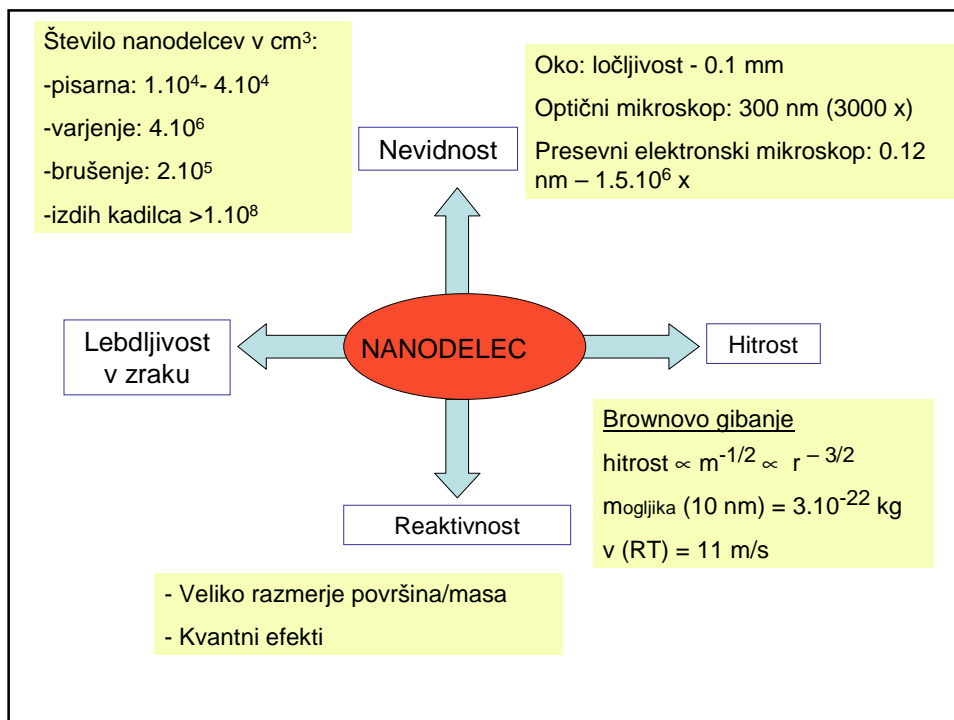
Nanotechnology: A Realistic Market Assessment
 Research Report # GB-NAN031C
 Publication Date: May 2008
 Principal Analyst: Andrew McWilliams, BCC



Tržišče se bo povečalo iz 9 milijard \$ v letu 2009 na 19 milijard \$ v letu 2015, kar znaša 14,7 % letno rast.



Število znanstvenih publikacij po ključni besedi NANOTOXICITY



Kemijska aktivnost nanodelcev

Močno odvisna od deleža atomov na površini delca

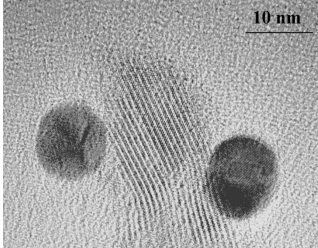
Premer	N_S / N_V atoms
8 nm	7 %
1 nm	58 %

Spremembe v razporeditvi atomov vplivajo na električne in optične lastnosti.

Fenomen kemijske aktivnosti **zlata**

Delci Au (premer pod 10 nm), ki jih naneseemo na kovinske okside, postanejo katalizatorji za kemijske reakcije (npr. oksidacija CO).

(A. Haruta, Chemical record 3 (2003) 75)



Uporaba v medicini: detekcija bioloških molekul, npr. amino kislin, ki igrajo vlogo v boleznih srca, revmatičnem artritisu in AIDS-u.

(F.X. Zhang et al., Analyst 127 (2002) 462)

Nanomateriali v gradbeništvu

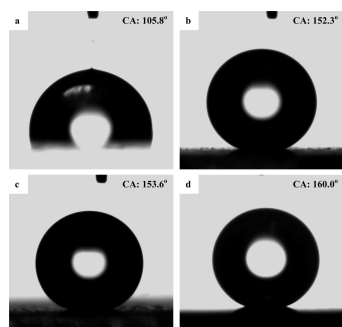
Že v uporabi:

- Nanovlakna za ojačenje betona
- Cu in C nanodelci za oplemenitenje jekla
- Samočistilna stekla: TiO_2
- Izolacijske in vodoodbojne barve: SiO_2
- Shranjevanje energije v nanokapljicah: voski (polycarboni)
- Zaščita pred elektromagnetnim sevanjem: Fe_2O_3

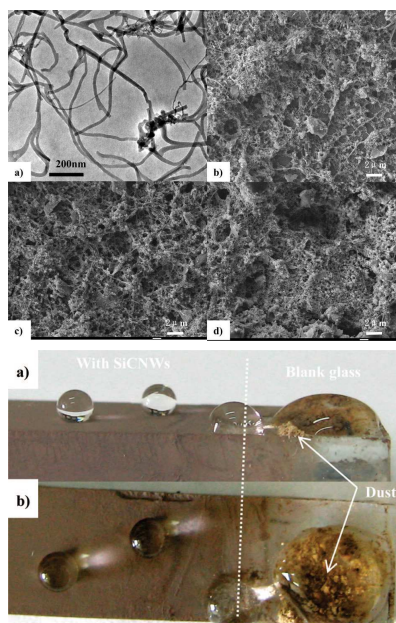


Samočistilne površine (povečan omočitveni kot – lotos efekt)

Silicij-karbidne (SiC) nanožičke

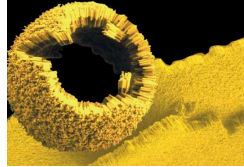


J. Phys. Chem. B 2009, 113, 2909–2912)

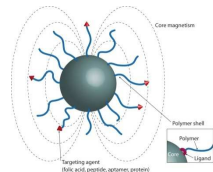


Nanotehnologije v medicini

1. Kontrolirano sproščanje in ciljno terapijo: nanodelci Au, nanodelci FeOx, nanoporozni nosilci učinkovin



Chad Mirkin,
Northwestern
University
[http://scienceprogr
ess.org/2008/07/ti
me-to-sweat-the-
small-stuff/](http://scienceprogr
ess.org/2008/07/ti
me-to-sweat-the-
small-stuff/)



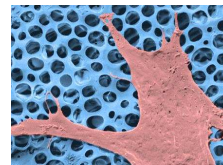
[http://www.natureas
ia.com/asia-
materials/review.ph
p?id=629](http://www.natureas
ia.com/asia-
materials/review.ph
p?id=629)

NPG Asia Mater.
2(1) 23–30
(2010)

Učinkovanje: absorbira IR svetlobe, obsevanje z rentgenskimi žarki, izpostavljenost izmeničnemu magnetnemu polju

5. Ogrodja za rast celic

2. **Antimikrobne tehnike:** nano-Ag, nanodelci, ki vsebujejo NOx plin
3. **Nanodelci za ustavljanje krvavitv:** aluminijevi silikati (AlO_2SiO_3)
4. **Diagnostika:** nanodelci FeOx za NMR kontrast, fluorescenčni nanodelci-kvantne pike (CdSe), Si



Swansea University, Vel. Britanija

BIOTEHNOLOGIJA je uporaba bioloških sistemov, živih organizmov oz. njihovih derivatov za izvajanje procesov ali proizvodnje izdelkov za specialno uporabo (The United Nations Convention on Biological Diversity)

ali z drugimi besedami:

"Biotehnologija je povezava naravoslovnih inženirskih znanosti z namenom doseči uporabo organizmov, celic, njihovih delov in molekularnih analogov v proizvodih in storitvah." (<http://www.biotehnologi.si/biotehnologija.html>)

NANOTEHNOLOGIJA V ŽIVILSKI INDUSTRIJI

Nanotehnologija je izdelava in uporaba materialov in struktur na nanometerski skali.

Je del standardne živilske tehnologije, dokler govorimo o *nanoemulzijah in penah*.

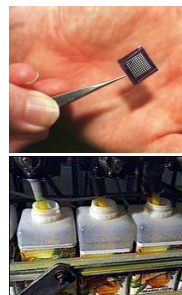
vendar

NI del standardne biotehnologije, če procesom oz. sestavinom dodajamo *NANODELCE*.



Namenska uporaba nanodelcev v živilstvu:

- podaljšanje obstojnosti živil
- izboljšanje proizvodnih procesov
- kontrola kvalitete: senzorji razkroja
- sledenje rokovanja: senzorji temperature, tlaka
- zaščita pred poneverjanjem
- kontrola prisotnosti
- izboljšanje okusa in hranljivosti
- pametna embalaža
- nano-čip za sledenje živali in polizdelkov
- zaščita semen proti plesni
- čistilna sredstva, itd.



Nano-jezik za kontrolo napitkov

Nenamenska prisotnost nanomaterialov v živilstvu:

- onesnaženost zraka med pridelavo in predelavo hrane
- ostanki netopnih ali kondenziranih pesticidov in fungicidov
- obraba orodij med proizvodnim procesom
- prisotnost nanodelcev v vodi
- sproščanje nanodelcev iz embalaže

Nekaj primerov uporabe:

1. Embalaža: Nanodelci srebra, titanovega in silicijevega dioksida, nanogline; namen: manjša prepustnost kisika, boljše mehanske lastnosti materialov, zmanjšan vpliv UV-svetlobe, večja odpornost na toploto, antibakterijski učinki. Nanokroglice škroba z velikostjo od 50 do 150 nm so dodane lepilu za embalažo. Imajo 400-krat večjo površino od običajnega škroba in zato je za pripravo potrebno manj vode in krajši čas sušenja;

2. Antibakterijska zaščita: Nanosrebro v hladilnikih, lončkih za otroško hrano in čaj, plastenkah za napitke, kuhinjski posodi;

3. Lažja priprava hrane: Olje za cvrtje z dodanimi nanokeramičnimi delci, ki preprečujejo toplotno zgoščevanje v olju in zmanjšujejo nastajanje neprijetnih vonjav. Olje tako ostane sveže in uporabno dlje časa;

4. Prehranska dopolnila: nanokapsule kot nosilci za vitamine, minerale, esencialne maščobne kisline (omega 3), antioksidante, koencim Q10, za izboljšanje njihove biorazpoložljivosti;

5. **Podaljšanje obstojnosti:** Voskanje jabolk preprečuje izgubljanje vlage, jabolka ohranijo dlje časa sočnost, ohranjanje oblike z užitnimi nanoprevlekami, debeline 5 nm. Prevleke se lahko nanese na različna živila (meso, sire, sadje, zelenjavo), s tem se prepreči izgubo vlage in zmanjša vpliv ozračja. Prevleke so tudi nosilke barv, okusa, vsebujejo antioksidante, encime, podaljšajo življenjsko dobo izdelka tudi potem, ko je bila vidna embalaža odprta. Antibakterijske prevleke za prekrivanje pekarskih izdelkov so v fazi testiranja pri proizvajalcih. Za izdelavo nanoprevlek za živila uporabljajo silicijeve, titanove okside;
6. **Nanosenzorji.** Ultra majhni senzorji za hitro odkrivanje toksinov (strupov), virusov, bakterij in drugih mikroorganizmov, za uporabo v vseh fazah proizvodnje živil in pri pakiranju živil. Predvideni so tudi za hladilnike, v katerih bi nas opozarjali na pokvarjena živila;
7. **Nanomateriali za uporabo v pesticidih in herbicidih za zaščito rastlin;**

<http://www.zzv-ms.si/si/ekologija-higiiena-hrane/documents/nanotehnologija.pdf>

'Tip-Top Up' - Omega 3 kruh



Nanokapsule z ribjim oljem, ki se odprejo šele v želodcu

Vir: Tip Top Bakery, Australia

Repično aktivno olje



Nanokapsule fitosterola, ki zmanjšajo vnos holesterola za 14%

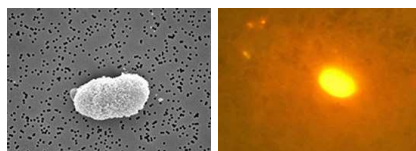
Vir: Shemen Industries, Israel



Prehranska dopolnila v obliki spreja

www.sprayforlife.com, BASF, The Chemical Company

Fluorescentni nanodelci razkrijejo prisotnost bakterij na hrani (*Weihong Tan, Univ. of Florida*)



S.Neethirajan Canadian Farm Business Management Council

Samočistilni kuhinjski tekstil - prodaja v Ljubljani.



Polimerna folija z nanoluskami kovinskih oksidov za oteženo oksidacijo



Hrana, ki ji lahko spreminjamo barvo, okus in hranljivost po želji
še v fazi raziskav

Zaščita semen



Prodaja v Medvodah

Antibakterijsko delovanje nanodelcev: Ag, TiO₂, ...

Nanodelci v barvi delujejo kot kontaktni fungicidi in bakteriocidi.

Načini delovanja:

- blokirajo encime, ki prenašajo hranilne snovi v celico
- porušijo strukturo proteinov
- vežejo se na genetski material
- vplivajo na biokemijske procese za sintezo celičnih sten

Dovolj že 1 gram nanodelcev na 10 kg barve

+ dodatek nanodelcev SiO₂ ("sioli")

Povečana toplotna izolativnost in obstojnost barve

Voda ne prodira v plast barve, vodna vlaga pa iz nje lahko izhaja.

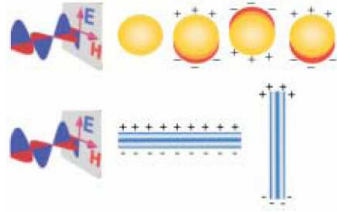
Preprečen pojav plesni.



Plazemska resonanca

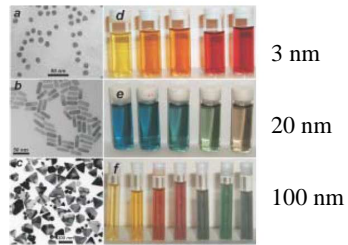
- intenzivnejše barve
- odvisnost optičnih lastnosti od velikosti, oblike in koncentracije nanodelcev:
 - nekaj % delcev: plast barve je prosojna in intenzivno rdeča ali rumena
 - večja kot 80% delcev:

barva ima kovinsko odbojnost



Elektromagnetno polje svetlobe zaniha naboj na površini delcev, tako da niha v fazi z nihanjem svetlobe. V podolgovatih delcih se obstajata dva načina nihanja glede na orientacijo delca.

Razlike v obliki in koncentraciji nanodelcev zlata (a, b) in srebra (c).



Samo v nanodelcih Au, Ag, Cu in alkalnih elementov pride do pojave plazemske resonance. Barve so prosojne in nasičene ter obstojne na vremenske pojave

Luis M. Liz-Marzán
MaterialsToday, 2004

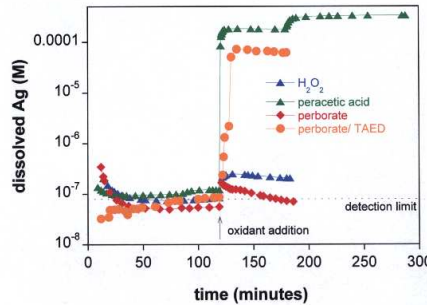
Sproščanje Ag med pranjem

Textile label	Description of textile	Ag-NP incorporation	silver content (mg/g)
X-STATIC	79% cotton, 14% polyamide, 6 % X-static fiber, 1% Lycra® Elasthane	Conventional textile: electrolytically deposited layer of Ag (several μm) on fiber	21.6
PLASMA-NP	polyester	Plasma-coated fiber with Ag-NP (about 100 nm) embedded in PES matrix	0.39
AgCl	cotton	AgCl (~200 nm) bound to the fiber surface	0.008
AgCl-BINDER	cotton	AgCl (~200 nm) incorporated in binder on the fiber surface	0.012
NP-PES-SURF	polyester	Ag-NPs bound to the fiber surface	0.029
NP-PES	polyester	Ag-NPs incorporated into PES fiber	0.099
NP-PES/PA	80% polyester, 20 % polyamide	Ag-NPs incorporated into fiber	0.242
X-SYSTEMS	50% cotton, 39% Polyester, 6% Nylon, 5% Spandex	Ag-NPs incorporated inside the synthetic fibers (according to manufacturer)	0.003
Agkilbact™	80 % cotton, 20% Elastic Yarn	Nano-sized silver nanoparticles incorporated into cotton fibers (according to manufacturer)	2.66

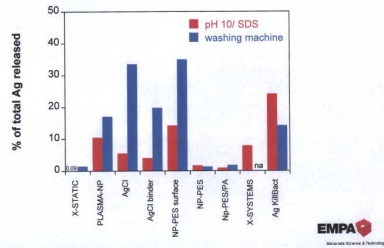


Luca Geranio, Manfred Heuberger, Bernd Nowack
Empa -Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research
St. Gallen, Switzerland

Release of Ag from Ag-NP at pH 10



Release of Ag from textiles



1. Ob prisotnosti oksidantov, pride do takojšnjega sproščanja nano-Ag
2. Različne vrste tekstila različno sproščajo srebro v odvisnosti od tega, kako je Ag vgrajeno v tekstil
3. Večina srebra se izloči kot delci večji od 450 nm
4. Potrebne so nadaljnje raziskave

Nano srebro

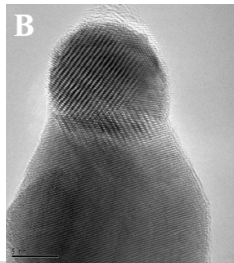
Medicina: NANO-SREBRO za zdravljenje opeklin in kroničnih poškodb kože (VKM Poon, Burns 30 (2004) 140–147)

Prodajni artikli: antibakterijske prevleke, barve, kreme, losjoni, tekstil

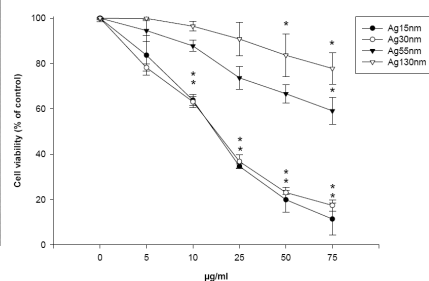
Močna toksičnost srebra na zelo širok spekter mikroorganizmov, kar ga uvršča med antimikrobne materiale

Učinkovina pri zdravljenju AIDS-a: (Elechiguerra, J.L. et al., Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. J. Nanobiotechnology 6, (2005).

Strupenost 15 nm Ag je primerljiva z 1 μ m CdO



CATALEYA CARLSON
WRIGHT STATE UNIVERSITY,
30. maj 2006



Srebro se v krvni plazmi prenaša kot srebrova sol, ko pa se izloči v različnih organih, se izloči kot kovina. Največje koncentracije srebra so našli v: koži, ledvicah, vranici in nadledvičnih žlezah.



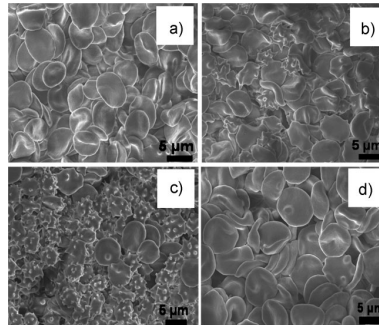
Nanodelci Ag povzročajo:
 - razpad rdečih krvničk
 - poškodbe membran
 - agregiranje krvnih ploščic

Intravenozni vnos: nano srebro lahko preide mejo med krvnim obtokom in možgani in se nabira v nevronih in gladkih (glial) živčnih celicah, ki skrbijo za nevrnske celice v možganih in hrbtenjači.

- Oktobra 1999 je FDA (Food and Drug Administration) je predlagala prepoved uporabe koloidnega srebra ali srebrovih soli kot zdravilo.

Silver nanoparticles enhance thrombus formation through increased platelet aggregation and procoagulant activity

J.H. Chung, DOI: 10.3109/17435390.2010.506250



- a) Kontrola
- b) Ag – 5.8 nm
- c) Ag-PVA – 10.9 nm
- d) Au-PVA – 28.3 nm

Adv. Funct. Mater.
 2010, 20, 1233–1242

PVA- polyvinyl alcohol

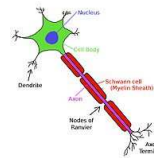
Toksičnost Ag+ za živčevje

Environmental Health Perspectives • volume 118 | number 1 | January 2010

Opazovali so učinke AgNO₃ na celice PC12: delitev celic, diferenciacija, sinteza proteinov, število celic, njihovo rast in preživelost, oksidativni stres, iztegotanje nevrinov. **Koncentracije : 10-krat >koncentracij v zarodkih**
 Ag+ potencialno povzroči razvojno nevrotoksičnost pri več velikostnih redov manjših koncentracijah kot CPF (organophosphate insecticide chlorpyrifos), ki je znan po nevrotoksičnosti.

10 µM Ag+ povzroči takojšen upad sinteze DNA in posledično preživelosti celic. Oksidativni stres v nediferenciranih celicah je bil večji kot pri 50 µM CPF.
 1 µM Ag+ povzroči zakasnenost normalne celične smrti in neravnovesie v diferenciaciji celic.

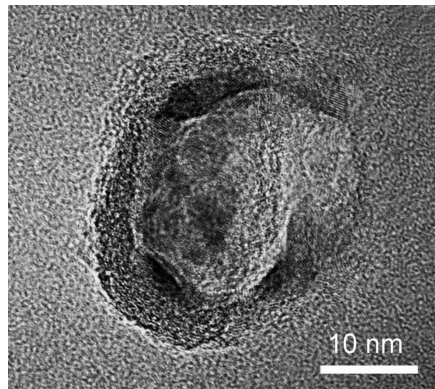
In-vitro: dokazan je toksičen efekt Ag+ na razvoj nevronov.



Sklep: “in vivo exposures to Ag+ and silver nanoparticles will likewise lead to developmental neurotoxicity”



6 μg Ag/l



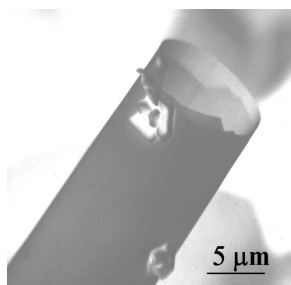
1. <http://www.bolha.com/oglas383879643/koloidno-srebro-v-nano-obliki-nano-silver-500ml>
2. <http://sites.google.com/site/faderoproject/>
3. <http://med.over.net/forum5/read.php?177,4364003>
4. <http://med.over.net/forum5/read.php?268,5660739>. (*****)
5. <http://med.over.net/forum5/read.php?13,4866500>
6. <http://www.bolha.com/bio-kozmetika/koloidno-srebro-silverex-za-nego-koze-odstranjuje-mazolje-akne-glivice-oglas1272899201>

Nanomateriali za učinkovito rabo energije

1. Nanocevke MoS_2 kot nova generacija maziv
2. Rezultati testiranja trenja
3. Podjetništvo-tehnološki preboj?

1 μm

Anorganske nanocevkve



M. Remskar et al:

MoS₂ as microtubes, *Appl.Phys.Lett.* 69, 351 (1996)

New crystal structures of WS₂:

Microtubes, Ribbons and Ropes,

Adv.Mater. 10, 246 (1998)

Syntactic coalescence of WS₂ nanotubes,

Appl.Phys. Lett. 74, 633 (1999)

Structural stabilization of new compounds:

MoS₂ and WS₂ micro- and nanotubes

alloyed with gold and silver,

Adv.Mater. 12, 814 (2000)

Self-assembly of sub-nanometer diameter single-wall MoS₂ nanotubes,

Science 292, 479 (2001)

Metal-alloyed NbS₂ nanotubes synthesized by the self-assembly of nanoparticles, *Adv.Mater.* 14, 680

(2002)

Metallic sub-nanometer MoS_{2-x}I_y nanotubes

Adv.Mater. 15, 237 (2003)

Inorganic nanotubes, *Adv.Mater.* 16, 1497 (2004)

New composite MoS₂-C₆₀ crystals, *Adv.Mater.* 17, 911 (2005)

The first MoS₂ nano-peapods, *Adv.Mater.* 19, 4276 (2007)

The WS₂ nanobuds as a new hybrid nanomaterial, *Nano Letters* 8, 76 (2008)

The MoS₂ nanotube hybrids, *Appl.Phys. Lett* 95, 133122 (2009)

The MoS₂ Nanotubes with Defect-Controlled Electric Properties

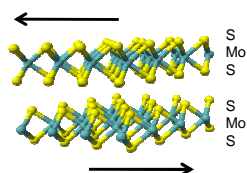
Nanoscale Res Lett 2011, 6:26 doi:10.1007/s11671-010-9765-0

Nanocevkve MoS₂ kot mazivo z nizkim trenjem

Leta 2007 smo razvili novo metodo za sintezo gramskih količin nanocevk MoS₂. Nanocevkve MoS₂ in WS₂ so odkrili leta 1991 in 1992 v skupini R. Tenneja na Weizmann-ovem Institutu v Israelu, toda do našega odkritja ni bilo mogoče sintetizirati večjih količin nanocevk MoS₂.

Uporabne lastnosti:

Anorgansko suho mazivo molybdenum disulfide (MoS₂) se veliko uporablja že desetletja.



Dršenje plasti MoS₂ vzdolž ravnin (001) & površinska inertnost.

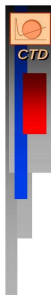


Majhen koeficient trenja (COF)
(0.002-0.1)

Visoka termična in kemijska obstojnost:

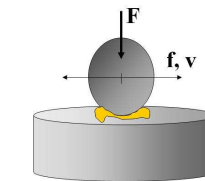
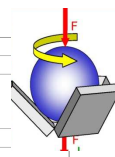
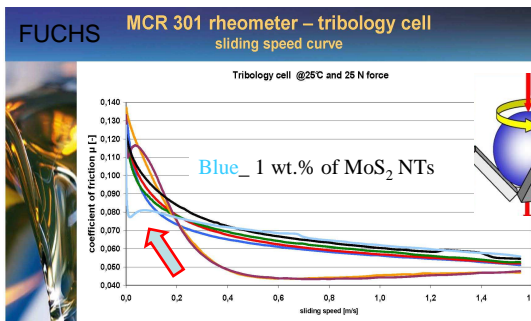
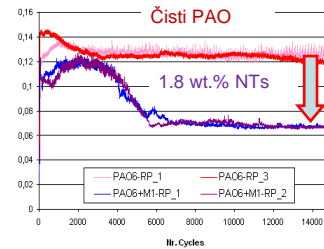
- do 180 °C (v vseh medijih, razen v koncentrirani žveplovi, dušikovi in klorovodikovi kislini)

- do 1100 °C (v inertni atmosferi)



MoS₂ nanocevrke (NTs) kot dodatek olju

- Jeklena kroglica (R < 0.03 μm) / Jeklena podlaga (R = 0.05 μm)
DIN 100Cr6 = AISI 52100; hardness = 62 HRC
- 3 N (670 MPa), 10 N (1000 MPa), 30 N (1450 MPa)
- 15,000 ciklov, 200 m, 0.1 m/s
- sobna temperatura
- PAO olje (Poly-Alpha-Olefin)

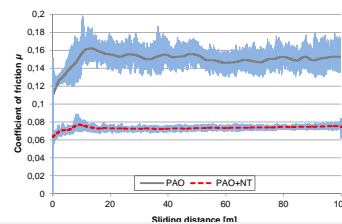
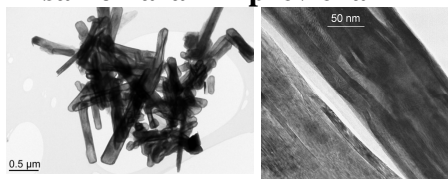


Linearno drsenje

M. Kalin in sod. et al.

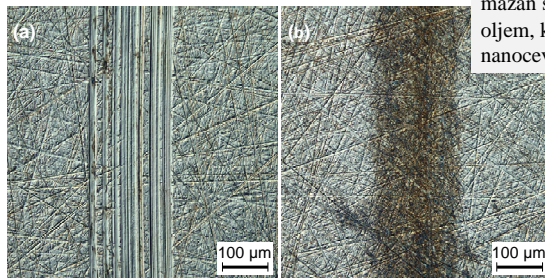
Statično trenje (lepenje) se ob dodatku 1 ut.% MoS₂ NTs v FRL 46 zmanjša za 50 %

Testiranje MoS₂ nanocevk za uporabo v industrijskih mazivih in samomazalnih prevlekah

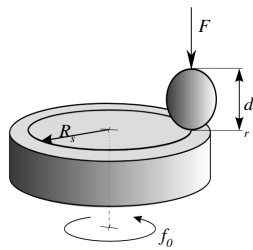


KALIN Mitjan in sod., Wear. 280/281 (2012) 36.

Tipično zmanjšanje trenja za kontakt, ki je bil mazan s čistim baznim PAO oljem (PAO) in oljem, ki mu je bilo primešano 5 ut.% nanocevk MoS₂ (PAO + NT).

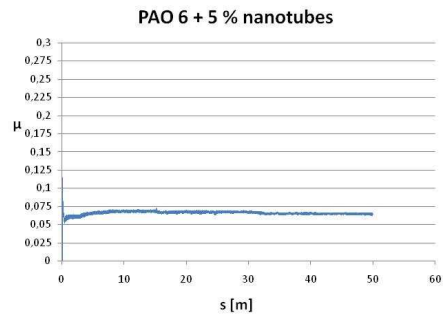
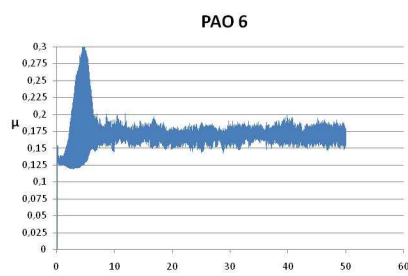


Optični slike obrabnih sledi na jeklenem disku po 100 m drsenja jeklene kroglice. Kontakt je bil mazan z (a) čistim PAO baznim oljem in (b) s PAO oljem in (b) s PAO oljem, ki mu je bilo dodanih 5 ut.% nanocevk MoS₂.



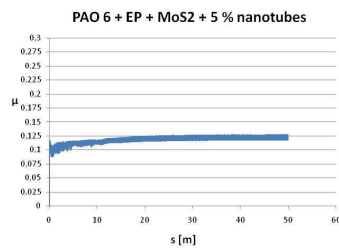
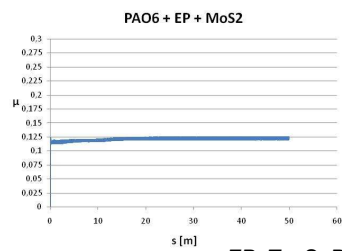
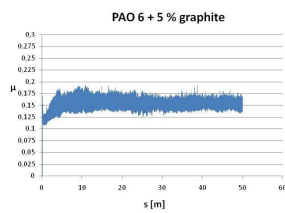
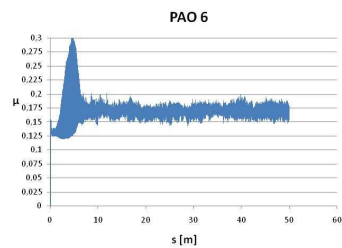
- Radij kroga: 7 mm
- Obremenitev: 10 N (1000 MPa)
- Pot: 50 m, 1137 ciklov, 50-200 m, 0.1 m/s
- Hitrost: 5mm/s

Trenje se zmanjša za 60 %.

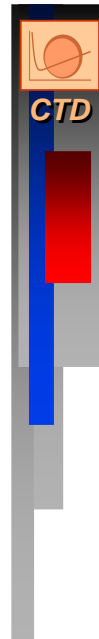


M. Kalin, J.
Kogovšek in sod.

Primerjava med EP dodatki, standardnim MoS₂ in nanocevkami MoS₂

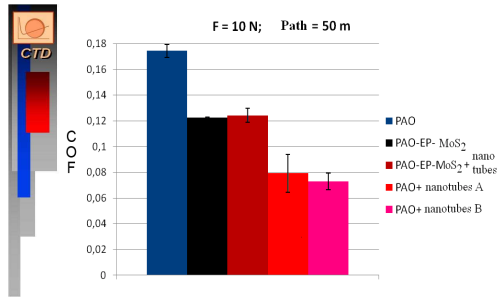


EP: Zn, S, P, klorirani parafini, ...



Najpomembnejši rezultati

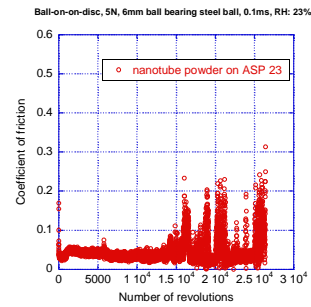
1. MoS₂ nanocevkke omogočajo nižje trenje kot običajne ploščice MoS₂



2. Nanocevkke MoS₂ lahko učinkovito nadomestijo strupene dodatke za ekstremne tlake- EP aditive

3. Nanocevkke MoS₂ so izvrstne za zmanjšanje lepenja in za nizke hitrosti

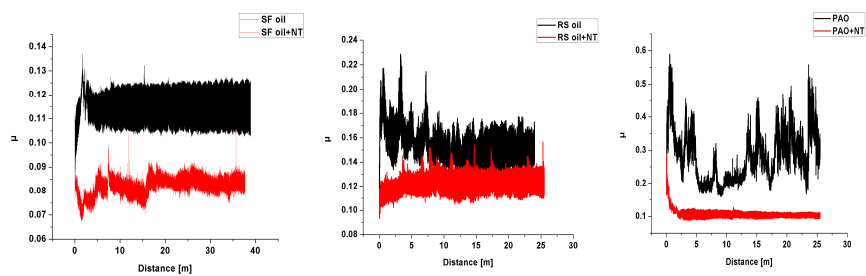
4. MoS₂ nanocevkke so učinkovito suho mazivo



Uppsala University

MoS₂ nanocevkke (NT) v sončničnem (SF) in olju oljne ogrščice (RS)

Jeklo (AISI 316) disk-pin; flat-on-flat konfiguracija; 2 wt. % of NTs

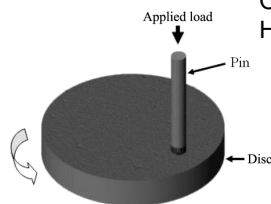


40 % zmanjšanje trenja

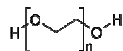
25 % zmanjšanje trenja

65 % zmanjšanje trenja

Obremenitev: 1 N
Hitrost: 1 cm/s

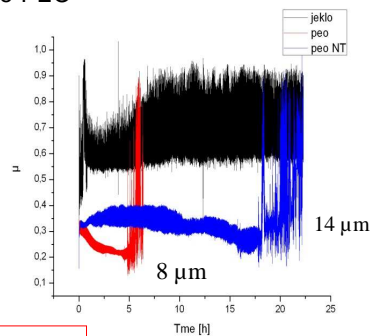
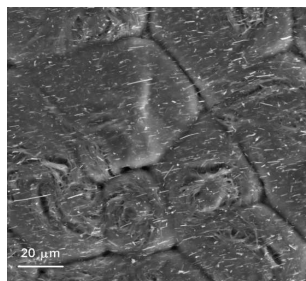


JELENČ Janez in sod., *Rastlinska olja z dodanimi nanocevkami MoS₂ kot učinkovita zelena maziva.*
Posvetovanje o tribologiji, hladilno mazalnih sredstvih in tehnični diagnostiki SLOTRIB 2012, [COBISS.SI-ID 26299175]



Samomazalni kompoziti

Vodotopni in biokompatibilni Polyethilen oxide-PEO Pin-on-disk

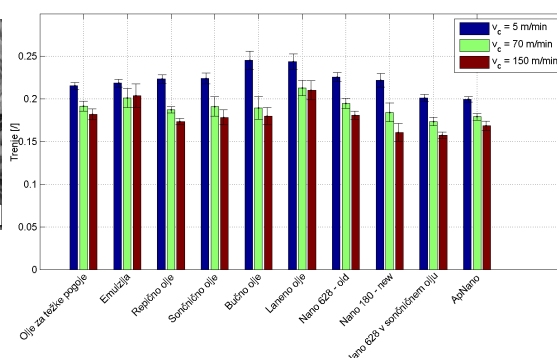
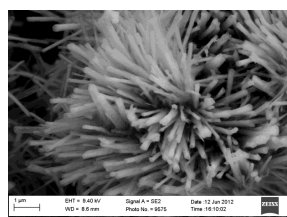


Uporaba: za nanašanje maziva na težko dostopna mesta, za polimerne litijeve baterije

25ut.%/PEO; 1cm/s; 1N

REMŠKAR Maja in sod. *Samo-mazalni polimerni nanokompozit na osnovi polietilenov oksida-PEO z dodanimi nanocevkami MoS₂*, Posvetovanje o tribologiji, hladilno mazalnih sredstvih in tehnični diagnostiki SLOTRIB 2012 [COBISS.SI-ID 26299431]

Hladilno mazalna sredstva z dodatkom nanocevk MoS₂



Primerjava koeficientov trenja pri uporabi različnih hladilno mazalnih sredstev, v odvisnosti od rezalni hitrosti pri $F_n = 50 \text{ N}$

PUŠAVEC Franci in sod., *Nano hladilno mazalna sredstva in analiza tornih razmer pri obrezovalnih procesih*, Posvetovanje o tribologiji, hladilno mazalnih sredstvih in tehnični diagnostiki SLOTRIB 2012 [COBISS.SI-ID 26299687]

MoS₂ nanocevkke za hladilno mazalna sredstva (HMS)

F. Pušavec, J. Kopač
in sod.

Dormer A002
(klasično)



Dormer A108
(namensko)



Sveder:

$d = \varnothing 8 \text{ mm}$

Material obdelovanca:

Nerjaveče jeklo

Parametri:

$f = 48 \text{ mm/min}$

$= 0.12 \text{ mm/obr}$

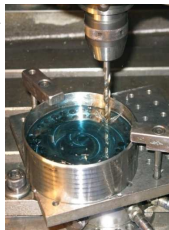
$V_c = 400 \text{ rev/min}$

$L_1 \text{ luknja} = 20 \text{ mm}$

Suho



Konvencionalna
HMS



Konvencionalna
HMS + 1 % Nano tube



Univerza
v Ljubljani



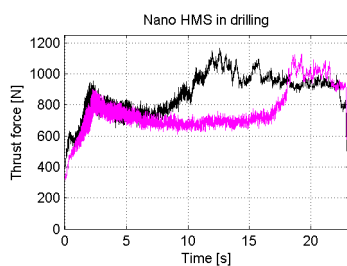
Laboratorij za
ODREZAVANJE



Inštitut "Jožef
Stefan"

Slide 37

HMS (Tween 5%, Dormer
3.75%)



HMS+nano (0.6%)

$F_{\text{nano}} \rightarrow -15\%$



15 % zmanjšanje energije potrebne za vrtnanje

F. Pušavec, J. Kopač
in sod.



Univerza
v Ljubljani



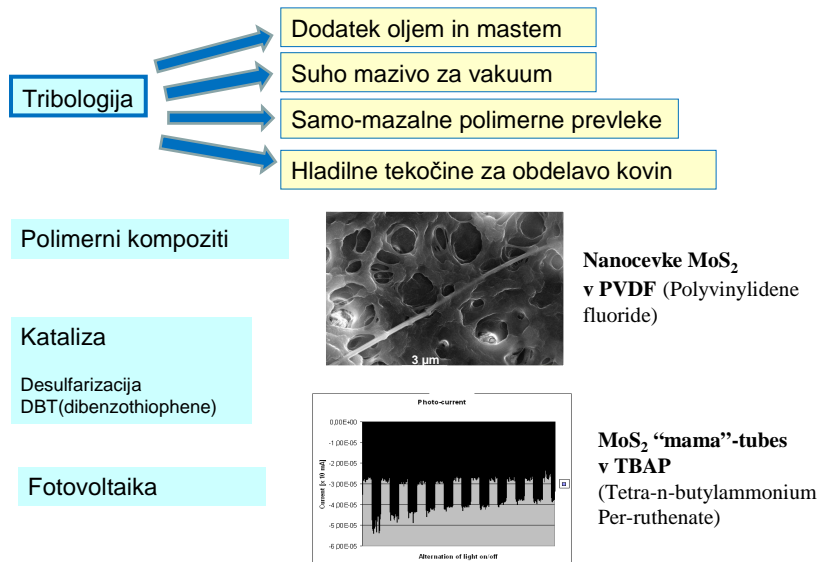
Laboratorij za
ODREZAVANJE



Inštitut "Jožef
Stefan"

Slide 38

Potencialna uporaba nanocevk MoS₂



www.nanotul.com

Podjetje NanoTul d.o.o. je visokotehnološko podjetje s področja razvoja in proizvodnje novih materialov. Podjetje je spin-off podjetje Instituta Jožef Stefan (IJS) in je včlanjeno v Tehnološki Park Ljubljana. Plod znanja je razvoj novih materialov zaščitenih s patenti, katerih inventorji smo ustanovitelji podjetja.

Razvoj (IJS) in komercializacija (Nanotul d.o.o.) morfoloških hibridnih nanomaterialov za:

- maziva (industrijska olja, masti, suha maziva za visokotlačne obremenitve v vakuumu) – sodelovanje s Strojno fakulteto in OLMA
- nanoelektroniko (nanožičke, "field effect" (FET) tranzistorji)
- sončne celice
- polimerne kompozite, itd.

200 nm

NANOVARNOST

1. Nekateri primeri toksičnosti nanomaterialov
2. Detekcija nanodelcev v zraku
3. Priporočila za varno delo

Vstopne poti v človeško telo

Možne poškodbe

Vnos nanodelcev

MOŽGANI

HRANA

PLJUČA

DIHANJE

JETRA

KOŽA

IMUNSKI SISTEM

KOSTNI MOZEG

VEZI

G.Hunt, Univ. of Surrey, Velika Britanija

alveolar macrophage

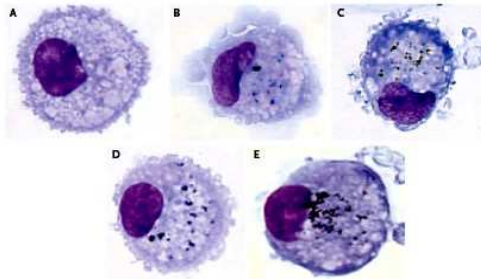
only live in lower airway

alveolar macrophage removing particles

"Jožef Stefan" Institute

Ogljik iz dieselskih motorjev škoduje delovanju pljuč pri zdravih otrocih
(The New England Journal of medicine, July 6, 2006)

Jonathan Grigg



Razpolovna doba za ogljikove delce v makrofagih je 3.9 mesecev. Vsak $1 \mu\text{m}^2$ ogljika v makrofagih povzroči 17 % zmanjšanje siljenega izdiha v sekundi.

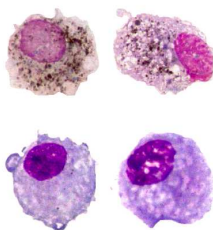
V primerjavi z bencinskimi motorji, diesel motorji proizvajajo manj CO_2 , ampak **več NO_x in nanodelcev**. Študije na podganah so pokazale, da visoke doze črnega ogljika iz dieselskih motorjev povzročajo pljučnega raka. Mehanizem nastanka raka je povezan z visokimi dozami nanodelcev in z obremenitvijo pljuč zaradi nalaganja ogljika.

"Jožef Stefan" Institute

Nabiranje ogljika v makrofagih pri odraslih in otrocih, ki so bili izpostavljeni dimu pri izgorevanju **biomase** (*Science of the Total Environment 345 (2005) 23*)

Jonathan Grigg

Gondar odrasel Gondar otrok



UK odrasel

UK otrok



Goreče skulpture-Maribor EPK 2012

Ogljikovi nanodelci iz dima pri izgorevanju biomase povzročijo dva milijona smrti na leto, večinoma majhnih otrok. Površina makrofagov prekrita z ogljikovimi nanodelci je pri etiopskih ženskah in otrocih kar 10 krat večja kot pri angleških.

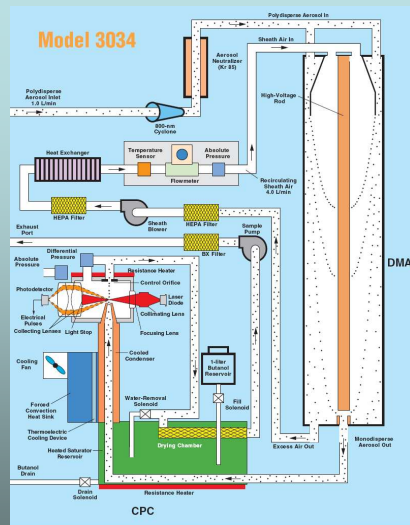
"Jožef Stefan" Institute

Detekcija nanodelcev

TSI model, cost > 50.000 Eur



Velikost delcev:
10 to 487nm
Koncentracije:
do $2,4 \cdot 10^6$ NPs / cm³



Analizator mobilnosti delcev
(Differential mobility analyzer)

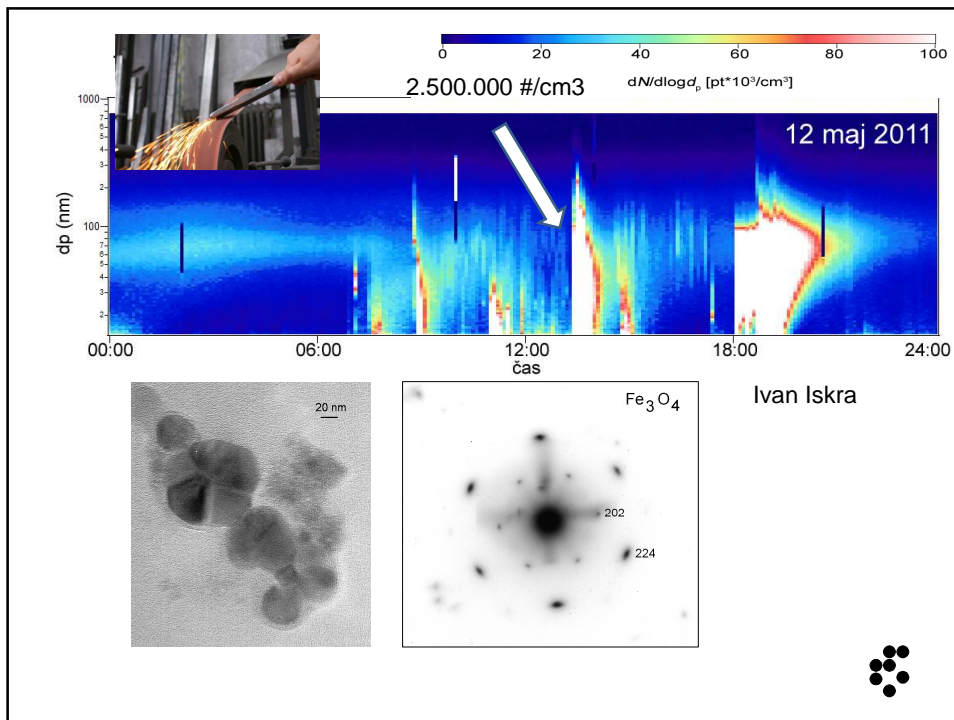
Kondenzacijska posoda

“Jožef Stefan” Institute



Ivan Iskra





Fe₂O₃

Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons,
TR Pisanic, Biomaterials 28 (2007) 2572

Celica PC 12 izolirana iz tumorja nadledvične žleze, 24 ur po izpostavljenosti 1.5 mM anionski raztopini Fe nanodelcev; puščice kažejo tipične endosome nastale z endocitozo.

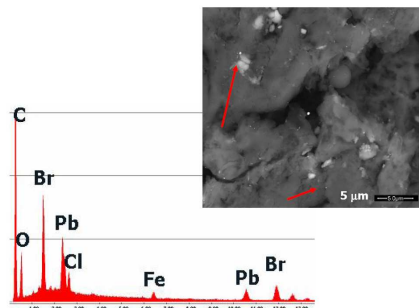
Živčni rastni dejavnik, ki je potreben za rast, diferenciacijo in preživetje nevronov centralnega in centralnega in perifernega živčnega sistema, povzroči, da celice PC 12 generirajo rast dolgih celičnih izrastkov, nevrinov. Izpostavljenost koncentracijam od 0.15 do 15mM NP zmanjša preživelost celic PC12 ter njihovo zmožnost za proženje nevrinov

Fe₃O₄ Enhancement of neurite outgrowth in PC12 cells by iron oxide nanoparticles, JA Kim, et al., Biomaterials 32 (2011) 2871.

Namensko narejeni eksplozivi

- Pirotehnika
- Razstreliva v rudarstvu in gradbeništvu,
- v vojaških operacijah in pri vojaških vajah.

Pri eksploziji nanodelci dobijo veliko hitrost v stran od centra eksplozije, kar jih med seboj oddalji in prepreči združevanje in s tem ohranja njihovo povečano kemijsko aktivnost.



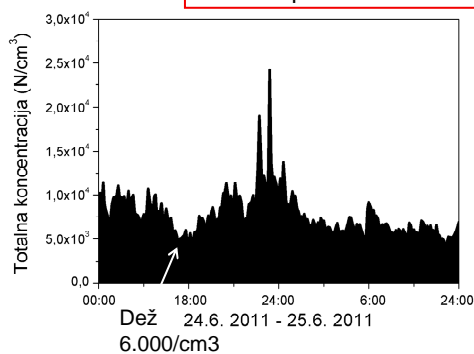
Presek bezgavke civilista iz Sarajeva, ki je zbolel za Hodgkin-ovo boleznijo (limfni rak): rentgenski spekter kaže prisotnost več vrst nanodelcev. (Antonietta M. Gatti, University of Modena & Reggio Emilia)

Ognjemet ob praznovanju 20. letnice samostojnosti Slovenije

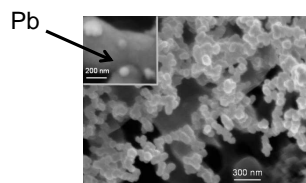


Začetek: 22:21
Trajanje: 5 minut
1.val: 22:38 (150 nm;
19.000 delcev/cm³)
2.val: 23:20 (60 nm;
24.000 delcev/cm³)
Oddaljenost: ~ 300m
Veter: 1 m/s SV (stran
od merilne postaje)

Ocena: sproščenih 10^{15} nanodelcev



Trajanje 1 meritve: 6 minut
Količina zraka: 1,5 litra



Ivan Iskra



Sestava delcev po ognjemetu

Barve ognjemeta: rdeča,
oranžna, rumena, bela,
modra, zelena.

Magnezij (Mg) – zelo reaktivna kovina za bele iskre in sestavina za žareče zvezde;
Aluminij (Al) – najpogosteje uporabljen v moderni pirotehnik, saj povzroči svetel, bel plamen;

Baker (Cu)- za modro barvo,

Svinec (Pb)- za vžig in za razpadajoče zvezde,

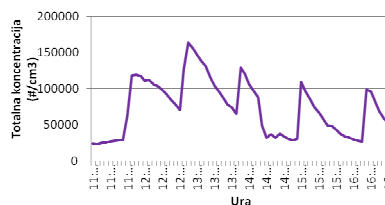
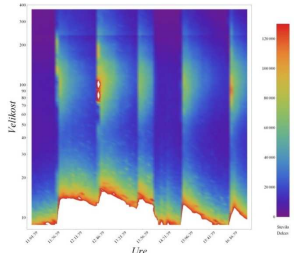
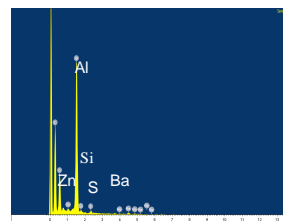
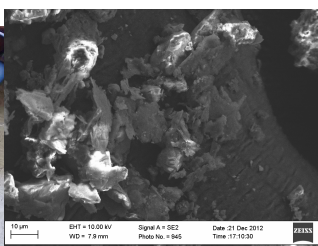
Železo (Fe) - za rumene, pahljačaste iskre;

Kalij (K)- najpogosteje uporabljen oksidant;

Kalcij (Ca)-za oranžno bravo



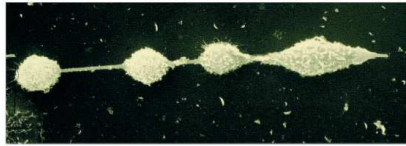
Otroške kresničke/iskrice



<http://www.dnevnik.si/slovenija/v-ospredju/lepi-a-nevarni-za-zdravje>

Azbesti, kvarz, vlakna, nanocevke, nanožice

Vnetje, prihod makrofagov, zabrazgotinjenje, pljučni rak, migracija skozi pljuča do poprsnice, smrtonosni tumor.



Štirje makrofagi "napadajo" 80 μm dolgo nitko azbesta (Prof. K. Donaldson, University of Edinburgh).



100 let od prvih svaril o nevarnosti azbestnih vlaken do prepovedi uporabe azbestov

Definicija vlakna: dolžina je večja od treh premerov. Vlakno, ki je ožje od $3\mu\text{m}$, lahko prodre v alveolska področja pljuč. Vlakna daljša od $15\mu\text{m}$ so predolga, da bi jih makrofagi lahko odstranili.

Kvarz (kremen)-rudarstvo, kamnoseštvo, steklarstvo, gradbeništvo

Več letna izpostavljenost prahu-mikronski delci (nekaj mg/m^3) → smrtna oblika fibroze (Seaton A (1995). *Silicosis. In Occupational Lung Diseases, 3rd edition, Philadelphia, USA*)

Priporočena osebna zaščita: rokavice, očala, maske s HEPA filtri



Proizvodnja ogljikovih nanocevk, CEA, Francija

www.maskspnmore.com



HEPA- High Efficiency Particulate Air Filter zadrži vse delce z velikostjo nad 300 nm, najboljši pa nad 100 nm. Pretok 85litrov/min

Oznake filtrov: NIOSH (HEPA)

National Institute for Occupational Safety and Health

EU standard EN 149

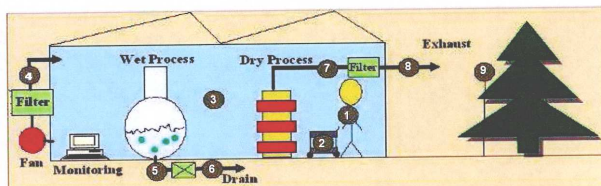
P100: zadrži 99.97% delcev (nad 300 nm)

P95: zadrži 95% delcev (nad 300 nm)



www.security.globalsources.com

Industrijska in pol-industrijska proizvodnja nanoprahov



Tovarna nanomaterialov naj bi bila opremljena z detektorji nanodelcev na vseh ključnih pozicijah: ob reaktorju, na mestu, kjer se gibljejo zaposleni, v izpuhu in odplakah in z referenčno postajo zunaj delavnice.

Zaščitna obleka pri delu z nanoprahovi v suhi obliki:

- neporozna in električno prevodna delovna obleka z nadtakom,
- celoobrazna maska z virom čistega zraka za dihanje
- dvojne rokavice iz ustreznega materiala.

Posebna pozornost:

- pri čiščenju reaktorskih posod, čiščenju delovnih prostorov s sesalci (ne sme priti do nabiranja nanoprahov znotraj sesalnega sistema, saj je nevarnost samovžiga),
- pri prelaganju materiala v zbirne ali transportne posode. Operaterji v proizvodnji naj bi bili ločeni od proizvodnih prostorov s prosojno steno.

Zaključki



Nanotehnologija ima svetle in temne plati

Med pozitivne dosežke sodijo :

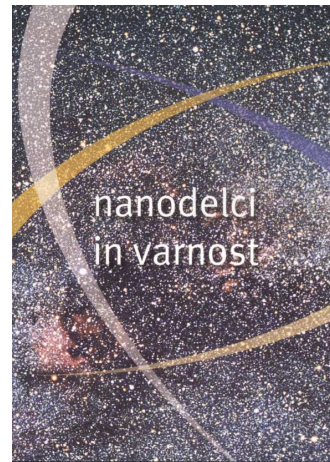
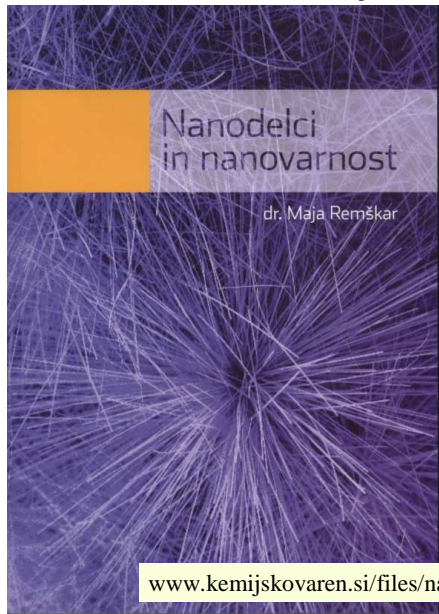
- novi materiali za učinkovitejšo rabo energije, za medicino in večfunkcionalne naprave
- detekcijske in mikroskopske metode za zaznavanje nanodelcev v ozračju

Senčne plati:

- Pomanjkanje zakonodaje in regulative na področju nanovarnosti
- Diktat kapitala nad poslovno etiko
- Nepoznavanje nevarnosti nenadzorovanih emisij nanodelcev v okolje



http://www.kemijskovaren.si/files/nanodelci_in_varnost.pdf



Ministrstvo za zdravje,
Urad za kemikalije

www.kemijskovaren.si/files/nano_knjiga.pdf

