

Prírodné tektosilikáty ako potenciálne matrice multifunkčných adsorbentov

Mgr. Mária Nováková¹, Prof. Ing. Eva Chmielewská, CSc.¹, Ing. Helena Pálková, PhD.²,
RNDr. Jozef Kravčák, PhD.³, RNDr. Ľubica Puškelová⁴, Ing. Marián Marton, PhD.⁵

¹Katedra environmentálnej ekológie, Prírodovedecká fakulta UK v Bratislave,
Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

²Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 3484/9, 841 04 Bratislava

³Fakulta elektrotechniky a informatiky TUKE, Letná 9, 042 00 Košice

⁴Ústav vied o Zemi SAV, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava

⁵Ústav elektroniky a fotoniky, FEI STU, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

ÚVOD

V posledných desaťročiach sa častejšie stretávame s pojmom biomimetika („bios“ život a „mimesis“ napodobňovanie) aj keď jej podstata je oveľa staršia. Ide o inšpiráciu z prírody, kedy sa napríklad bunky a tkanivá vytvárajú z vlastných biopolymérov – proteínov a podobných komplexov. Pre nás dôležitým zdrojom poznania sú anorganické materiály (biominerály), z ktorých sú tvorené kostry živočíchov, škrupiny, či ulity. Vznikajú kryštalizáciou anorganických látok v prostredí organických makromolekúl so zaujímavou štruktúrou i mechanickými vlastnosťami [1]. Ich makroskopické tvary, no rovnako mikroštruktúra biominerálov určuje množstvo ich fyzikálno-chemických vlastností. Uplatnenie biomimetiky môžeme využiť aj v oblasti nanorozmerov (1 – 100 nm), s čím súvisí pojem nanobiomimetika.

Pri ochrane vôd sú nanomateriály s vyšším adsorpčným povrchom a navyše s možnosťou úpravy ich povrchu inkorporovaním špecifických funkčných skupín o to významnejšie. Jedná sa predovšetkým o materiály na báze oxidov kovov, dendrimérov, zeolitov a uhlíkových nanorúrok [2]. Nanoobjekty okrem pozitívnych vlastností nesú aj negatívne, nakoľko sa vyskytujú v životnom prostredí a sú produktmi procesov spaľovania, vulkanickej činnosti, ba dokonca morských príbojov. Svojou veľkosťou môžu prenikať bunkovou stenou a pôsobiť nepriaznivo na ľudský organizmus (do organizmu sa dostávajú dýchaním a pokožkou). Príčina vzniku ochorení (astma, vplyv

na imunitný systém, kardiovaskulárne problémy, Alzheimer, Parkinson) je údajne v zmenách rovnováhy chemického procesu jednotlivých buniek [3].

Zeolity sú prirodzene sa vyskytujúce nízko-nákladové materiály, ktoré sú intenzívne skúmané ako účinné sorbenty pri úprave a dočisťovaní vôd z dôvodu ich vysokej účinnosti odstraňovania polutantov ťažkých kovov ale aj iných znečisťujúcich látok. Pri čistení (čírení) prírodných vôd sa rôznym podielom zúčastňujú aj všade prítomné polysacharidy ako chitosan, alginát a celulóza, ktoré možno klasifikovať ako alternatívne adsorbenty, a to na základe ich štruktúry, chemickej stability, fyzikálno-chemických vlastností a pod. v dôsledku vysokej selektivity predovšetkým k aromatickým zlúčeninám a kovom. Preto takýto rastlinný substrát na báze lignocelulózy (orechové škrupiny, pšeničné klasy, jadrá marhúl a iné) možno tiež kombinovať ako celulózolignínovú maticu s mikronizovaným zeolitom. Prírodné polysacharidy pre ich obnoviteľnosť a biologickú rozložiteľnosť predstavujú látky so širokým spektrom biomolekúl a sú v neustálych interakciách s inými zložkami životného prostredia [4]. Pozornosť vedcov, ale aj naša sa v tomto smere zamerala na procesy simulujúce prírodu a syntézu biomimetík, pričom ako stavebné komponenty využívame prírodný klinoptilolit a oxohydroxidy železa [5] a [6].

Nakoľko sa s ťažbou antimonitu na území dnešného Slovenska spája vyše tristo ročná tradícia, metalo-geometické oblasti obzvlášť Malých Karpát,

Nízkych Tatier či Spišsko-gemerského rudohoria patria k potenciálnym zdrojom tohto kovu aj vo vodách. Často používanou a ekonomicky nenáročnou metódou na zníženie koncentrácie polutantov z vôd je adsorpcia na početných prírodných materiáloch. Z ekonomického hľadiska má pre SR významný prínos predovšetkým domáci zeolit z ložiska pri Nižnom Hrabovci, ktorý je v tejto práci charakterizovaný a porovnávaný s inými magnetickými adsorbentami, ako sú komerčne dostupný GEH¹⁰⁴, nanoiron (nanofer 25S) ale aj Mn-Klinopur a maďarský Mn-zeolit [7].

MATERIÁL A METÓDY

Modelový roztok antimónu sa pripravil v deionizovanej vode za použitia K₂Sb(OH)₆ (> 99 %, ČR). Tento zásobný roztok antimoničnanu sme acidifikovali pomocou koncentrovanej kyseliny octovej na pH ~ 2,4 preto, aby sme v maximálne možnej miere vylúčili jeho zrážanie. Stanovenie rovnovážnej koncentrácie antimónu vo vzorkách sa uskutočnilo pomocou AAS na prístroji ZEE nit 700 v kooperácii s a.s. Zeocem, Bystré.

Pre realizáciu experimentálnej časti práce sa použil zeolit na báze klinoptilolitu z ložiska pri Nižnom Hrabovci s obsahom Fe cca 1 % (frakcia 0,2 – 0,5 mm), dodaný od jeho spracovateľa a.s. ZEOCEM Bystré. Pre účinnejšie odstraňovanie rôznych foriem antimónu bol povrch adsorbenta upravený pomocou sól-gélovej metódy [8, 9]. Prvková analýza vzoriek sa vykonala pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu SEM, Hitachi TM 3000 s integro-

Tab. 1 Priemerné hodnoty prvkovej analýzy vzoriek pomocou SEM-EDX

Element % hm	GEH	FeO(OH)-zeolit	Nanofer 25S (zoxidovaný)	Mn-zeolit HU	Mn-Klinopur SK	FeO(OH)
O	43,7	46	27,3	58,5	60,6	58,5
Mg	-	0,4	-	0,3	0,4	-
Al	0,4	5,2	0,5	4,6	4,5	-
Si	0,9	26,9	1,9	20,6	23,5	-
Mn	-	-	-	8,2	4,4	-
K	-	4,2	-	2,1	2,9	32,2
Ca	-	1,3	-	0,7	0,9	-
Fe	51,5	11,2	68,7	1,9	0,9	8,6
Sb	1,7	8	-	2,1	1,8	-
Na	-	-	1,6	0,9	-	0,7
Cl	1,6	-	-	-	-	-

Tab. 2 Merný povrch S(BET) vybraných adsorbentov

Adsorbent	Teplota aktivácie	S(BET) m ² g ⁻¹
FeO(OH)	100	148
FeO(OH)-zeolit	120	35,6
GEH ¹⁰⁴	120	298
Nanofer 25S	-	podľa výrobcu 25

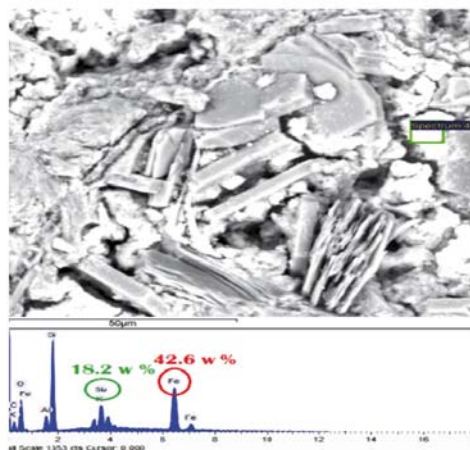
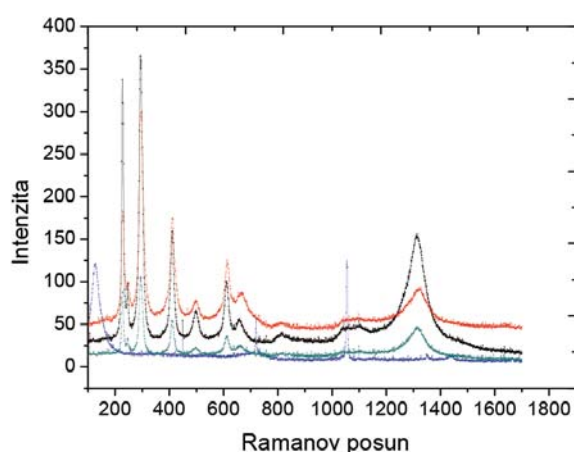
vaným EDS spektrometrom (EDS Oxford Instruments Swift ED 3000) na Fakulte elektrotechniky a informatiky TU Košice. Meranie adsorpčného povrchu S(BET) sa uskutočnilo pomocou S(BET) metódy pri teplote kvapalného dusíka (76K) na aparátúre Micromeritics ASAP 2400 na FCHPT STU v Bratislave. Prášková RTG difrakčná analýza bola realizovaná na prístroji BRUKER D8 Advance s Cu antikatódou, Ni K_β filtermi a detektorom LynxEye pri napätí 40 kV a prúde

IČ spektrá FeO(OH)-zeolitu boli porovnávané s inými magnetickými adsorbentami (GEH¹⁰⁴, samostatne s FeO(OH) a komerčným nanoferom 25S) a merané na FTIR spektrometri Nicolet 6700 (Thermo Scientific). Pre strednú IČ oblasť (4 000 – 400 cm⁻¹) sa použil DTGS detektor a KBr rozdeľovač lúča. Vzorky sa merali v transmisnom móde – technikou lisovania KBr tabletiiek (1 mg vzorky bol homogenizovaný s 200 mg KBr a zo zmesi sa vylisovala tabletká). Na me-

Účinnosť adsorpcie modifikovaného FeO(OH)-zeolitu k antimoničnanu sa porovnávala i so slovenským Mn-Klinopurom (aktivovaným s polyoxidmi mangánu) a podobným maďarským produktom.

DISKUSIA A ZÁVER

Pre pomerne veľký adsorpčný povrch spomedzi ostatných prírodných tektosilikátov je prírodný zeolit vhodný materiál pre prípravu tzv. magnetického adsorbenta, schopného odstraňovať rozsiahlejšiu kontamináciu vôd. V podstate sa jedná o obohatenie jeho povrchu a pórovitého systému o nanodispergované oxohydroxidy Fe(III), v ďalšom texte označovanom ako FeO(OH) – zeolit. Ako je vidieť z Tab. 1, SEM-EDX analýza potvrdila, že najvyšší obsah železa má zoxidovaný nanofer 25S (nanoiron), následne GEH a na treťom mieste FeO(OH)-zeolit. Priemerný obsah železa v FeO(OH)-zeolite predstavuje okolo 11 hm. %, pričom u tohto produktu sa cez SEM-EDX identifikovala najväčšia lokálna adsorpcia sledovaného Sb-polutantu spomedzi všetkých ostatných (18,2 hm. % Sb) – Obr. 1 (vpravo). V prírodnom klinoptilolite sa merný povrch S(BET) v závislosti od zrnitostnej frakcie pohybuje od 30 do 60 m²g⁻¹. Z Tab. 2 pre analýzu S(BET) údajov možno poukázať na fakt, že mer-



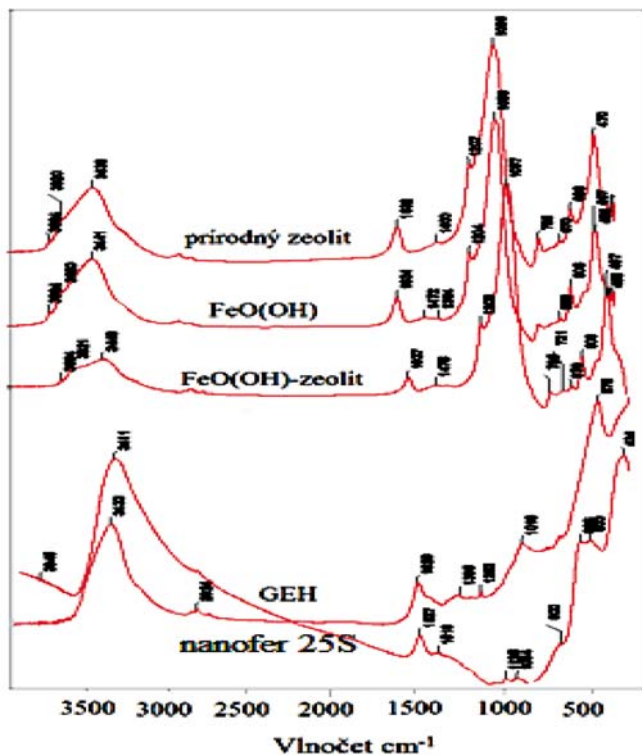
Obr. 1 Ramanove spektrum (vľavo) vybraných magnetických adsorbentov (— FeO(OH)-zeolit; — nanofer 25S; — GEH a — FeO(OH)); SEM-EDX analýza FeO(OH)-zeolitu s adsorbovaným antimoničnanom (vpravo).

40 mA. Jednotlivé minerálne fázy v zeolite sa identifikovali podľa katalógu JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) porovnaním experimentálnych záznamov s katalógovými (č. 22-1236, 13-0304 pre klinoptilolit) v spolupráci s ÚVZ SAV.

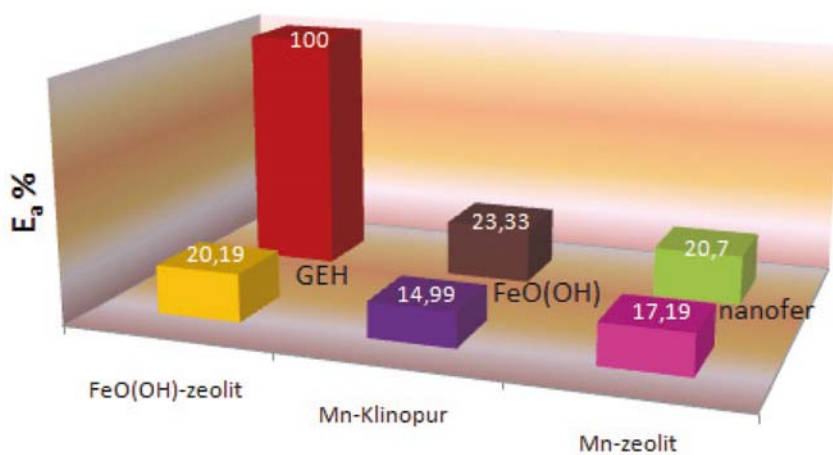
ranie a na úpravu spektier sa použil program OMNIC. Ramanove spektrum bolo merané pomocou Ramanovho spektrometra Jobin Yvon Labram 300 v geometrii rozptylu 80 x (NA = 0,75) a HeNe laserom pri vlnovej dĺžke 632,8 nm a s výkonom osvetlenia 17 mW.

ný povrch FeO(OH) je 148 m²g⁻¹, pre GEH¹⁰⁴ 298 m²g⁻¹ ale pre FeO(OH) zeolit v zrnitostnej frakcii 0,2-0,5 mm sa S(BET) takmer nezmenil.

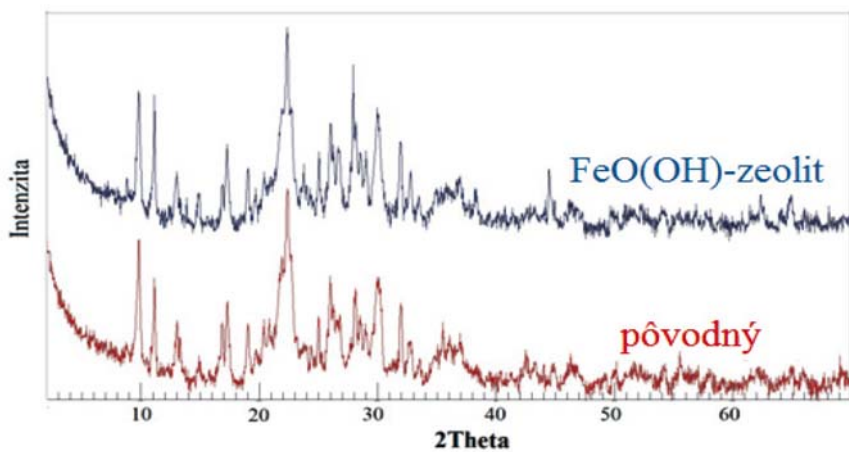
Z analýzy Ramanovho spektra na obr. 1 vyplýva, že zoxidovaný nanofer 25S sa mohol vplyvom foko-



Obr. 2 IČ spektrum FeO(OH)-zeolitu v porovnaní so vzorkami GEHu, nanoferu (nanoferu 25S), prírodnej formy zeolitu a samostatného FeO(OH).



Obr. 3 Účinnosť adsorpcie vybraných magnetických adsorbentov k antimoničnanu v porovnaní so 100% účinnosťou GEH-u.



Obr. 4 RTG spektrum pôvodného a modifikovaného klinoptilolitu (FeO(OH)-zeolitu)

vaného laserovho žiarenia prekryštalizovať na nižší oxohydroxid Fe, možno forme blízkej v GEH produkte (z magnetitu na akagenit). Pôsobením lasera na vzorku môže dochádzať podľa niektorých literárnych zdrojov k potenciálnemu roztaveniu zrníek a teda agregácii nanočastíc [8]. Podobné spektrá FeO(OH)-zeolitu, GEHu a zoxidovaného nanoferu 25S totiž poukazujú na určitú príbuznosť oxidov železa.

Pri analýze vzoriek pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FT IR) dochádza pri bežných teplotách v každej molekule k vibráciám jednotlivých atómov, molekúl, resp. časti molekúl, pričom IČ spektrum môže poskytnúť užitočné informácie predovšetkým o funkčných skupinách molekúl s heteroatómami a teda ich polárnych väzbách, ktoré vykazujú intenzívnejšie absorpčné pásy v porovnaní s väzbami nepolárnymi. IČ spektrá zeolitu prírodného a modifikovaného s FeO(OH) podľa Obr. 2 majú charakteristické absorpčné pásy v strednom IČ pásme, v oblasti vlnočtov 200 – 1300 cm⁻¹, čo sú typické vibrácie tetraedrickej siete hliníktokremičitanov. Oblasť poukazujúca na vodu v dutinách zeolitu je pri vlnočtoch 1630 až 3690 cm⁻¹. Spektrum syntetizovaného FeO(OH)-zeolitu uvádzame na Obr. 2 ako 3. zhora, kde ďalšie charakteristické píky ležia pri vlnočtoch 3448 a 455 až 467 cm⁻¹.

FTIR spektrum však jednoznačne neodhalilo existenciu nového kryštalického Fe-oxidu v predmetnej FeO(OH)-modifikácii zeolitu, pravdepodobne z dôvodu prekryvania charakteristických pásov pre Fe-O pri vlnočtoch 490, 599, 1370 a 1580 cm⁻¹ [10,11]. U vzoriek GEHu, nanoferu 25S a FeO(OH) pomerne výrazne vystupujú na spektrách absorpčné pásy v oblasti vlnočtov 3438 až 3443 cm⁻¹ (v utlmennej podobe a s istým posunom k vyššiemu vlnočtu aj u FeO(OH)-zeolitu), ktoré môžu charakterizovať fyzikálno-chemickú hydroxyláciu povrchu s O-H...O skupinami. U nanoferu by mohol absorpčný pás pri vlnočtoch 575 – 581 cm⁻¹ poukazať na magnetit Fe₃O₄. Predpokladá sa, že vibrácie pri vlnočtoch 795 až 796 cm⁻¹ u prírodného ale aj FeO(OH)-zeolitu by mohli charakterizovať skeletálny, kryštalicky viazaný Fe(III) oxid, ktorého býva v tuzemskom zeolite cca 1 %. Hematit (Fe₂O₃) môžu indikovať na oboch ty-

poch vzoriek aj vlnočty 1 624 – 1 637 cm^{-1} a 467 – 470 cm^{-1} .

Pre posúdenie adsorpčnej účinnosti k antimoničnanu sme porovnávali v modelovom meradle všetky produkty bohaté na obsah Fe zložiek, resp. prejavujúce magnetické vlastnosti vplyvom iných komponentov a to Fe(OH)-zeolit, Mn-Klinopur (SK), Mn-zeolit (HU), nanofer 25S a GEH. Ako je zrejmé z Obr. 3, najlepšiu účinnosť adsorpcie preukázal GEH a Fe(OH)-zeolit. Tento fakt súvisí pravdepodobne s obsahom železa v sledovaných magnetických adsorbentoch.

Pri porovnaní pôvodného klinoptilolitu s klinoptilolitom obohateným o oxo-hydroxid Fe(III) sme na základe RTG analýzy nepozorovali žiadne zmeny, resp. narušenie jeho štruktúry – Obr. 4.

Predkladaná štúdia bola zameraná na laboratórne hodnotenie vybraných prevažne magnetických adsorbentov na ich schopnosť odstraňovať polutanty (disociované Sb – formy) z modelových roztokov. Pre porovnanie s novo-syntetizovaným Fe(OH)-zeolitom boli vybrané GEH, nanofer 25S a Mn-zeolit slovenského a maďarského pôvodu. GEH (akagenit [β -Fe(OH)]) a goethit [α -Fe(OH)]) je granulovaný hydroxid železitý dovážaný z Ne-

mecka, u ktorého náklady za 1 tonu predstavujú 3 750 €. Nanofer 25S získaný od jeho dodávateľa NANO IRON, s.r.o, Rajhrad (Česká republika) je nanodispergovaný prášok s povrchovo stabilizovanými nanočasticami Fe(0) v disperzante. Cena tohto produktu je 26 360 €/ 1t. V našom prípade sa však jemne dispergované častice železa v detergente odsegregovali a vysušili, preto túto substanciu označujeme ako zoxidovaný nanofer 25S. Mn-Klinopur je povrchovo upravený (s polyoxidmi mangánu) klinoptilolit vyrábaný v a.s. Zeocem Bystré.

Najväčšie ložiská železných rúd (asi 95 % svetových zásob) vznikli pravdepodobne z hornín tzv. páskovaných železných formácií (angl. banded iron formation). Vznikali pravdepodobne lúhovaním a odnosom SiO_2 z roztokov bohatých na železnaté ióny a následnou kryštalizáciou a zrážaním minerálov železa a oxidu kremičitého z obohatených hydrotermálnych roztokov v morskej vode. Väčšina týchto ložísk je situovaná v asi 3,8 – 1,8 miliardy rokov starých súvrstviach, ktoré vznikli už v prekambriu. Vzniku ložísk predchádzalo koncentrovanie ľahko rozpustných železnatých iónov v morskej vode, ktorá sa v dôsledku absencie kyslíka v at-

mosfére týmito iónmi postupne nasýtila. Neskôr v dôsledku zmien v zložení atmosféry, zapríčinených zvyšovaním koncentrácie kyslíka produkovaného najmä sinicami, na začiatku proterozoika, sa železnaté ióny oxidovali na menej rozpustné trojmocné ióny, ktoré neskôr sedimentovali ako pružkovaná hornina, bohatá na hematit.

Tak ako organická matrica ako preforma iniciovala už v prekambriu precipitáciu anorganických inkrustov a kresovala potenciálne ložiská nerastov, tak sa dnes nová vedná disciplína biomimetika snaží imitovať prírodu aj pri vývoji proenvironmentálnych adsorbentov. Keďže živé organizmy s početnou diverzitou v priebehu miliónov rokov počas evolúcie hmoty syntetizovali tie najušľachtilejšie materiály, ako napr. intracelulárny ferrihydrit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ vytvára jadro ferritínového proteínu takmer vo všetkých živých organizmoch, prírodné biomateriály sú dnes najväčšou inšpiráciou pre biomolekulárne inžinierstvo a syntézu podobných progresívnych produktov. Našou snahou je aspoň čiastočne kombinovať, príp. simulovať tieto procesy a prírodné materiály tak, aby sme domáce prírodné zdroje zhodnotili vo vyššej miere.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] ŠVÍGLEROVÁ, P., SEDLÁK, M. 2003. Biomimetika a biominerály. In: *Vesmír*. 2003, vol. 82, p. 616. ISSN 0042-4544.
- [2] CHMIELEWSKÁ, E., BEDRNA, Z. 2007. Rizikové látky a environmentálne hazardy. Vydavateľstvo CICERO s. r. o., Bratislava, s. 114. ISBN 978-80-969678-0-3.
- [3] FARGAŠOVÁ, A.: Environmentálna toxikológia a všeobecná ekotoxikológia. Vydal: ORMAN, Bratislava, 2008, 348 s. ISBN 978-80-969675-6-8.
- [4] CHMIELEWSKÁ, E. 2014. Prírodné zdroje na ochranu životného prostredia. Vydala: UK Bratislava, 1. Vydanie, Bratislava 2014. 152 s. ISBN 978-80-223-3674-1.
- [5] LIANG, K., COGHLAN, C. J., BELL, S. G., DOONAN, CH., FALCARO, P. 2016. Enzyme encapsulation in zeolitic imidazolate frameworks: a comparison between controlled co-precipitation and biomimetic mineralisation. In: *Chem. Commun.*, vol. 52, pp. 473-476. ISSN 1359-7345.
- [6] ZHANG, H., WAYCHUNAS, A., BANFIELD, J. F. 2015. Molecular Dynamics simulation study of the early stages of nucleation of iron oxyhydroxide nanoparticles in aqueous solutions. In: *J. Phys. Chem.* 2015, vol. 119, pp. 10630-10642. ISSN 1089-5639.
- [7] CHMIELEWSKÁ, E. 2015. Abundantly available natural or bioinspired materials for aqueous pollutants removal. In: *Current Green Chemistry*. 2015, vol. 2, p. 1-8. ISSN 2213-3461.
- [8] DOULA, M. K. 2009. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. In: *Water Research*, 2009, vol. 43, p. 3659-3672. ISSN 0043-1354.
- [9] CASAS, J. M., CRISÓSTOMO, G., CIFUENTES, L. 2004. Antimony solubility and speciation in aqueous sulphuric acid solution at 298 K. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2004, vol. 82, p. 175-183. ISSN 1939-019X.
- [10] DUNNWARD, L., OTTO, A. 1989. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy. In: *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, pp. 1167-1176. ISSN 0010-938X
- [11] HART, T. R., ADAMS, S. B., TEMKIN, H. 1976. In: M. Balkanski, R. Leite, S. Porto (Eds.), Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids, Flammarion, Paris, 1976, pp. 254-258. ISBN 978-1-4684-1088-4.



Jako, s.r.o.
aktivní uhlí, antracit
UV-dezinfekce

tel.: +420 283 981 432
+420 603 416 043
fax: +420 283 980 127
www.jako.cz
e-mail: jako@jako.cz