

PŘÍPRAVA Kladně nabitých cyklodextrinových sorbentů pro per- a polyfluorované alkylové látky

Mareš David

Sekce - NANOTECHNOLOGIE,
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 3. ročník
Bakalářský studijní program – NANOTECHNOLOGIE

Abstrakt: Per- a polyfluorované alkylové látky (PFAS) jsou perzistentní polutanty, které představují vážné riziko pro zdraví i životní prostředí. V této práci byl vyvinut nový sorbent na bázi β -cyklodextrinu (DA- β -CD-PMDA), kombinující inkluzní komplexaci a elektrostatické interakce. Sorbent vznikl funkcionalizací β -cyklodextrinu pomocí *N,N,N'*-trimethylethan-1,2-diaminu a zesíťováním s dianhydridem kyseliny pyromellitové (PMDA). Charakterizace (FTIR, NMR, SEM) potvrdila úspěšnou syntézu i vhodnou morfologii. Titračními ^{19}F NMR experimenty byly stanoveny asociační konstanty K_a až $5,5 \cdot 10^5$. Sorpční účinnost pro čtyři PFAS byla hodnocena pomocí hmotnostní spektrometrie; distribuční koeficienty $\log D$ dosáhly až 3,76. DA- β -CD-PMDA vykázal srovnatelnou či vyšší účinnost než fluorované cyklodextrinové sorbenty a konvenční sorbenty, přičemž neobsahuje fluorované skupiny, což z něj činí udržitelný sorbent pro odstranění PFAS z vody.

Klíčová slova: PFAS, cyklodextrin, polymer, sorbent, PMDA

1. Úvod

Per- a polyfluorované alkylové látky (PFAS) představují vážnou výzvu pro moderní environmentální chemii. Díky své vysoké stabilitě [1] a odolnosti vůči biologickému i chemickému rozkladu byly tyto látky často označovány jako „věčné chemikálie“ [2]. Jejich perzistence v životním prostředí, schopnost bioakumulace a spojení s řadou negativních účinků na lidské zdraví i ekosystémy [1] vedly k výraznému nárůstu zájmu o efektivní a cílené metody jejich odstranění z kontaminovaných vodních zdrojů.

Mezi dostupnými technologiemi pro zachytávání PFAS z vodního prostředí zaujímá sorpce klíčové postavení [3]. Kromě běžně používaných materiálů, jako je aktivní uhlí nebo iontovýměnné pryskyřice [4], se stále větší pozornost věnuje i novým typům sorbentů na bázi cyklodextrinů [5]. Cyklodextriny a jejich deriváty nabízejí unikátní kombinaci hydrofobní dutiny a chemicky modifikovatelných funkčních skupin, díky čemuž jsou schopny vytvářet inkluzní komplexy s organickými kontaminanty včetně PFAS [6]. Tato vlastnost je dále posílena možností chemických modifikací, které umožňují zacílení na specifické látky nebo zlepšení sorpční kapacity [7].

Cílem této práce bylo připravit nový polymerní sorbent na bázi β -cyklodextrinu, který bude obsahovat nabitě funkční skupiny zajišťující elektrostatickou přitažlivost k aniontovým PFAS. Zesíťováním pomocí vhodného činidla pak vznikla nerozpustná polymerní síť schopná efektivní sorpce. V rámci práce byla provedena syntéza a charakterizace tohoto materiálu a následně bylo ověřeno jeho chování vůči vybraným PFAS jak v podobě monomeru, tak výsledného polymeru. Výsledky byly dále porovnány s dostupnou literaturou a diskutovány z pohledu praktické použitelnosti i potenciálu pro další výzkum.

2. Per- a polyfluorované alkylové látky

Per- a polyfluorované alkylové látky (PFAS) jsou syntetické sloučeniny obsahující plně nebo částečně fluorovaný alkylové řetězec. Díky extrémně silné vazbě C-F vykazují výjimečnou chemickou i tepelnou stabilitu, hydrofobní a oleofobní chování, a téměř žádnou biologickou

rozložitelnost. Tato stabilita z nich činí látky mimořádně odolné vůči přirozené degradaci, což je důvod, proč jsou často označovány jako „věčné chemikálie“. [3]

Od poloviny 20. století se PFAS rozšířily v průmyslu i každodenním životě – od nepřilnavého nádobí a voděodolných textilií až po hasicí pěny a zdravotnické prostředky. Jejich přítomnost byla prokázána v pitné vodě, půdě, atmosféře i v krvi volně žijících zvířat. Zdravotní dopady zahrnují mimo jiné imunitní toxicitu, hormonální dysbalance, poruchy vývoje a zvýšené riziko některých typů rakoviny. [2]

Kvůli perzistenci a tendenci bioakumulace v organismech představují PFAS globální ekologický problém. Mnoho běžných metod čištění vody je vůči PFAS neúčinných – právě proto je výzkum nových remediačních strategií, jako je sorpce pomocí funkčních materiálů tak naléhavý. [1]

3. Sorpce

Sorpce je proces, při kterém se látky z kapalně nebo plynné fáze vážou na povrch nebo do objemu jiného materiálu – sorbentu. Tento mechanismus se dělí na dvě hlavní formy: adsorpci (vazba na povrch) a absorpci (vniknutí dovnitř struktury sorbentu). U většiny sorbentních materiálů převažuje adsorpce, často kombinovaná s dalšími interakcemi, jako jsou iontová výměna, vodíkové vazby nebo inkluzní komplexace. [8]

Při odstraňování kontaminantů z vodního prostředí hraje sorpce zásadní roli díky své jednoduchosti, nízkým provozním nákladům a široké použitelnosti. Výkon sorpčního systému závisí na vlastnostech sorbentu (povrchová plocha, chemické funkční skupiny, porozita) i sorbované látky (velikost, náboj, polarita). Pro znečišťující látky jako je PFAS je výzvou jejich hydrofobní a aniontová povaha – proto jsou efektivní především ty sorbenty, které kombinují hydrofobní interakce s elektrostatickou přitažlivostí. [9]

Nejslibnější typy sorbentů, které kombinují tyto interakce, jsou na bázi cyklodextrinu.

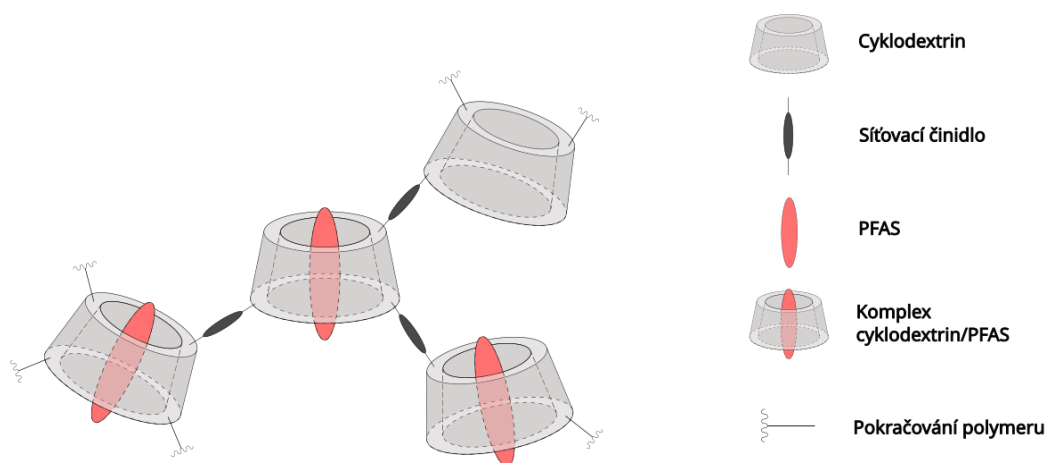
4. Cyklodextrinové sorbenty

Cyklodextriny (CD) jsou cyklické oligosacharidy složené z 6-8 glukózových jednotek (α -, β - a γ -CD), které vytvářejí toroidní strukturu s hydrofobní dutinou a hydrofilním vnějším povrchem. Díky této unikátní architektuře dokážou tvořit inkluzní komplexy s různými organickými látkami – hostované molekuly se „uzavírají“ do dutiny cyklodextrinu, což z něj činí efektivní nástroj pro zachyt hydrofobních znečišťujících látek. [10]

Pro environmentální aplikace se cyklodextriny často chemicky modifikují a dále zesítují do polymerní struktury, čímž vznikají tzv. cyklodextrinové sorbenty nebo nanohouby (nanosponges). Takové materiály kombinují vysokou sorpční kapacitu, selektivitu a ekologickou šetrnost – základní stavební jednotka (škrob) je biologicky odbouratelná a sorbenty neobsahují toxické ani perzistentní složky. [10]

Výhodou cyklodextrinových sorbentů je možnost cílené funkční modifikace, například zavedením aminových nebo kvartérních amoniových skupin. Tyto úpravy přidávají sorbentu elektrostatickou přitažlivost k aniontovým kontaminantům, jako jsou PFAS. Kombinací hydrofobních interakcí (dutina) a elektrostatických sil (vnější funkční skupiny) lze výrazně zvýšit afinitu k širokému spektru látek. [11]

Tato práce navazuje na tento koncept syntézou nového cyklodextrinového sorbentu, který kombinuje elektrostaticky nabitě funkční skupiny s hydrofobními dutinami pro zachyt aniontových PFAS molekul.



Obrázek 4.1. Schéma sorpce PFAS pomocí CD sorbentu.

5. Syntéza cyclodextrinového sorbentu

Nejprve byla provedena syntéza 6^A-O-*p*-toluensulfonyl-β-cyclodextrinu (TsCD) dle literatury [12]. Reakce vedla ke vzniku směsi izomerů a nezreagovaných výchozích látek, proto bylo provedeno čištění podle postupu uvedeného v literatuře [13]. Tím byl získán čistý TsCD (obrázek 5.1) s výtěžkem 27 %, který byl dále využit v následující syntéze substituovaného cyclodextrinu.

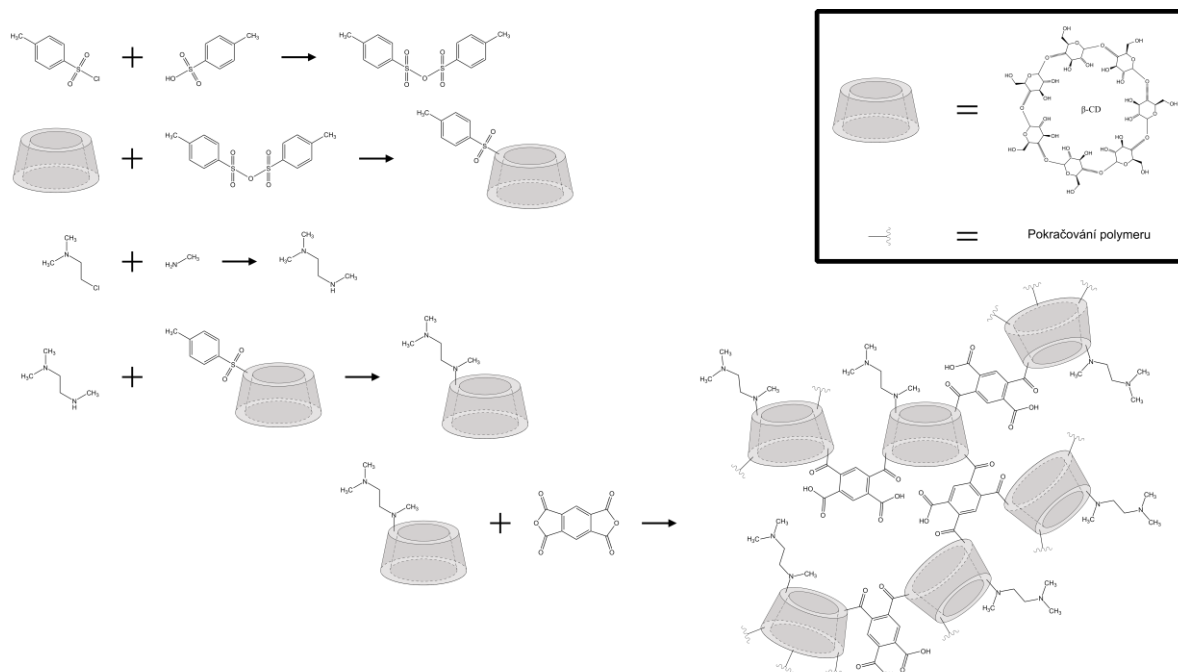
Následně byl syntetizován *N,N,N'*-trimethylethan-1,2-diamin (EDA) dle literatury [14] s výtěžkem 64 %. Tento produkt (obrázek 5.1) byl použit společně s TsCD k přípravě substituovaného cyclodextrinu.

6^A-((2-(Dimethylamino)-1-(methyl)ethyl)amino-6^A-deoxy-β-cyclodextrin (DA-β-CD) byl syntetizován podle modifikovaného postupu literatury [13]. Reakce vedla ke vzniku cílového produktu (obrázek 5.1) spolu s nezreagovanými výchozími látkami a vedlejšími produkty. Z tohoto důvodu byly provedeny následné purifikační kroky.

Nečistoty byly odstraněny pomocí kolony naplněnou iontoměničem Dowex®, inspirovanou metodikou uvedenou v literatuře [13]. Výtěžek reakce byl 71 %. Čistota DA-β-CD a kontrola úspěšné syntézy byla zkontrolována pomocí LS-NMR, kde NMR spektrum bylo se shodou s literaturou. Na hmotnostní spektrometru Sciex byla ověřena úspěšnost prvotní zkoušky syntézy, kde HRMS spektrum bylo se shodou s literaturou.

Polymerace substituovaného cyclodextrinu s využitím karbonyldiimidazolu (CDI) [15] byla testována při různých molárních poměrech. Ve všech případech však vznikl ve vodě rozpustný materiál, a to i při výrazně vyšším podílu CDI. Výsledky naznačují nedostatečné zesíťování či tvorbu pouze oligomerů neschopných vytvořit stabilní trojrozměrnou síť. Z tohoto důvodu bylo od použití CDI upuštěno.

Na základě těchto výsledků bylo rozhodnuto využít pro síťování dianhydrid kyseliny pyromellitové (PMDA) inspirováno literaturou [16]. Při návrhu syntézy polymerního sorbentu byl původně plánován screening různých molárních poměrů mezi DA-β-CD a PMDA, obdobně jako tomu bylo u předchozích pokusů s CDI. Jako výchozí poměr byl zvolen poměr 1:6 (DA-β-CD:PMDA), který byl převzat z literatury. Tento poměr byl experimentálně ověřen jako první a vedl k úspěšné polymeraci již při prvním pokusu. Výsledný materiál (DA-β-CD-PMDA) byl nerozpustný ve vodě, měl požadované vlastnosti a byl dále rozemlet na homogenní prášek pomocí kryogenního mlýnku a použit pro charakterizaci a sorpční testy. Díky tomu nebylo nutné dále optimalizovat poměry reaktantů. Schéma celkové reakční série je zobrazeno na následujícím obrázku (obrázek 5.1).



Obrázek 5.1 Schéma reakční série.

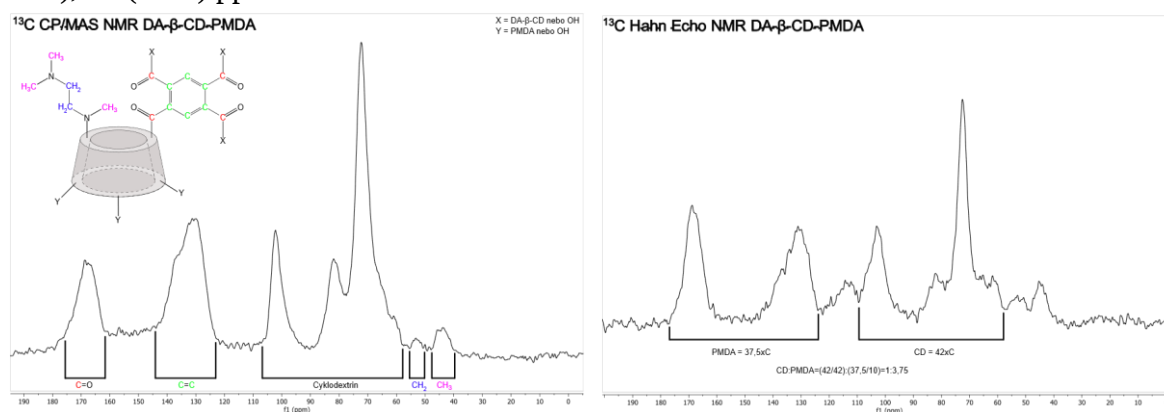
6. Charakterizace připraveného sorbentu

NMR spektroskopie

Struktura DA-β-CD-PMDA byla ověřena pomocí ^{13}C CP MAS SS-NMR, kde byly detekovány signály β-cyklodextrinu, trimethylethan-1,2-diaminu a aromatických i karbonylových uhlíků z PMDA, což potvrzuje úspěšné zesíťování.

Z Hahn Echo SS-NMR spektra byl pomocí integrace signálů stanoven poměr DA-β-CD:PMDA jako 1:3,75, což ukazuje na vysoký stupeň zesíťování. Tomu odpovídá i vypočtená molekulová hmotnost základní jednotky polymeru – 2036,4 g/mol. Tento výsledek potvrzuje efektivní tvorbu prostorové sítě, klíčové pro sorpční vlastnosti materiálu.

Zápis ze spektra: ^{13}C CP/MAS NMR(100,53 MHz, pevná fáze): $\delta = 168$ (C=O, esterová vazba), 144-123 (C=C, aromatické jádro), 102 (C-1), 82 (C-4), 79-57 (C-2, C-3, C-5, C-6), 53 (CH₂), 44 (CH₃) ppm.



Obrázek 6.1 NMR spektra.

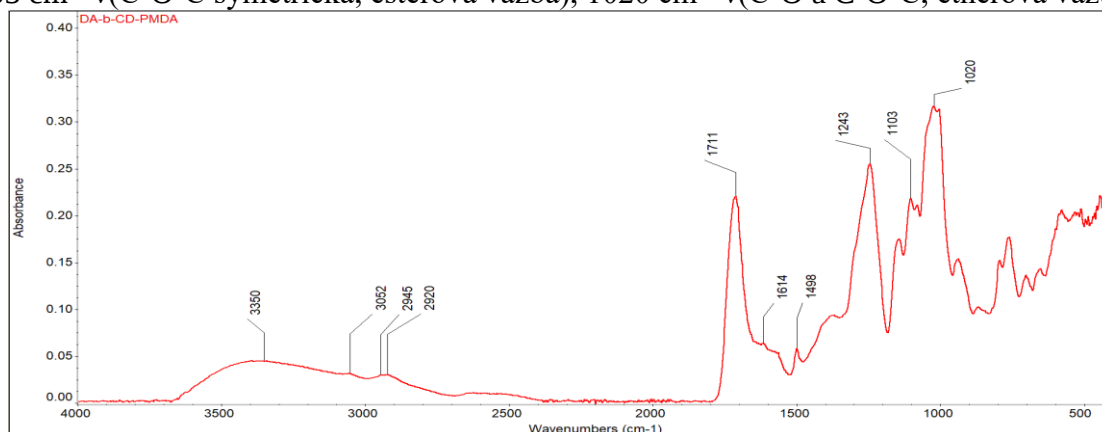
FTIR spektroskopie

FTIR spektroskopie potvrdila přítomnost charakteristických funkčních skupin a chemické propojení mezi DA-β-CD a PMDA. Ve spektru byly pozorovány pásy O–H (3350 cm^{-1}), C–H aromatických (3052 cm^{-1}) i alifatických vazeb (2945 a 2920 cm^{-1}) a výrazný pás esterové

C=O vibrace při 1711 cm^{-1} . Aromatické jádro PMDA se projevilo pásy při 1614 a 1498 cm^{-1} , vazby C–O–C byly identifikovány v oblasti 1243 , 1103 a 1020 cm^{-1} .

Absence absorpce v oblasti $1800\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ svědčí o úplné přeměně anhydridových skupin na estery. Výsledky potvrzují úspěšné zesíťování DA- β -CD pomocí PMDA a vznik polymerní struktury.

Zápis ze spektra: IR: 3350 cm^{-1} ν (O-H, cyklodextrin a vlhkost), 3052 cm^{-1} ν (C-H, aromatické jádro), 2945 cm^{-1} ν (C-H asymetrická, alifatický řetězec), 2920 cm^{-1} ν (C-H symetrická, alifatický řetězec), 1711 cm^{-1} ν (C=O, esterová vazba), 1614 cm^{-1} ν (C=C, aromatické jádro), 1498 cm^{-1} ν (C=C, aromatické jádro), 1243 cm^{-1} ν (C-O-C asymetrická, esterová vazba), 1103 cm^{-1} ν (C-O-C symetrická, esterová vazba), 1020 cm^{-1} ν (C-O a C-O-C, etherová vazba).



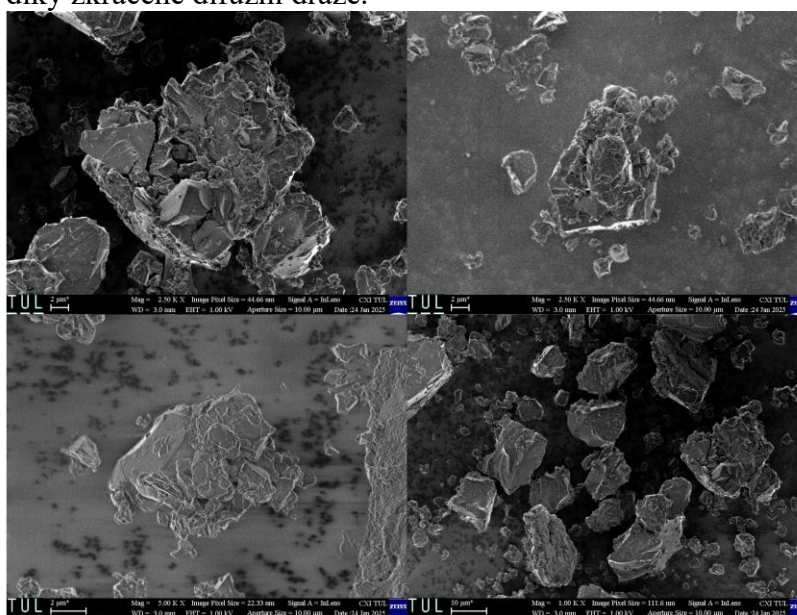
Obrázek 6.2 FTIR spektrum.

SEM

Struktura DA- β -CD-PMDA byla analyzována pomocí SEM. Snímky ukázaly heterogenní morfologii tvořenou nepravidelnými, ostře ohraničenými částicemi o velikosti několika mikrometrů. Při vyšším zvětšení byly patrné lámavé hrany a vrstvený povrch.

Disperze částic a rozdílné velikosti odpovídají mechanickému mletí v kryogenním mlýnku. Nebyly pozorovány známky sférolitické struktury ani aglomerace, což potvrzuje vznik ostrých, nesférických fragmentů.

Drsný a porézní povrch zvyšuje specifický povrch sorbentu a tím i počet aktivních míst. Tato struktura je typická pro zesíťované cyklodextrinové polymery [17] a příznivě ovlivňuje kinetiku sorpce díky zkrácené difuzní dráze.



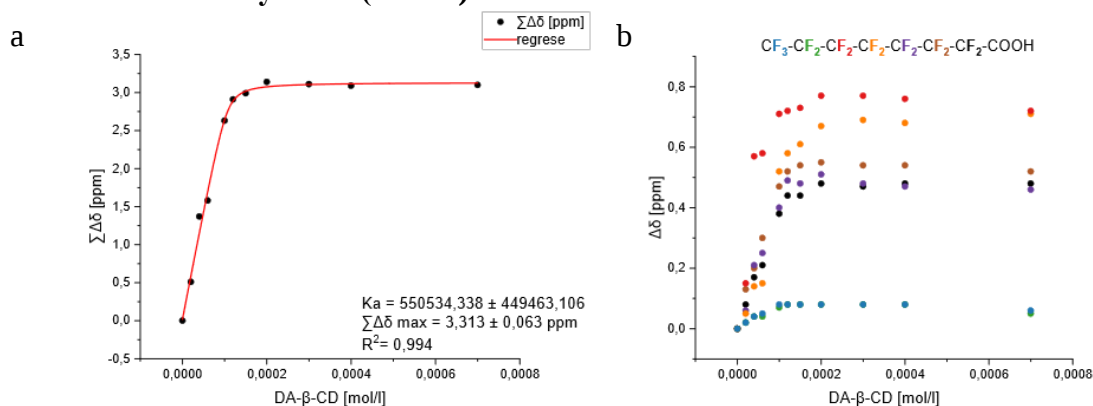
Obrázek 6.3 SEM snímky.

7. Interakce PFAS a monomeru DA-β-CD

Interakce mezi jednotlivými PFAS a monomerem DA-β-CD byla studována pomocí ^{19}F NMR spektroskopie. Změny chemických posunů fluorových signálů ($\Delta\delta$) byly použity jako indikátory tvorby inkluzního komplexu mezi PFAS a DA-β-CD. Celkový součet $\Delta\delta$ ($\Sigma\Delta\delta$) pro všechny fluorové atomy v molekule PFAS byly následně vyneseny jako funkce koncentrace DA-β-CD a aproximován pomocí kvadratického modelu 1:1 komplexace, který je popsán rovnicí:

$$\Sigma\Delta\delta = (m - b) \cdot \left(\frac{c + S + \frac{1}{K_a} - \sqrt{\left(c + S + \frac{1}{K_a}\right)^2 - 4 \cdot c \cdot S}}{2 \cdot S} + b \right) \quad (7.1)$$

Perfluoroktanová kyselina (PFOA)

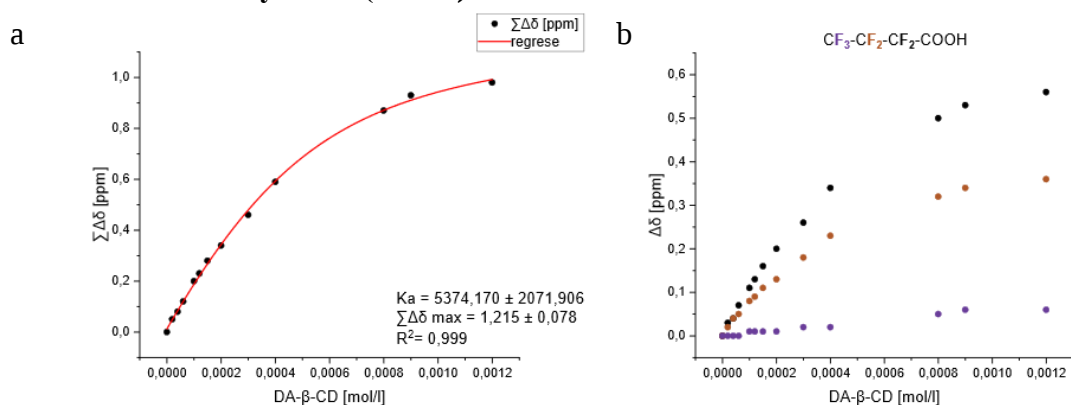


Obrázek 7.1 a) Suma změn posunů PFOA b) změny chemických posunů PFOA.

U kyseliny perfluoroktanové (PFOA) byl pozorován výrazný posun fluorových signálů $\Sigma\Delta\delta$ (obrázek 7.1 a) již při velmi nízkých koncentracích DA-β-CD, přičemž došlo k rychlému nárůstu $\Sigma\Delta\delta$, který se následně ustálil při hodnotě přibližně 3,3 ppm. Tento průběh odpovídá tvorbě stabilního 1:1 komplexu a byl dobře popsán regresní funkcí ($R^2 = 0,994$). Z regresní analýzy byla stanovena asociační konstanta $K_a = 5,5 \cdot 10^5$, což značí velmi silnou interakci PFOA a DA-β-CD.

Rozdíly $\Delta\delta$ jednotlivých fluorových skupin (obrázek 7.1 b) ukazuje, že největší posun byl pozorován pro centrální fluorované segmenty molekuly, což naznačuje, že tyto části jsou pravděpodobně zasunuty do dutiny cyklodextrinu. Koncové skupiny byly ovlivněny méně, což je v souladu s předpokládanou orientací molekuly v komplexu.

Perfluorbutanová kyselina (PFBA)



Obrázek 7.2 a) Suma změn posunů PFBA b) změny chemických posunů PFBA.

U kyseliny perfluorbutanové (PFBA) byl průběh změn $\Sigma\Delta\delta$ (obrázek 7.2 a) výrazně odlišný. Maximální posun dosáhl hodnoty přibližně 1,2 ppm, přičemž odpovídající asociační konstanta byla $K_a = 5,4 \cdot 10^3$ a $R^2 = 0,999$. Tato výrazně nižší afinita může být přičítána kratšímu perfluorovanému řetězci, který méně efektivně interaguje s hydrofobní dutinou DA- β -CD. Navíc slabší elektrostatická přitažlivost karboxylovou skupinou PFBA a kationtovým okolím DA- β -CD může přispívat k menší stabilitě vzniklého komplexu.

Individuální posuny fluorovaných skupin u PFBA (obrázek 7.2 b) byly obecně nižší a rozložení $\Delta\delta$ ukazuje na částečnou inkluzi nebo dynamickou interakci bez jasně definované orientace. Výrazné rozdíly v $\Delta\delta$ mezi různými pozicemi fluoru byly minimální, což může naznačovat spíše povrchovou nebo difuzní interakce než stabilní inkluzní komplex.

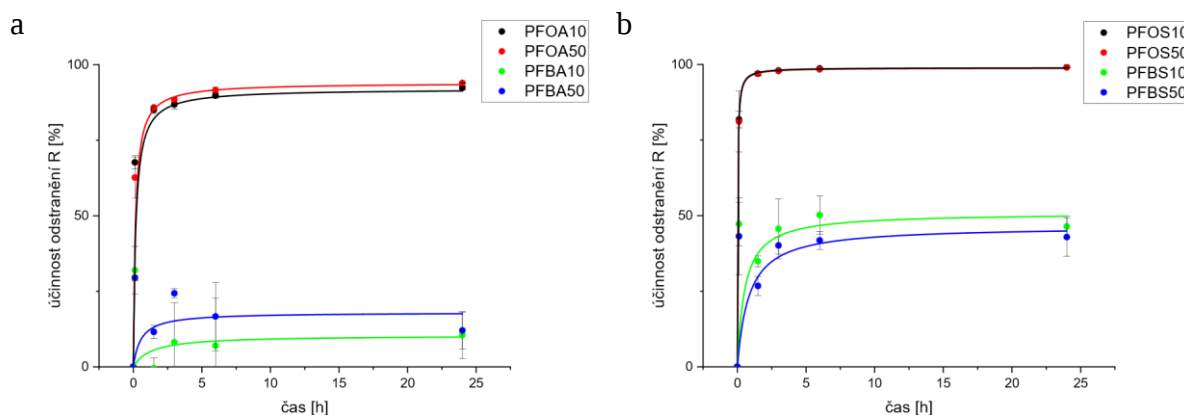
8. Sorpce PFAS na sorbent DA- β -CD-PMDA

Sorpční účinnost připraveného sorbentu DA- β -CD-PMDA byla hodnocena pro čtyři PFAS reprezentující dvě funkční skupiny – karboxylové kyseliny (PFOA, PFBA) a sulfonové kyseliny (perfluoroktansulfonová kyselina – PFOS, perfluorbutansulfonová – PFBS). Pro každou z těchto látek byla provedena sorpce ze dvou různých počátečních koncentrací ve vodném roztoku: 10 ng/ml a 50 ng/ml. Přidaného polymeru bylo v každém vzorku 20 mg. Označení PFOA10, PFOS50 apod. tedy odpovídá dané látce a použité počáteční koncentraci PFAS. Výsledky byly vyjádřeny jako účinnost odstranění v čase R vypočítaná podle rovnice:

$$R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (8.1)$$

a distribuční koeficient $\log D$ po 24 hodinách vypočítaný podle rovnice:

$$\log D = \log \left(\frac{C_s}{C_w} \right) \quad (8.2)$$



Obrázek 8.1 a) Účinnost odstranění PFOA a PFBA b) účinnost odstranění PFOS a PFBS.

U PFOA byla dosažena vysoká sorpční účinnost – po 90 minutách přesáhla 85 % a po 24 hodinách dosáhla 92 % (PFOA10) a 94 % (PFOA50). Tomu odpovídají i vysoké hodnoty $\log D$ (2,78 a 2,89), které potvrzují silnou afinitu DA- β -CD-PMDA k této látce, nezávisle na koncentraci. Sorpce probíhala rychle a poté se ustálila.

Naproti tomu PFBA vykazovala nízkou sorpci – pouze 10–12 % po 24 hodinách ($\log D$ 0,77 a 0,84). Výsledky však mohly být ovlivněny kontaminací při měření. Navíc byl pozorován vyšší rozptyl dat a nestabilní časový průběh.

Srovnání obou karboxylových kyselin ukazuje výraznou preferenci sorbentu pro dlouhořetězcové PFAS. Rozdíly mezi koncentracemi 10 a 50 ng/ml byly zanedbatelné.

Sulfonové kyseliny měly obecně vyšší sorpční účinnost. U PFOS bylo odstraněno 97 % již za 90 minut a po 24 hodinách 99 % ($\log D$ 3,70–3,76). PFBS dosáhla střední sorpce (43–46 %) s $\log D$ 1,57 a 1,64, tedy vyšší než u PFBA.

Rozdíly mezi PFOS a PFBS i mezi sulfonovými a karboxylovými analogy lze vysvětlit větší elektrostatickou přitažlivostí sulfonové skupiny a delší délkou perfluorovaného řetězce, který zvyšuje hydrofobitu molekuly. To vede k vyšší afinitě k hydrofobní dutině cyklodextrinu. Výsledky tedy naznačují, že sorpce PFAS na DA- β -CD-PMDA je synergicky ovlivněna jak typem funkční skupiny, tak délkou řetězce.

9. Porovnání DA- β -CD-PMDA s jinými β -CD sorbenty a konvenčními sorbenty

Pro zhodnocení sorpční účinnosti připraveného polymeru DA- β -CD-PMDA byly získané výsledky porovnány s dostupnou literaturou zaměřenou na cyklodextrinové sorbenty. Srovnání se zaměřovalo především na distribuční koeficienty ($\log D$) a selektivitu vůči krátko- a dlouhořetězcovým PFAS.

Ve studii [18] byly popsány polymery na bázi β -cyklodextrinu zesítované epichlorhydrinem, hexamethylendiisokyanátem a vodě nerozpustným β -cyklodextrinem. Pro PFOA tyto materiály dosahovaly $\log D$ v rozmezí 1,0–2,7 a pro PFOS 1,6–2,9. Naproti tomu sorbent DA- β -CD-PMDA dosáhl hodnot $\log D$ 2,78–2,89 pro PFOA a 3,70–3,76 pro PFOS, což potvrzuje jeho vyšší afinitu k těmto látkám. Jelikož uvedená práce [18] nesledovala sorpci krátkořetězcových PFAS, není možné provést přímé srovnání v této oblasti.

Další relevantní srovnání poskytuje literatura [19], která popisuje fluorované cyklodextrinové polymery připravené za použití fluorovaných síťovacích činidel. I přesto, že tyto materiály vykazují dobrou sorpci PFAS, hodnoty $\log D$ dosažené sorbentem DA- β -CD-PMDA byly srovnatelné napříč celým spektrem testovaných látek (PFOA, PFBA, PFOS, PFBS). To je významné z hlediska environmentální bezpečnosti, neboť fluorované síťovací složky mohou samy představovat ekologické riziko. DA- β -CD-PMDA tak nabízí možnost dosažení vysoké účinnosti bez nutnosti použití perzistentních složek.

Pro úplnější kontext byly výsledky rovněž porovnány s běžně používanými konvenčními sorbenty, zejména s granulovaným aktivním uhlím (GAC) a biouhly. Podle údajů z literatury [20] vykazují biouhly nižší afinitu k PFBS ($\log D = 0,9$ – $1,28$), PFOA ($1,43$ – $2,65$) a PFOS ($1,80$ – $3,46$), než jakých dosáhl DA- β -CD-PMDA. Hodnoty pro PFBA uvedeny nebyly. U GAC byly $\log D$ vyšší než u všech výše zmíněných materiálů, což potvrzuje jeho stále mimořádnou sorpční kapacitu.

Přestože připravený sorbent nedosahuje v absolutních číslech úrovně GAC, vykazuje vyšší účinnost než běžné biouhly, a v některých případech se blíží výkonu aktivního uhlí. Navíc nabízí výhodu selektivity, chemické upravitelnosti a absence fluorovaných struktur, což z něj činí atraktivní alternativu pro selektivní odstranění PFAS z vody.

10. Závěr

Tato práce se zabývala přípravou a charakterizací nového cyklodextrinového sorbentu určeného pro odstranění per- a polyfluoralkylových látek (PFAS) z kontaminovaných vodních systémů. Na základě modifikace β -cyklodextrinu pomocí N,N,N'-trimethylethan-1,2-diaminu (DA- β -CD) a následného zesítování dianhydridem kyseliny pyromellitové (PMDA) byl úspěšně připraven polymerní sorbent DA- β -CD-PMDA, jehož struktura byla potvrzena pomocí SS-NMR a FTIR spektroskopie. SEM analýza ukázala mikronizovanou strukturu s členitým po-vrchem, která je příznivá pro sorpční aplikace.

Interakce mezi PFAS a DA- β -CD byla dále ověřena pomocí ^{19}F NMR titračních experimentů, které potvrdily tvorbu inkluzních komplexů, zejména u dlouhořetězcových PFAS. Výsledné asociační konstanty ukázaly, že DA- β -CD vykazuje silnou afinitu k PFOA ($K_a = 5,5 \cdot 10^5$) a výrazně nižší k PFBA ($K_a = 5,4 \cdot 10^3$), což odpovídá pozorovanému trendu ve sorpčních experimentů s DA- β -CD-PMDA.

Sorpční testy prokázaly vysokou účinnost DA- β -CD-PMDA při odstranění PFOA (až 94 %) a PFOS (až 99 %) z vodního prostředí, zatímco účinnost sorpce krátkořetězcových PFAS (PFBA, PFBS) byla znatelně nižší. Rozdíly v distribučních koeficientech $\log D$ dále potvrdily,

že sorbent je výrazně selektivní vůči delším řetězcům a sulfonovým skupinám. Výsledky byly srovnány s dostupnou literaturou, přičemž DA- β -CD-PMDA vykazoval srovnatelné nebo lepší hodnoty $\log D$ než některé fluorované β -CD sorbenty, přičemž jeho nespornou výhodou je absence fluorovaných síťovacích struktur.

Oproti konvenčním sorbentům, jako jsou biouhly, nabízí DA- β -CD-PMDA lepší účinnost a afinitu ke krátko- i dlouhořetězcovým PFAS. Vzhledem k těmto vlastnostem lze připravený sorbent považovat za slibného kandidáta pro další vývoj v oblasti remediace vod kontaminovaných PFAS.

Tato práce přispívá k vývoji pokročilých, ekologicky přijatelných sorbentů pro odstranění PFAS z vod. Navržený polymer kombinuje vysokou sorpční účinnost s absencí perzistentních fluorovaných složek, což z něj činí atraktivní řešení pro moderní remediační technologie. Navíc na tuto práci bude navazovat plánovaný článek na tento sorbent.

Literatura

- [1] SINGH, Nalin a Ching Yi Jennifer HSIEH. Exploring Potential Carcinogenic Activity of Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances Utilizing High-Throughput Toxicity Screening Data. online. *International Journal of Toxicology*, roč. 40 (2021), č. 4, s. 355–366. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/10915818211010490>.
- [2] SINCLAIR, Georgia M.; Sara M. LONG a Oliver A. H. JONES. What are the effects of PFAS exposure at environmentally relevant concentrations? online. *Chemosphere*, roč. 258 (2020), s. 127340. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127340>.
- [3] LEUNG, Shui Cheung Edgar; Dushanthi WANNINAYAKE; Dechao CHEN; Nam-Trung NGUYEN a Qin LI. Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS) - Challenges and opportunities in sensing and remediation. online. *Science of The Total Environment*, roč. 905 (2023), s. 166764. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166764>.
- [4] ZENG, Chao; Ariel ATKINSON; Naushita SHARMA; Harsh ASHANI; Annika HJELMSTAD et al. Removing per- and polyfluoroalkyl substances from groundwaters using activated carbon and ion exchange resin packed columns. online. *AWWA Water Science*, roč. 2 (2020), č. 1, s. e1172. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aww2.1172>.
- [5] WACŁAWEK, Stanisław; Kamil KRAWCZYK; Daniele SILVESTRI; Vinod V. T. PADIL; Michał ŘEZANKA et al. Cyclodextrin-based strategies for removal of persistent organic pollutants. online. *Advances in Colloid and Interface Science*, roč. 310 (2022), s. 102807. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102807>.
- [6] KRABICOVÁ, Ilona; Silvia Lucia APPLETON; Maria TANNOUS; Gjylilje HOTI; Fabrizio CALDERA et al. History of Cyclodextrin Nanosponges. online. *Polymers*, roč. 12 (2020), č. 5, s. 1122. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym12051122>.
- [7] YAKUPOVA, Linara R.; Anna A. SKUREDINA; Tatina Yu KOPNOVA a Elena V. KUDRYASHOVA. In Vitro Biological Properties of Cyclodextrin-Based Polymers: Interaction with Human Serum Albumin, Red Blood Cells and Bacteria. online. *Polysaccharides*, roč. 4 (2023), č. 4, s. 343–357. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polysaccharides4040020>.
- [8] AYANDA, Olushola S.; Olalekan S. FATOKI; Folahan A. ADEKOLA a Bhukumusa J. XIMBA. Removal of tributyltin from shipyard process wastewater by fly ash, activated carbon and fly ash/activated carbon composite: adsorption models and kinetics. online. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, roč. 88 (2013), č. 12, s. 2201–2208. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jctb.4088>.
- [9] TAN, Xiao; Pradeep DEWAPRIYA; Pritesh PRASAD; Yixin CHANG; Xumin HUANG et al. Efficient Removal of Perfluorinated Chemicals from Contaminated Water Sources Using Magnetic Fluorinated Polymer Sorbents. online. *Angewandte Chemie*

International Edition, roč. 61 (2022), č. 49, s. e202213071. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.202213071>.

[10] FATIMA, Noor; Syed Haroon KHALID; Kiran LIAQAT; Ali ZULFIQAR a Rabia MUNIR. Beta-Cyclodextrin: A Cyclodextrin Derivative and its Various Applications. *Polymer Science: Peer Review Journal*, roč. 4 (2023), č. 5, s. 1–4.

[11] CHEIRSILP, Benjamas a Jaruporn RAKMAI. Inclusion complex formation of cyclodextrin with its guest and their applications. online. *Biology, Engineering and Medicine*, roč. 2 (2017), č. 1. Dostupné z: <https://doi.org/10.15761/BEM.1000108>.

[12] ZHONG, Ning; Hoe-Sup BYUN a Robert BITTMAN. An improved synthesis of 6-O-monotosyl-6-deoxy- β -cyclodextrin. online. *Tetrahedron Letters*, roč. 39 (1998), č. 19, s. 2919–2920. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)00417-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)00417-1).

[13] POPR, Martin; Simona HYBELBAUEROVÁ a Jindřich JINDŘICH. A complete series of 6-deoxy-monosubstituted tetraalkylammonium derivatives of α -, β -, and γ -cyclodextrin with 1, 2, and 3 permanent positive charges. online. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, roč. 10 (2014), č. 1, s. 1390–1396. Dostupné z: <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.142>.

[14] DE COSTA, Brian R.; Lilian RADESCA; Lisa DI PAOLO a Wayne D. BOWEN. Synthesis, characterization, and biological evaluation of a novel class of N-(arylethyl)-N-alkyl-2-(1-pyrrolidinyl)ethylamines: structural requirements and binding affinity at the σ receptor. online. *Journal of Medicinal Chemistry*, roč. 35 (1992), č. 1, s. 38–47. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/jm00079a004>.

[15] DHAKAR, Nilesch Kumar; Adrián MATENCIO; Fabrizio CALDERA; Monica ARGENZIANO; Roberta CAVALLI et al. Comparative Evaluation of Solubility, Cytotoxicity and Photostability Studies of Resveratrol and Oxyresveratrol Loaded Nanosponges. online. *Pharmaceutics*, roč. 11 (2019), č. 10, s. 545. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11100545>.

[16] APPLETON, Silvia Lucia; Maria TANNOUS; Monica ARGENZIANO; Elisabetta MUNTONI; Arianna Carolina ROSA et al. Nanosponges as protein delivery systems: Insulin, a case study. online. *International Journal of Pharmaceutics*, roč. 590 (2020), s. 119888. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119888>.

[17] MOULAHCENE, Lamia; Mohamed SKIBA; Nicolas MILON; Hammache FADILA; Frédéric BOUNOURE et al. Removal Efficiency of Insoluble β -Cyclodextrin Polymer from Water–Soluble Carcinogenic Direct Azo Dyes. online. *Polymers*, roč. 15 (2023), č. 3, s. 732. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym15030732>.

[18] ABAIE, Elham; Manish KUMAR; Naveen KUMAR; Yilang SUN; Jennifer GUELFO et al. Application of β -Cyclodextrin Adsorbents in the Removal of Mixed Per- and Polyfluoroalkyl Substances. online. *Toxics*, roč. 12 (2024), č. 4, s. 264. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/toxics12040264>.

[19] CHING, Casey; Yuhan LING; Brittany TRANG; Max KLEMES; Leilei XIAO et al. Identifying the physicochemical properties of β -cyclodextrin polymers that determine the adsorption of perfluoroalkyl acids. online. *Water Research*, roč. 209 (2022), s. 117938. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117938>.

[20] FABREGAT-PALAU, Joel; Miquel VIDAL a Anna RIGOL. Examining sorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in biochars and other carbon-rich materials. online. *Chemosphere*, roč. 302 (2022), s. 134733. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134733>.