

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Prírodovedecká fakulta

Katedra fyzikálnej chémie



**Štúdium adsorpcie nanočastíc striebra  
na magnetické sorbenty**

*Diplomová práca*

**Vypracoval:**

**Bc. Dominik Janáček**

**Vedúci diplomovej práce: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.**

**Olomouc 2013**

## **Bibliografická identifikácia:**

Meno a priezvisko autora: Bc. Dominik Janáček

Názov práce: Štúdium adsorpcie nanočastíc striebra na magnetické sorbenty

Typ práce: Diplomová

Pracovisko: Katedra fyzikálnej chémie

Vedúci práce: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Rok obhajoby práce: 2013

Abstrakt: V predloženej diplomovej práci sú prezentované výsledky štúdia adsorpcie nanočastíc striebra na ílové minerály skupiny serpentínu a kaolinitu, konkrétne halloyzite a magneticky upravenom halloyzite. Pripravené nanokompozitné materiály boli charakterizované metódou RTG práškovej difrakcie a získané dáta boli podporené TEM a SEM snímkami vybraných nanokompozitov. Bola študovaná aj adsorpcia nanočastíc striebra vo väčšom objeme ako simulácia reálnych podmienok pri využití týchto materiálov v praktickom použití pri odstraňovaní nanočastíc striebra zo životného prostredia.

Kľúčové slová: nanočastica striebra, adsorpcia, ílový minerál, nanokompozit

Počet strán: 65

Počet príloh: 0

Jazyk: slovenčina

## **Bibliographical identification:**

Author`s first name and surname: Bc. Dominik Janáček

Title: Study of silver nanoparticle adsorption on magnetic sorbents

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Diploma

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2013

Abstract: In the submitted thesis the results of the implementation of study of adsorption of silver nanoparticles on clay minerals from serpentine group and kaolinite, namely halloysite and magnetically modified halloysite are presented. Prepared nanocomposite materials were characterized by X-ray powder diffraction and the data were supported by TEM and SEM images of selected nanocomposites. There was also conducted a study of adsorption of silver nanoparticles in greater volume as simulation of real conditions of using these materials in practice to remove silver nanoparticles from the environment.

Keywords: silver nanoparticle, adsorption, clay mineral, nanocomposite

Number of pages: 65

Number of appendices: 0

Language: Slovak

Prehlasujem, že som celú diplomovú prácu vypracoval samostatne pod vedením pána doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a uviedol som všetky použité podklady a literatúru. Prácu som vypracoval na Katedre fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dňa ..... 2013

.....

Dominik Janáček

### *Pod'akovanie*

*Predovšetkým chcem poďakovať vedúcemu svojej diplomovej práce pánovi doc. RNDr. Liborovi Kvítkovi, CSc. za odborné vedenie, cenné rady a trpezlivosť.*

*Ďalej ďakujem pánovi RNDr. Alešovi Panáčkovi, Ph.D. za obstaranie TEM snímkou a Mgr. Kláre Šafárovej, Ph.D. za obstaranie SEM snímkou pripravených nanokompozitných materiálov, RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D., Mgr. Janovi Filipovi, Ph.D. a Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D. za pomoc pri charakterizácii používaných sorbentov a Mgr. Anne Balzerovej za pomoc pri stanovení obsahu Ag metódou AAS.*

*Chcem poďakovať aj pánovi Prof. Ivovi Šafaříkovi, Ph.D., DrSc. z Českých Budejovic za poskytnuté vzorky ílových minerálov.*

*Za ochotu ďakujem aj pani laborantke Karle Slavičkovej.*

# Obsah diplomovej práce

<b>1. Úvod.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Disperzný systém .....</b>	<b>10</b>
2.1 Vlastnosti disperzných sústav.....	12
2.1.1 Kinetické vlastnosti disperzných sústav .....	12
2.1.2 Optické vlastnosti disperzných sústav.....	14
2.1.3 Elektrické vlastnosti disperzných sústav .....	16
<b>3. Adsorpcia na tuhých látkach.....</b>	<b>18</b>
3.1 Rýchlosť adsorpcie.....	19
3.2 Adsorpčné rovnováhy.....	20
3.3 Freundlichova a Langmuirova adsorpčná izoterma .....	20
3.4 Viacvrstvá adsorpcia - izoterma BET .....	22
3.5 Kvalitatívna interpretácia adsorpčných izoteriem.....	24
3.6 Adsorbenty .....	25
<b>4. Ílové minerály.....</b>	<b>27</b>
4.1 Planárne fylosilikáty.....	27
4.2 Štruktúra a kryštalochémia minerálov skupiny serpentínu a kaolinitu.....	29
<b>5. Magnetické prírodné sorbenty a biokompozity .....</b>	<b>31</b>
5.1 Kompozitné materiály obsahujúce nanočastice striebra .....	32
<b>6. Vlastnosti, aplikácie a metódy na prípravu nanočastíc striebra.....</b>	<b>34</b>
<b>7. Použité chemikálie a prístroje.....</b>	<b>37</b>
7.1 Chemikálie .....	37
7.2 Prístroje .....	37
<b>8. Pracovný postup .....</b>	<b>39</b>
8.1 Príprava vodnej disperzie nanoAg.....	39
8.2 Postup pri adsorpcii nanoAg na ílovom mineráli.....	39
8.3 Postup pri adsorpcii nanoAg na ílovom minerály v objeme 2000 ml – simulácia adsorpcie v praxi.....	40

8.4	Kinetika adsorpcie nanoAg na ílovom mineráli .....	40
8.5	Príprava štandardov na AAS .....	41
8.6	Príprava magneticky upraveného halloyzitu .....	41
<b>9.</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>42</b>
9.1	Charakterizácia použitých sorbentov .....	42
9.1.1	Špecifické plochy povrchov ílových minerálov .....	42
9.1.2	Magnetické vlastnosti ílových minerálov .....	42
9.2	Štúdium adsorpcie nanočastíc striebra na vybraných adsorbentoch .....	45
9.2.1	Štúdium kinetiky adsorpcie nanočastíc striebra na ílových mineráloch .....	45
9.2.2	Adsorpcia nanočastíc striebra na ílových mineráloch .....	47
9.2.3	Adsorpcia nanočastíc striebra na ílovom minerály v objeme 2000 ml – simulácia adsorpcie v praxi.....	52
9.3	Charakterizácia pripravených nanokompozitných materiálov.....	53
<b>10.</b>	<b>Diskusia výsledkov .....</b>	<b>57</b>
<b>11.</b>	<b>Záver .....</b>	<b>60</b>
<b>12.</b>	<b>Summary .....</b>	<b>61</b>
<b>13.</b>	<b>Použitá literatúra .....</b>	<b>62</b>

## **Teoretická část**



# 1. Úvod

Nanotechnológia je mladý, dynamicky sa rozvíjajúci vedný odbor, ktorý sa zaoberá štúdiom častíc, tzv. nanočastic, ktorých veľkosť je pod 100 nm. Kvôli svojim unikátnym fyzikálne – chemickým vlastnostiam sa využívajú v rade praktických aplikácií. Častice, v porovnaní ku svojej veľkosti, vytvárajú veľkú plochu fázového rozhrania, čo sa odráža na ich elektrických, optických a katalytických vlastnostiach.

Mnohé aplikačné možnosti nám poskytujú nanočastice kovov, sulfidov kovov či oxidov, ktoré sú zakotvené na pevnom substráte. Kombináciou vhodných materiálov sa dajú pripraviť systémy ovplyvňujúce výrazne lepšími chemickými, fyzikálnymi či mechanickými vlastnosťami v porovnaní s pôvodným materiálom matrice, alebo i so samotnými nanočasticami. Imobilizácia nanočastíc na vhodnom substráte môže do určitej miery eliminovať ekologickú záťaž spojenú s ich využitím v rôznych praktických aplikáciách. [1]

V súčasnosti sa kladie dôraz na nanočastice striebra. Čo raz viacej nanočastíc striebra sa môže objavovať v rôznych zložkách životného prostredia, vrátane vodných ekosystémov. Jednou z možností ich odstránenia je adsorpcia na vhodné materiály. Biosorpcia anorganických či organických xenobiotík (cudzorodé látky) pomocou rôznych biologických materiálov predstavuje rozvíjajúcu sa alternatívu pre zníženie znečistenia životného prostredia. Aby sa zlepšila manipulácia prírodných sorbentov, mali by byť pripravené ich magnetické deriváty. [2]

Cieľom práce je zrealizovať štúdium adsorpcie nanočastíc striebra na magnetické sorbenty na báze prírodných polymérnych materiálov s pridanou magnetickou zložkou so zameraním na využitie týchto materiálov v oblasti environmentálnych technológií pri odstraňovaní nanočastíc kovov z prírodného prostredia.

## 2. Disperzný systém

Disperzný systém je sústava obsahujúca **disperzný podiel**, rozptýlený vo forme častíc v **disperznom prostredí**. Až na výnimky predstavujú disperzný podiel a disperzne prostredie dve odlišné zložky alebo zmesi zložiek.

Vlastnosti takýchto sústav sú z veľkej miery závislé na veľkosti a tvare častíc, z ktorých sú tvorené. Základné delenie disperzných sústav spočíva v tom, či disperzný podiel s disperzným prostredím sú v jednej fáze, potom hovoríme o *homogénnom systéme*. Ak predstavujú dve rozličné fázy, tak hovoríme o *heterogénnom systéme*. Jemnosť, ako je disperzný podiel rozptýlený, je charakterizovaná rozmerom disperzných častíc. Prevrátenú hodnotu tohto rozmeru nazývame *stupeň disperzity*. Systém, v ktorom sú všetci disperzne častice rovnako veľké, nazývame *monodisperznym*. V *polydisperznom systéme* nachádzame častice rôznych veľkostí. Podľa stupňa disperzity klasifikujeme disperzne sústavy na *hrubo*, *koloidne* a *analyticky disperzné*. [3]

**Tabuľka 2.1:** Členenie disperzných sústav podľa stupňa disperzity [4]

	<b>Analytické disperzie</b>	<b>Koloidné disperzie</b>	<b>Hrubé disperzie</b>
<b>Veľkosť dispergovaných častíc (m)</b>	menšia než $10^{-9}$	$10^{-9}$ - $10^{-6}$	väčšia než $10^{-6}$
<b>Príklad</b>	pravé roztoky nízkomolekulárnych látok	lyofobné soly, roztoky polymérov	suspenzie, emulzie, prach, peny

*Hrubodisperzne sústavy* potom delíme na *makrodisperzne* (častice môžeme pozorovať voľným okom) a *mikrodisperzne* (častice pozorujeme pod mikroskopom).

*Systémy s izometrickými časticami*, ktoré majú vo všetkých troch priestorových smeroch rovnaké rozmery, nazývame *globulárne disperzne*. U *anizometrických častíc* prevláda buď jeden rozmer, častice sú pretiahnuté v jednom smere - majú tvar tyčiniek, alebo vlákien, tak hovoríme o *fibrilárne disperzných sústavách*, alebo prevládajú dva rozmery, častice sú v tvare doštičiek alebo lamiel, tak hovoríme o *systéme laminárne disperznom*. [5]

Vzhľadom k veľkej rozmanitosti môžeme koloidne disperzne sústavy rozdeliť do troch skupín. *Lyofobne disperzie* – heterogénne systémy, v ktorých disperzný podiel a disperzne prostredie predstavuje dve rozdielne fázy. Disperzný podiel a disperzne prostredie je oddelené od seba fázovým rozhraním, ktoré výrazne ovplyvňuje ich vlastnosti. Sú nestále a samovoľne zanikajú. *Lyofilne koloidy*

sú heterogénne koloidné systémy, ktoré nemajú ostré fázové rozhranie. Sú to pravé roztoky makromolekúl, ktoré vznikajú samovoľným rozpúšťaním a sú stále. Samovoľný vznik je podmienený afinitou makromolekúl k disperznému prostrediu. *Asociatívne (micelárne) koloidy* vznikajú samovoľnou reverzibilnou asociáciou nízkomolekulárnych látok s amfifilnou štruktúrou v pravom roztoku. Medzi molekulami roztoku a vzniknutými asociátmi sa ustanovuje rovnováha.

Charakteristickou vlastnosťou koloidných systémov je schopnosť tvoriť *gély* – systémy, tvorené trojrozmernou sieťou, ktorá vytvára súvislú štruktúru, prestupujúcu celým disperzným prostredím. Spojité je tu nie len disperzne prostredie, ale i disperzný podiel. [5]

## 2.1 Vlastnosti disperzných sústav

### 2.1.1 Kinetické vlastnosti disperzných sústav

Kinetické vlastnosti disperzných sústav sú dané tepelným pohybom disperzných častíc. Intenzitu tepelného pohybu určuje okrem teploty aj tvar a veľkosť častíc. To umožňuje využiť meranie kinetických vlastností disperzných sústav k stanoveniu veľkosti ich disperzných častíc. Častice disperzného podielu sa chovajú rovnakým spôsobom ako molekuly disperzného prostredia: vykonávajú chaotický termický pohyb – **Brownov pohyb**, so zrážkami mení svoj smer i smer pohybu molekúl, s ktorými sa zrážajú.

Prejavom Brownovho pohybu v sústavách sú transportné javy, ku ktorým patrí **difúzia** alebo **sedimentácia**. V dôsledku translačného pohybu častíc dochádza v sústavách s koncentračným gradientom k samovoľnému vyrovnávaniu koncentrácií difúziou, ktorá je popisovaná *Fickovými zákonmi*. Podľa *I. Fickovho zákona* pre stacionárnu difúziu je difúzny tok  $dn/dt$ , kde  $n$  je látkové množstvo difundujúcej látky v čase  $t$ , úmerný koncentračnému gradientu  $dc/dx$ :

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Pre difúzny koeficient  $D$  platí *Einsteinova rovnica*:

$$D = k \frac{T}{B}, \quad (2)$$

v ktorej  $T$  je termodynamická teplota,  $k$  Boltzmanova konštanta. Koeficient trenia  $B$  je pre sférickú symetrickú časticu o polomere  $r$ , pohybujúcu sa v prostredí o viskozite  $\eta$ , daný *Stokesovou rovnicou* [4] [6]

$$B = 6\pi\eta r. \quad (3)$$

Spojením vzťahu (1) a Einsteinovej rovnice (2) dostávame *Einsteinovu - Stokesovu rovnicu*, s pomocou ktorej môžeme, ak poznáme difúzny koeficient, vypočítať polomer dispergovaných častíc [7]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (4)$$

Pôsobenie gravitačného alebo odstredivého poľa na hrubé a koloidne disperzné systémy sa prejavuje usmerneným pohybom častíc, ktorý môže viesť až k úplnému usadeniu častíc alebo k ich rovnovážnemu rozdeleniu podľa veľkosti. Takéto pôsobenie nazývame **sedimentácia**. Na hrubé disperzné častice, v ktorých pohyb nie je ovplyvnený difúziou, pôsobia v gravitačnom poli súčasne tri sily. Gravitačná sila  $F_g$ , ktorá uvádza silu do pohybu, proti nej sila vztlaková  $F_{vz}$  a sila trecia  $F_{tr}$  a tak platí [5] [7]:

$$F_g = F_{vz} + F_{tr} . \quad (5)$$

Ak dosadíme do rovnice (5) za treciu a gravitačnú silu s ohľadom na Archimedov zákon príslušné vzťahy, objem častice vyjadríme ako objem gule, tak dostaneme rovnicu pre rovnovážnu rýchlosť sedimentácie častice:

$$u_{sed} = \frac{2r^2(\rho_i - \rho_0)g}{9\eta} . \quad (6)$$

Rýchlosť sedimentácie hrubej disperzie je tak priamo úmerná kvadrátu polomeru častice, rozdielu hustoty častice a prostredia a klesá s viskozitou prostredia. [8]

V rovnovážnom stave je sedimentačný tok rovný toku difúznemu. Z I. Fickovho zákona môžeme odvodiť vzťah pre rýchlosť pohybujúcej sa častice pod vplyvom difúzie:

$$v_{dif} = - \frac{D}{c} \cdot \frac{dc}{dx} , \quad (7)$$

kde  $c$  je molárna koncentrácia disperznej fáze. Pri sedimentačnej rovnováhe je rýchlosť sedimentácie rovná rýchlosti difúzie a popisuje to rovnica:

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{v_i g}{kT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_1 - h_2) , \quad (8)$$

kde  $c_1$  a  $c_2$  sú koncentrácie častíc vo výškach  $h_1$  a  $h_2$ . Pri hrubých disperziách je rýchlosť difúzie v porovnaní s rýchlosťou sedimentácie zanedbateľná. V analytických disperziách je to pravdaže naopak a nedochádza k merateľnej sedimentácii. [4] [5]

### 2.1.2 Optické vlastnosti disperzných sústav

Pri prechode svetla (elektromagnetického žiarenia) dochádza v disperznom systéme k znižovaniu intenzity svetelných lúčov v dôsledku dvoch javov – **pravá absorpcia** a **rozptyl svetla**. Pri pravej absorpcii sa zvyšuje vnútorná energia molekúl v systéme, ktorá sa premieňa na teplo. Pri rozptyle svetla sa žiarenie šíri všetkými smermi vo forme svetelnej energie bez zmeny vlnovej dĺžky. Obidva tieto efekty sú závislé na charaktere koloidnej sústavy.

Rozptyl svetla sa pri koloidných časticiach prejavuje tvorbou svetelného kužeľa, ktorý môžeme pozorovať pri prechode svetelného lúča disperzným prostredím. Týmto javom sa zabýval anglický fyzik Tyndall, po ktorom bol tento efekt rozširujúceho sa lúča pomenovaný ako *Tyndallov jav*. Podmienkou pre rozptyl svetla je, aby vlnová dĺžka dopadajúceho sa svetla bola väčšia než veľkosť disperzných častíc. [4]

Nápadný zákal koloidných disperzií vzniká práve následkom intenzívneho rozptylu svetla. Roztoky, u niektorých makromolekulárnych látok sa javia ako jasné, ale v skutočnosti sú zakalené následkom slabého rozptylu svetla. Perfektné homogénne systémy svetlo nerozptyľujú. Zákal, ktorý je často označovaný ako turbidita  $\tau$ , je definovaný vzťahom:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \tau d, \quad (9)$$

kde  $I$  je intenzita žiarenia, ktorá prechádza látkou,  $I_0$  je intenzita dopadajúceho žiarenia a  $d$  je sila vrstvy, ktorou žiarenie prechádza. [9] [10]

Intenzita rozptýleného žiarenia častice, ktorá je meraná pod uhlom  $\varphi$  voči primárnemu lúču, je daná *Rayleighovou rovnicou*, ktorá má tvar:

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{16\pi^4 R^6}{2\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 (1 + \cos^2 \varphi) \right], \quad (10)$$

kde  $R$  je polomer rozptyľujúcej sa častice nachádzajúcej sa vo vzdialenosti  $r$  od detektoru,  $n_{rel}$  je relatívny index lomu a vlnová dĺžka  $\lambda$ . Súčin v hranatej zátvorke je Rayleighový polomer  $R_\theta$ .

Pre turbiditu z Rayleighovej teórie platí vzťah:

$$\tau = \left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) v^2 c, \quad (11)$$

$c$  je koncentrácia a  $v$  je objem častíc disperznej fáze.

Ako vidíme tak intenzita rozptýleného žiarenia rastie s polomerom dispergovaných častíc, je priamo úmerná koncentracii a nepriamo úmerná štvrtej mocnine vlnovej dĺžky dopadajúceho žiarenia. Uvedené vzťahy sú platné iba vtedy, ak sú častice, pri ktorých k rozptylu dochádza, dostatočne malé (ich priemer nie je väčší než dvadsatina vlnovej dĺžky dopadajúceho žiarenia), guľovitého tvaru, nevodivé a nevykazujú vlastnú absorpciu. [4] [11] [12]

Ak častice majú väčší rozmer ako  $\lambda/20$ , tak ich nemôžeme považovať za symetricky oscilujúce dipóly. Ak ich veľkosť je zrovnateľná s vlnovou dĺžkou dopadajúceho žiarenia, superponujú sa na tieto dipóly kvadrupóly (v najväčších časticách vznikajú multipóly) a rozptýlené svetlo sa stáva výsledkom mnohonásobnej vnútornej interferencie. Pri takýchto prípadoch prestáva Rayleighova rovnica platiť – rozptýlené svetlo sa už nemení so šiestou mocninou polomeru častíc a rastie s nižšou ako štvrtou mocninou vlnovej dĺžky.

Pri odraze svetla na vrstve sústavy *dielektrikum – kovová vrstva – prostredie za vrstvou* možno vybudíť jav, ktorý sa nazýva *povrchový plazmon*. Toto vybudenie povrchového plazmonu sa prejaví prudkým poklesom intenzity svetla, odrazeného od daného rozhrania. Tento pokles možno pozorovať pri meraní spektrálnej závislosti odrazivosti alebo pri meraní závislosti na uhlu dopadu. Výskyt tohto javu je závislý na parametroch sústavy a to na vlnovej dĺžke použitého svetla, indexoch lomu hranola, kovovej vrstvy, indexe lomu prostredia ale i na hrúbke vrstvy. [13]

Pri použití laseru je svetlo koherentné a po jeho interakcií s časticami dochádza k interferencii. Malé častice sa pohybujú v kvapaline vďaka Brownovmu pohybu, tak sa mení vzdialenosť, ktorou rozptýlené svetlo musí uraziť k detektoru. Rozptýlené vlnenie môže interferovať v závislosti na vzdialenosti medzi časticou a detektorom. Výsledkom sú fluktuácie intenzity rozptýleného žiarenia okolo priemernej hodnoty intenzity, čo sú základným princípom *dynamického rozptylu svetla (DLS)*. Táto metóda môže byť nazývaná aj ako *fotón korelačná spektroskopia (PCS)* a v súčasnosti sa používa pre stanovenie veľkosti koloidných častíc. Jej výsledky sú pomerne zhodné s výsledkami elektrónového mikroskopu. [14]

Optické vlastnosti môžeme využiť i k charakterizácii koloidov, k určovaniu veľkostí koloidných častíc. Koloidné častice sú svojou veľkosťou obvykle zrovnateľné, alebo menšie, než je priemerná vlnová dĺžka viditeľného žiarenia,

preto sa nemôžu pozorovať obyčajným optickým mikroskopom. Používa sa preto buď *ultramikroskop* alebo i *elektrónový mikroskop*. [4]

### **2.1.3 Elektrické vlastnosti disperzných sústav**

Elektrické vlastnosti koloidov závisia od existencie gradientu elektrického poľa v okolí fázového rozhrania. Ten je dôsledkom nerovnomerného rozloženia kladne a záporne nabitých iónov vo vrstve roztoku elektrolytu, ktoré tvorí rozhranie s nabitým povrchom pevnej fáze. A podstatou je potom vznik opačne nabitých vrstiev, ktoré formujú **elektrickú dvojvrstvu**. Prvý koncept elektrickej dvojvrstvy uviedol *Helmholtz*, ktorý usporiadanie elektrického náboja popísal na základe podobnosti s doskovým kondenzátorom – kde náboj častice tvoriaci jednu vrstvu je úplne vykompenzovaný nábojom opačne nabitých častíc, ktoré sa vyskytujú v druhej vrstve. Ukázalo sa, že táto teória neodpovedá skutočnosti a neskôr bola doplnená. [4] [[11]]

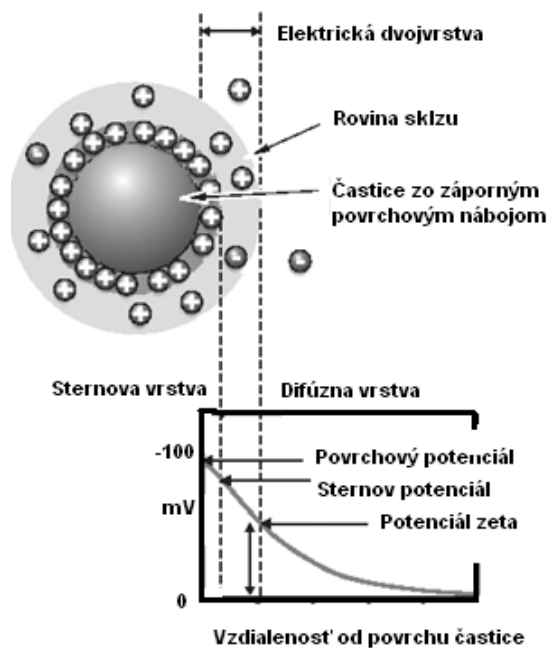
S ďalšou teóriou prišli potom *Goüy* a *Chapman*. Podľa nich povrch nemôže viazať ekvivalentný počet protiiónov, pretože sa vplyvom difúzie rozptyľujú v celom objeme kvapaliny. K prvej vrstve iónov je pútaná iba určitá časť protiiónov a ostatné sú sústredené na tzv. vonkajšej (difúznej) vrstve. *Goüyho-Chapmanova* predstava elektrickej dvojvrstvy zlyhávala, pretože nepočítali so skutočnými rozmermi iónov. [4]

Najbližšie ku skutočnosti je *Sternov model el. dvojvrstvy*. Vnútoraná vrstva je buď súčasťou tuhej fáze, alebo tvorí na povrchu adsorbovanú vrstvu o veľkosti jedného iónu a môže sa považovať za plochu, ktorá nesie elektrický náboj. K vnútornej vrstve je adsorpčnými silami viazaná tesne priliehajúca plošná, tzv. *Sternova vrstva*, tvorená protiiónami, viazanými prevažne adsorpčnými silami o plošnej hustote náboja menšom ako je plošný náboj prvej vrstvy. Ostatné náboje vnútornej vrstvy sú neutralizované iónami, ktoré sú viazané elektrostatickými silami a tvoria tak difúznú vrstvu. Potenciál povrchu klesá prudko najprv k hodnote potenciálu Sternovej vrstvy a potom pozvoľna k nule. Pri veľkých zriedeniach stúpa význam difúznej časti dvojvrstvy. Stav tejto difúznej vrstvy je daný rovnováhou medzi elektrostatickými silami a tepelným pohybom iónov. Koncentrácia iónov v tejto vrstve plynulo klesá so vzdialenosťou od nabitého povrchu. Je to predstava analogická *Debyeovej-Hückelovej* predstave o iónovej atmosfére, ktorá vzniká v okolí každého iónu. S rastúcou koncentráciou elektrolytu v objemovej fáze prechádzajú ióny



z difúznej do adsorpčnej časti vonkajšej vrstvy, až pri vysokej koncentracii je náboj vnútornej vrstvy úplne neutralizovaný nábojom Sternovej vrstvy. [6]

Pri štúdiu elektrických vlastností fázového rozhrania majú veľký význam i *elektrokinetické javy*: *elektroforéza*, *sedimentačný potenciál*, *elektroosmóza* a *potenciál prúdenia*. *Elektroosmóza* a *elektroforéza* sú mechanické procesy, ktoré sú vyvolané na základe vonkajšieho elektrického poľa. *Sedimentačný potenciál* a *potenciál prúdenia* sú procesy, vďaka ktorým dochádza k vzniku elektrického poľa. Rozhranie oddeľujúce pohyblivú a nepohyblivú časť elektrickej dvojvrstvy nazývame *pohybové rozhranie*. Potenciál v tomto mieste je potom označovaný ako *elektrokinetický potenciál*, alebo *potenciál zeta* označovaný symbolom  $\zeta$ .  $\zeta$ -*potenciál* je potenciál zistený na základe elektrokinetických javov, určuje stabilitu častice voči agregácií a odráža vo svojej hodnote náboj povrchu častice. Znamienko  $\zeta$ -potenciálu je opačné ako znamienko iónov vonkajšej vrstvy elektrickej dvojvrstvy. [6] [14]



Obr. 2.1: Zeta potenciál [15]

### 3. Adsorpcia na tuhých látkach

Metódy, ktorými môžeme odstrániť ťažké kovy zo životného prostredia alebo z vody je mnoho. Medzi ne patrí *iónová výmena*, *chemické zrážanie*, *filtrácia/membránová technológia* a *adsorpcia*. Každá z týchto metód je vhodná pre inú aplikáciu. Však v praxi sú dôležitými faktormi využiteľnosť pri čistení pitnej vody, bezpečnosť, účinnosť či finančná nenáročnosť. V tomto ohľade sa ako najlepšie používaná metóda ukázala *adsorpcia*. [16]

Z hľadiska medzimolekulárneho pôsobenia je každé rozhranie medzi dvoma fázami nevyvážené, pretože medzimolekulárne sily pôsobia na častice (atómy, molekuly a ióny) povrchových vrstiev nesymetricky. Ak je aspoň jedna zo susedných fáz mobilná (plynná alebo kvapalná) dochádza na medzifáze v dôsledku **adsorpcie** ku koncentračnej zmene vzhľadom ku koncentrácií v objemovej fáze, ktorá vedie ku zníženiu energie fázového rozhrania. Podľa povahy síl pôsobiacich medzi **adsorbentom** (látka, čo na jej povrchu dochádza k adsorpcii) a **adsorbátom** (látka hromadiaca sa v medzifáze), rozlišujeme adsorpciu na *fyzikálnu* a *chemickú*. [4]

Pri **fyzikálnej adsorpcii** sú molekuly plynu alebo kvapaliny k povrchu adsorbentu viazané fyzikálnymi (van der Waalsovými) silami, ktoré pôsobia medzi všetkými druhmi častíc. Fyzikálna adsorpcia preto nie je špecifická a prebieha na celom povrchu pevnej látky. Adsorpčné teplo je relatívne nízke. Na prvej naadsorbovanej vrstve molekúl môžu vznikať ďalšie vrstvy - a preto je to *viacvrstvá adsorpcia*. Vlastná fyzikálna adsorpcia je veľmi rýchla a prakticky okamžitá. [5]

Pri **chemisorpcii** sú molekuly plynu alebo kvapaliny viazané k povrchu adsorbentu chemickou väzbou, a preto je veľmi špecifická – väzba môže vznikať iba medzi určitými molekulami, a vzhľadom k tomu, že k vytvoreniu chemickej väzby je potreba aktivačnú energiu, potom chemisorpcia prebieha často iba na miestach povrchu, ktoré majú vyššiu energiu – na tzv. *aktívnych centrách*. Je evidentné, že v rámci chemisorpcie sa môže adsorbovať na povrch iba jedna vrstva molekúl, a preto je *monovrstvá*. Ak vzniká pri adsorpcii viacero vrstiev, tak potom druhá a ďalšie vrstvy sú viazané už len fyzikálnymi silami. Adsorpčné teplo pri chemisorpcii je rádovo rovné teplu reakčnému. Pri porovnaní s fyzikálnou adsorpciou je chemisorpcia pomalá, hlavne pri nízkych teplotách. [5]

**Tabuľka 3.1:** Rozdiely medzi fyzikálnou adsorpciou a chemisorpciou [6].

	<b>Fyzikálna adsorpcia</b>	<b>Chemisorpcia</b>
<b>Špecifickosť</b>	nešpecifická	špecifická
<b>Adsorpčné teplo</b>	-20 až -40 kJ	-40 až -400 kJ
<b>Počet adsorbovaných vrstiev</b>	viac ako jedna	jedna
<b>Rýchlosť adsorpcie</b>	veľká	nízka

### 3.1 Rýchlosť adsorpcie

Rýchlosť adsorpcie sa považuje za lineárne závislú na vzdialenosti od rovnováhy.

$$\frac{da}{dt} = k(a_{rov} - a) \quad (12)$$

kde  $k$  je rýchlostná konštanta,  $a$  je adsorbované množstvo a  $t$  je čas. [18]

Rýchlosť odstraňovania rozpustenej látky (kinetika adsorpcie) závisí na rýchlosti čiastkových krokov, ktoré sa na procese adsorpcie podieľajú (transport adsorbátu k povrchu sorbentu, difúzia adsorbátu v póroch adsorbentu a vlastná adsorpcia na vnútornom povrchu adsorbentu). Kinetika adsorpcie z vodných roztokov na pevné sorbenty je dej, kde jeho teoretický rozbor je zložitý. Jedna z jednoduchších rovníc, ktorá analyticky vyjadruje závislosť  $c = f(t)$ , bola odvodená za predpokladu, že k povrchu adsorbentu sa adsorbovaná látka dostáva pomocou molekulárne difúznej hraničnej vrstvy, a vlastná adsorpcia prebieha podľa Langmuirovej schémy. Obecnú koncentráciu adsorbovanej látky  $c$  na čase  $t$  je za týchto predpokladov možné vyjadriť pomocou rovnice:

$$c = \frac{\lambda c_r - \beta \exp(-\rho t)}{\lambda - \exp(-\rho t)} \quad (13)$$

kde

$$\lambda = \frac{c_0 - \beta}{c_0 - c_r} \quad (14)$$

$c_0$ ,  $c_r$  a  $c_r$  sú aktuálna, počiatková a rovnovážna koncentrácia adsorbátu,  $\beta$  a  $\rho$  sú parametre, kde  $\beta$  má rozmer koncentrácie a  $\rho$  má rozmer reciprokeho času (podmienkou je, aby  $\beta < c_r$ ), ich hodnoty môžeme určiť z experimentálnych dát nelineárnou regresiou. [20] [21]

### 3.2 Adsorpčné rovnováhy

Ak uvedieme plyn alebo roztok do styku s povrchom adsorbentu, a ak sú ich molekuly schopné sa na tento povrch pútať, tak potom sa v takomto systéme po čase ustanoví dynamická rovnováha, charakterizovaná nemennosťou celkového počtu molekúl v adsorbovanom stave.

V priebehu adsorpčného procesu je teplota udržiavaná konštantná, potom určujeme v systéme ustanovenú rovnováhu pomocou *adsorpčnej izotermy* – závislosť rovnovážneho adsorbovaného množstva látky na rovnovážnom tlaku alebo koncentrácií. Obecným vyjadrením tohto vzťahu je *Gibbsova rovnica adsorpčnej izotermy*, ktorá nám udáva pokles povrchovej energie pri vzraste chemického potenciálu (takže koncentrácie) adsorbujúcej sa látky:

$$d\sigma = -\Gamma d\mu , \quad (15)$$

kde  $d\sigma$  je zmena povrchového napätia,  $d\mu$  je zmena chemického potenciálu adsorbujúcej sa zložky v roztoku,  $\Gamma$  je povrchový prebytok adsorbujúcej látky. [7][17]

*Szyszkowski* na základe výsledkov merania povrchového napätia roztoku organických látok zostavil empirickú rovnicu v závislosti povrchového napätia na koncentrácií látky v roztoku:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma(\Gamma) = b \cdot \ln(A \cdot c + 1) . \quad (16)$$

Povrchový tlak adsorpčnej vrstvy  $\pi$  je daný rozdielom povrchového napätia čistého povrchu kvapaliny  $\sigma_0$  a povrchového napätia povrchu kvapaliny pokrytého adsorpčnou vrstvou  $\sigma$ ,  $b$  je konštanta pre danú homologickú radu látok,  $A$  je konštanta charakterizujúca konkrétnu látku a nazýva sa *adsorpčná aktivita*. *Szyszkowskeho* rovnica potvrdzuje ako lineárnu závislosť  $\sigma$  na  $c$  v oblastiach nízkych koncentrácií a ďalej limitáciu hodnoty povrchového napätia pre dostatočne vysoké hodnoty koncentrácie adsorbujúcej sa látky. [18]

### 3.3 Freundlichova a Langmuirova adsorpčná izoterma

Najstaršie používané analytické vyjadrenie závislosti adsorbovaného množstva  $a$  na rovnovážnom tlaku  $p$  za konštantnej teploty je *Freundlichova izoterma*, ktorá má tvar rovnice:

$$a = k \cdot p^{1/n} , \quad (17)$$

kde  $k$  a  $n$  sú konštanty. Hodnota konštanty  $k$  klesá s rastúcou teplotou a hodnota konštanty  $n$  je vždy väčšia než jedna a s rastúcou teplotou sa blíži k jednej. Freundlichova izoterma bola formulovaná čisto empiricky, na základe experimentálnych dát, kde ich priebeh často pripomína tvar paraboly. Pri overení vhodnosti Freundlichovej izotermy na vyjadrenie nameraných dát, je výhodné vyššie uvedený vzťah previesť na lineárny tvar [5] [6]:

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln p \quad . \quad (18)$$

*Langmuirova izoterma* bola teoreticky odvodená na základe kinetických predstáv za predpokladu – bude sa vytvárať iba jedna vrstva molekúl, pravdepodobnosť adsorpcie bude rovnaká na všetkých miestach povrchu a adsorbované molekuly sa nebudú navzájom ovplyvňovať. Kinetické odvodenie Langmuirevej rovnice vychádza zo vzťahov pre rýchlosti adsorpcie a desorpcie. Pretože podľa predpokladov Langmuira vzniká iba jedna vrstva, je rýchlosť, akou sa molekuly zachycujú na povrchu, úmerná podielu voľného povrchu a počtu nárazov molekúl plynu na jednotku povrchu, ktorý je úmerný jeho tlaku:

$$r_a = k_a (1 - \theta) p \quad , \quad (19)$$

kde  $\theta$  je podiel obsadeného povrchu,  $(1-\theta)$  je podiel voľného povrchu,  $p$  je tlak adsorbujúceho sa plynu a  $k_a$  je konštanta úmernosti. Súčasne s adsorpciou dochádza i k desorpcii molekúl zachytených na povrchu, kde ich rýchlosť je úmerná obsadenia povrchu a podielu molekúl, kde ich kinetická energia je väčšia než adsorpčné teplo

$$r_d = k_d \theta \quad . \quad (20)$$

Po ustálení adsorpčnej rovnováhy  $r_a = r_d$  dostávame vzťah:

$$k_a (1 - \theta) p = k_d \theta \quad (21)$$

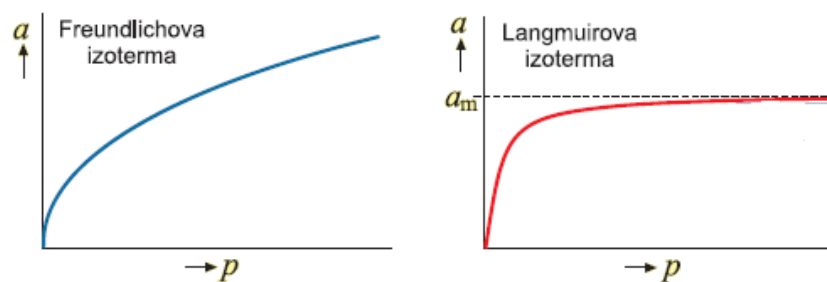
a potom platí:

$$\theta = \frac{\left(k_a/k_d\right) \cdot p}{1 + \left(k_a/k_d\right) \cdot p} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (22)$$

Pre pomer adsorpčnej a desorpčnej konštanty bol zavedený symbol  $b$ . Táto konštanta je iba funkciou teploty. Ak vyjadríme podiel obsadeného povrchu ako pomer množstva adsorbovaného plynu  $a$  za tlaku  $p$  ku množstvu plynu  $a_m$ , ktorý potrebujeme k úplnému pokrytiu povrchu monovrstvou,  $\theta = a/a_m$ , dostaneme obvykle používaný tvar Langmuirovej izotermy :

$$a = a_m \frac{bp}{1 + bp} \quad (23)$$

Langmuirova rovnica je vhodná pre chemisorpciu, pri ktorej sa na povrchu vytvára jedna vrstva molekúl. Prípadné odchýlky Langmuirovej rovnice od skutočného priebehu izotermy môžu byť spôsobené vzájomným ovplyvňovaním adsorbovaných molekúl či nesúrodosťami povrchu adsorbentu. Ak sa nepredpokladá tvorba viacerých vrstiev molekúl, môže potom byť rovnica použitá i pre popis fyzikálnej adsorpcie. [5] [6]

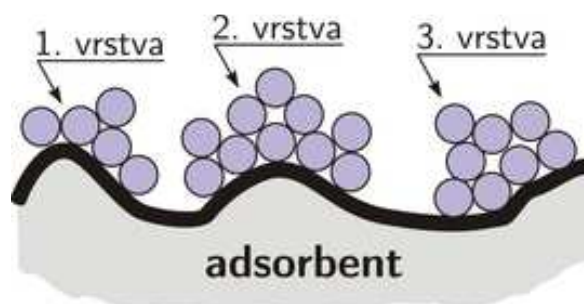


**Obr. 3.1:** Freundlichova a Langmuirova izoterma [5]

### 3.4 Viacvrstvá adsorpcia - izoterma BET

Ak adsorpcia plynu prebieha za nižšej teploty ako je jeho kritická teplota, potom adsorpcia nie je obmedzená na vytvorenie iba jednej adsorpčnej vrstvy. Ďalšie vrstvy sa môžu vytvárať už za nižších tlakov, ako je tlak nasýtených par pri danej teplote a to vďaka tomu, že vplyvom adsorbentu existuje na povrchu vzniknutej

monomolekulárnej vrstvy silnejšie pole van der Waalsových síl, ako za rovnakej teploty medzi voľne sa pohybujúcim plynom. [22]



**Obr. 3.2:** Fyzikálna adsorpcia molekúl vo viacerých vrstvách, pre ktorú platí izoterma BET. [23]

Podobným postupom ako použil Langmuir pre popis monovrstvej adsorpcie, odvodili **Brunauer**, **Emmet** a **Teller** v roku 1938 vzťah pre popis adsorpcie na rovinných povrchoch, na ktorých nie je obmedzený počet adsorpčných vrstiev:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_{rel})]} , \quad (24)$$

ktorý je známy ako **izoterma BET**. Symbolom  $a_m$  je označované množstvo plynu naadsorbované na jednotkovú hmotnosť adsorbentu v prípade, že povrch by bol pokrytý úplnou monomelekulárnou vrstvou. Symbolom  $p_{rel}$  je označovaný relatívny tlak (pomer rovnovážneho tlaku ku tlaku nasýtenej páry adsorbátu pri danej teplote) a  $C$  je konštanta daná vzťahom:

$$C = \exp\left(-\frac{Q_{ads} - Q_{kond}}{RT}\right) , \quad (25)$$

kde  $Q_{ads}$  je adsorpčné teplo a  $Q_{kond}$  je kondenzačné teplo. Uvedená teória má praktický význam pre fyzikálnu adsorpciu a je používaná ako štandardná metóda merania plochy povrchu pevných adsorbentov. Dobrú zhodu s experimentom dáva teória BET v rozmedzí relatívnych tlakov od 0,05 do 0,35. Pri vyšších relatívnych tlakov predpovedá teória BET príliš veľký počet adsorbovaných molekúl a vypočítané hodnoty sa značne líšia od experimentálnych výsledkov. Platnosť teórie možno rozšíriť zavedením jedného predpokladu, a to takého, že počet vrstiev je obmedzený a môže dosiahnuť iba konečného čísla  $x$ . Izoterma nadobúda potom tvar:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \cdot \left( \frac{1 - (x + 1) \cdot p_{rel}^x + x \cdot p_{rel}^{x+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^{x+1}} \right) . \quad (26)$$

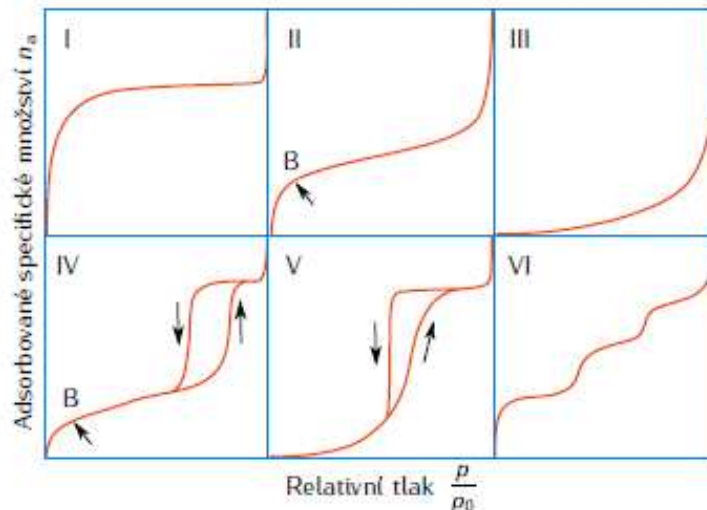
Táto rovnica sa často používa pri popise adsorpcie na mikropórovitých povrchoch. Ak  $x=1$  prechádza rovnica na Langmuirovu izotermu, a pre  $x \rightarrow \infty$  tak na izotermu BET pre neobmedzený počet vrstiev. [5] [22]

### 3.5 Kvalitatívna interpretácia adsorpčných izoteriem

Všetky experimentálne izotermy môžeme svojím tvarom priradiť, do niektorých zo šiestich základných tvarov, ktoré charakterizujú daný systém. Ide o klasifikáciu z roku 1985 podľa *medzinárodnej organizácie pre čistotu a aplikovanú chémiu IUPAC*, a ide o typy na obr. 3.3.

Izoterma **typu I** – je to Langmuirova izoterma, a je charakteristická pre popis adsorpcie na mikroporózne materiály. S klesajúcim rozmerom mikropórov vzrastá adsorpčná energia a plnenie mikropórov nastáva pri nižších tlakoch. Izoterma **typu II**, v ktorej počas jej priebehu nastávajú dva zlomy a popisuje iný priebeh adsorpcie. Na začiatku sa závislosť adsorbovaného množstva na relatívnom tlaku podobá na Langmuirovu adsorpčnú izotermu, a to iba do okamihu pokrytia povrchu adsorbentu monovrstvou adsorbujúcich sa molekúl. Potom ďalší nárast adsorbovaného množstva súvisí s počiatkom tvorby následných adsorpčných vrstiev. To je charakteristický priebeh adsorpcie pre neporózne alebo makroporózne adsorbenty, ktoré umožňujú neobmedzenú adsorpciu nastavajúcu pri vysokých tlakoch. Izoterma **typu III**, ktorá vykazuje čisto konvexný priebeh v celom rozsahu tlakov, súvisí so slabou interakciou plyn - adsorbent a tento typ nie je prakticky bežný. Izoterma **typu IV** je na začiatku zhodná s typom II, ale odlišuje sa v priebehu u vyšších tlakov. Vykazuje hystereziu, ktorá súvisí s plnením prázdnych pórov pri tlaku závislom na rozmere póru (vzniká tu kapilárna kondenzácia v mezopóroch) a vyprázdňovaním póru pri nižších tlakoch, ako pri ktorých dochádza k ich zaplňovaniu. Izoterma **typu V** je konvexná a potom saturuje pri vysokých tlakoch. Podobne ako pri type III indikuje slabú interakciu plyn-adsorbát a tento typ je veľmi vzácny. Ako posledný typ je izoterma **VI**, tzv. *kroková izoterma*, ktorá znázorňuje adsorpciu na vysoko homogénnych povrchoch. [24] [25]





Obr. 3.3: Klasifikácia adsorpčných izoteriem. [24]

### 3.6 Adsorbenty

Adsorbenty môžeme rozdeliť na **prírodné**, ku ktorým patria zeolit, ílové minerály alebo sadze a na **umelé**, kde patria aktívne uhlie, oxid hlinitý, silikagel alebo porózne sklo. [5]

*Zeolity a molekulové sitá* sú prírodné či syntetické kryštalické hlinitokremičitany, v ich štruktúre sa striedajú tetraedre  $\text{SiO}_4$  bez náboja a  $\text{AlO}_4$  s jedným záporným nábojom, ktorý je kompenzovaný kladným nábojom kovových iónov, ktoré sú umiestnené v štruktúre zeolitu. Podľa kryštalografického usporiadania a podľa druhu kovového iónu vznikajú póry o priemere 0,4 – 0,75 nm. [5]

*Aktívne uhlie* patrí medzi najpoužívanejšie adsorbenty vďaka veľkej adsorpčnej kapacite. Vyrába sa karbonizáciou z rôznych prírodných materiálov biologického pôvodu (uhlie, drevo, rašelina) alebo zo syntetických polymérov. Adsorpčnú kapacitu uhlia môžeme zvýšiť aktiváciou, ktorá spočíva v odstránení dechtových splodín karbonizácie z priestoru medzi elementárnymi mikrokryštalitmi a dochádza k čiastočnému vyhoreniu týchto mikrokryštalitov. Aktívne uhlie má pórovitú štruktúru (mikropóry, mezopóry a makropóry) a veľký vnútorný povrch ( $400 - 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Povrch aktívneho uhlia je často tvorený 90 % mikropórmi. Je to nepolárny adsorbent, ktorý predovšetkým sorbuje neelektrolyty a nepolárne organické látky. [5] [21] [22]

*Silikagel* patrí medzi polárne adsorbenty a špecifický povrch má zhruba o pol rady menší než aktívne uhlie. Šírka pórov u silikagelu býva 5 – 20 nm a dá sa regulovať pomocou podmienok pri spracovaní. [5]

Medzi najrozšírenejšie prírodné polyméry so sorpčnými vlastnosťami patria *chitozan* a *humínové látky*. Sú známe už mnoho rokov a využívajú sa pri sorpcii toxických ťažkých kovov a radionuklidov z odpadových i kontaminovaných prírodných vôd. Výskum potvrdil pozitívny vplyv povrchového pokrytia sorbentu na báze humínových látok obsiahnutých v nízkoenergetických uhliach chitozanom na ich účinnosť a operačný rozsah pri sorpcii ťažkých kovov. [26]

Na odstránenie ťažkých kovov napr. arzénu z prírodného prostredia či vody sa môžu použiť sorbenty s menším alebo väčším obsahom *oxidov železa*. Veľké uplatnenie našli prírodné oxidy železa a to minerály *maghemit* ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), *hematit* ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a *magnetit* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ako ďalšími účinnými látkami v sorbentoch môžu byť látky na báze *oxidov horčíka* ( $\text{MgO}$ ), *hliníka* ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), či *oxidov kremíka* ( $\text{SiO}_2$ ). Ja ako sorbent som si vybral *ílové minerály*, ktoré sú podrobnejšie spracované v nasledujúcej kapitole 4. [27] [28] [29]

## 4. Ílové minerály

Ílové minerály, medzi ktoré patria predovšetkým *fylosilikáty*, sú hlavnou súčasťou *ílov*. Podľa nomenklatúrnej komisie *AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles)* a *CMS (Clay Mineral Society)* v roku 1995 vyplynulo, že íl je *zmiešaný prírodný materiál, primárne zložený z jemne zrnitých minerálov, ktorý je obecné plastický pri primeranom obsahu vody a stvrdne po vysušení či vypálení*. [30]

*Fylosilikáty* sú silikáty s vrstvou štruktúrou, ale okrem nich môžu byť v íloch obsiahnuté i iné minerály a organická hmota, ktoré môžu, ale nemusia ovplyvňovať ich plasticitu či tvrdnutie po vysušení alebo po vypálení. Medzi základné koordináčne polyédre, z ktorých sú vybudované štruktúry *fylosilikátov*, patria *tetraedre*  $[TO_4]^{m-}$  a *oktaedre*  $[MA_6]^{n-}$ . Ako *T* sú označované centrálné katióny tetraedru a najčastejšie je to  $Si^{4+}$  a *M* sú zas centrálné katióny oktaedru napr. hlinité, železité, manganaté alebo vápenité. Označením aniónu *A* rozumieme predovšetkým oxo, hydroxo alebo fluoro skupiny. Medziatomárna vzdialenosť sa bežne označuje ako  $d(T-O)$ ,  $d(M-A)$  alebo  $d(O-O)$  a môže sa mierne líšiť kvôli deformovanosti tetraedrických a oktaedrických polyédrov. Vzhľadom k rozšírenej izomorfnej substitúcií v polyédroch *fylosilikátov* je zvyčajne priame stanovenie chemického zloženia konkrétneho polyédru prakticky nemožné. Preto sa udáva zloženie polyédrov ako priemerné zloženie centrálného tetraedrickeho katiónu  $T=Si_{0,8}Al_{0,2}$  a to znamená, že na každých 100 tetraedrov pripadá 80 s centrálnym katiónom  $Si^{4+}$  a 20 s centrálnym katiónom  $Al^{3+}$ . [30] [31]

Z hľadiska celkovej štruktúry sa *fylosilikáty* rozlišujú na *planárne fylosilikáty*, kde siete tetraedrov a oktaedrov sú skutočne rovinné a na *neplanárne fylosilikáty*, v ktorých je periodicitu vrstiev narušená alebo sú vrstvy ohnuté poprípade cylindricky stočené. [32]

### 4.1 Planárne fylosilikáty

*Planárne fylosilikáty* obsahujú spojité dvojrozmerné siete tetraedrov  $[SiO_4]^{4-}$ , alebo  $[AlO_4]^{5-}$  či  $[FeO_4]^{5-}$ , ktoré sú vzájomne spojené tromi vrcholmi a štvrtý vrchol smeruje na ľubovoľnú stranu kolmo na rovinu siete tetraedru. Siete tetraedrov sú spojené so sieťami oktaedrov zdieľaním aniónu a vytvárajú tak *vrstvy*. *Medzivrstvou* je označovaný priestor medzi dvoma vrstvami, v ktorom môže

byť umiestnený *medzivrstvový materiál* (súbor iónov, atómov alebo koordinačných polyédrov). [30]

Druhým stavebným prvkom štruktúry fylosilikátov je sieť oktaedrov  $[MA_6]^{n-}$ , ktoré zdieľajú nielen vrcholy, ale i polovice hrán. Centrálné pozície oktaedrov v sieti môžu byť obsadené nielen rovnakými alebo rôznymi kationmi, ale môžu ostať i neobsadené. Ak centrálné pozície trojice susedných oktaedrov označíme ako  $M_1, M_2$  a  $M_3$ , tak v závislosti na obsadení či neobsadení kationmi môžu nastať tri prípady. Ak sú všetky oktaedrické pozície  $M_1, M_2$  a  $M_3$  obsadené kationmi, tak oktaedrickú sieť nazývame **trioktaedrická**. **Dioktaedrická** sieť nastane vtedy, ak dve z troch oktaedrických pozíc  $M_1, M_2$  a  $M_3$  sú obsadené kationmi a tretia je neobsadená. Ak sú dve z troch oktaedrických pozíc  $M_1, M_2$  a  $M_3$  neobsadené a tretia je obsadená kationmi, tak potom sieť je označovaná ako **monoktaedrická**. Spojením oktaedrickej a tetraedrickej siete cez spoločnú rovinu kyslíkových atómov dochádza k tvorbe dvoch typov vrstiev. **Vrstvy 1:1** (vrstva *TO* a jej hrúbka  $0,7nm$ ), ktoré vznikajú, keď sa prepojuje jedna tetraedrická s jednou oktaedrickou sieťou. Chemické zloženie vrstiev 1:1 môžeme vyjadriť kryštalochemickým vzorcom  $M_6T_4O_{10}(OH)_8$ . **Vrstvy 2:1** (vrstva *TOT* a jej hrúbka  $1 nm$ ) sú spojené jednou oktaedrickou a dvoma tetraedrickými sieťami. Tetraedrické siete majú opačnú polaritu, tak sa pripojujú každá z jednej strany svojimi apikálnymi kyslíkmi k oktaedrickej sieti. Chemické zloženie vrstiev 2:1 vyjadrujeme vzorcom  $M_6T_8O_{20}(OH)_4$ . [30] [33] [34]

Planárne fylosilikáty podľa typu vrstiev, obsahu medzivrstvy a náboja vrstvy  $x$  klasifikujeme do *8 skupín* [30] :

- skupina **serpentinu, kaolinu** – *typ vrstvy*: 1:1, *medzivrstvový materiál*: žiadny, alebo iba voda, *náboj vrstvy*:  $x \approx 0$ , *typ minerálu*: halloyzit, kaolinit
- skupina **mastku, pyrofilitu** – *typ vrstvy*: 2:1, *medzivrstvový materiál*: žiadny, *náboj vrstvy*:  $x \approx 0$ , *typ minerálu*: mastek, pyrofilit
- skupina **sludy** – *typ vrstvy*: 2:1, *medzivrstvový materiál*: nehydrátované jednomocné kationy, *náboj vrstvy*:  $x=0,6-1,0$ , *typ minerálu*: annit, fengit
- skupina **krehkých slúd** – *typ vrstvy*: 2:1, *medzivrstvový materiál*: nehydrátované dvojmocné kationy, *náboj vrstvy*:  $x=1,8-2,0$ , *typ minerálu*: bityt
- skupina **smektitov** – *typ vrstvy*: 2:1, *medzivrstvový materiál*: hydrátované vymeniteľné kationy, *náboj vrstvy*:  $x=0,2-0,6$ , *typ minerálu*: montmorillonit

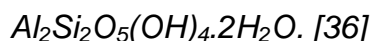
- skupina **vermikulitov** – typ vrstvy: 2:1, medzivrstvový materiál: hydrátované vymeniteľné katióny, náboj vrstvy:  $x=0,6-0,9$ , typ minerálu: vermikulit
- skupina **chloritov** – typ vrstvy: 2:1, medzivrstvový materiál: hydroxidová sieť, náboj vrstvy: variabilný, typ minerálu: pennin, nimit
- skupina **pravidelne zmiešaných štruktúr** – typ vrstvy: 2:1, medzivrstvový materiál: podľa typu komponentu, náboj vrstvy: variabilný, typ minerálu: rectorit

## 4.2 Štruktúra a kryštalochémia minerálov skupiny serpentínu a kaolinitu

Štruktúra tejto skupiny je zložená z vrstiev 1:1 a preto často sú označované ako *1:1 fýlosilikaty*. Spojenie vrstiev je prepojené pomocou systému vodíkových väzieb. Minerály tejto skupiny majú vo všeobecnosti nízky vrstvomý náboj, pretože u väčšiny je malá alebo žiadna substitúcia v jednotlivých sieťach. V tejto skupine existujú obidva varianty oktaedrických sietí: trioktaedrická (*podskupina serpentínu*) a dioktaedrická (*podskupina kaolinitu*). [30] [35]

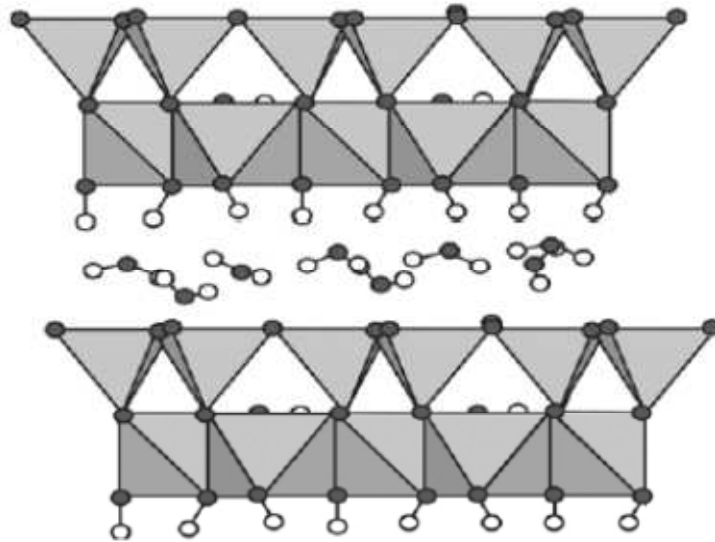
Všeobecný vzorec podskupiny kaolinitu je  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Kaolinitové minerály sú tvorené jednou tetraedrickou a jednou dioktaedrickou sieťou, ktoré vytvárajú jednu vrstvu hrubú 0,7 nm s triklinickou základnou bunkou. Žiadna substitúcia u tejto skupiny nebola identifikovaná. Minerály, ktoré patria do tejto skupiny sú nasledovné: *kaolinit* (s rôznymi stupňami usporiadania), *halloyzit* (s rôznym stupňom hydratácie), *dickit* a *nakrit*. Štruktúrna usporiadanosť **kaolinitu** predstavujúca množstvo vrstiev pravidelne usporiadaných nad sebou je veľmi variabilná a do značnej miery odráža podmienky jeho vzniku. Hornina, v ktorej je kaolinit dominantný minerál môžeme nazývať kaolín. Ide o surovinu, ktorá patrí medzi neobnoviteľné suroviny najdlhšie využívané človekom v oblasti keramiky a porcelánu. [35]

**Halloyzit** je podľa chemického zloženia veľmi podobný kaolinitu. Má podobné vlastnosti i prostredie vzniku. Rozdielne má to, že v medzivrstve má viazanú molekulárnu vodu. Kryštalochemický vzorec plne hydrátovanej fázy môžeme vyjadriť:



Medzivrstvová vzdialenosť u halloyzitu je závislá na stupni hydratácie a preto môže vyniknúť rada fázy odlišujúcich sa týmto stupňom hydratácie. Preto sa odporúča používať pojem *halloyzit* ako genetický termín a ak chceme špecifikovať bližšiu mieru hydratácie, tak používame označenie v spojení s hodnotou

medzivrstvovej vzdialenosti. Pre úplne hydratovanú fázu je tak možné užívať označenie *halloyzit-10Å* a pre dehydratovanú fázu *halloyzit-7Å*. Halloyzit je charakteristický tvarom svojich kryštálov. Vo väčšine prípadov tvorí rúrkovité zriedkavejšie globulárne častice. [30] [35] [37]



**Obr. 4.1:** Schéma kryštalickej štruktúry halloyzitu-10Å. [37]

## 5. Magnetické prírodné sorbenty a biokompozity

Biosorpcia je proces, pri ktorom dochádza k odstráneniu cudzorodých látok (anorganickej i organickej povahy) pomocou sorbentov, ktoré sú biologickej povahy. Je to jedna z možností ako odstrániť cudzorodé látky (xenobiotiká) zo životného prostredia. V rámci zlepšenia manipulácie s prírodnými sorbentami, mali by byť pripravené ich magnetické deriváty. Prevod prírodných sorbentov na "šikovné materiály" prejavujúce sa reakciou na vonkajšie magnetické pole, je jedným zo spôsobov, ako zlepšiť použiteľnosť týchto sorbentov pri biosorpcii. [2]

Biokompozit je biokompatibilný kompozit, ktorý je zložený z dvoch alebo viacerých zložiek a tie sa výrazne líšia fyzikálnymi i chemickými vlastnosťami. Spojením týchto zložiek vznikne nový materiál s unikátnymi vlastnosťami, ktoré sa nadajú dosiahnuť akoukoľvek zložkou samostatne. [38]

Magneticky citlivé materiály (zvyčajne vo forme nano - či mikročastíc) môžu byť použité buď vo svojej pôvodnej forme (magnetit, maghemit, rôzne typy feritov) alebo vo forme kompozitných materiálov. Tieto materiály sa skladajú z malých ferro -, ferri - či superparamagnetických častíc, prípadne môžu byť magnetické častice adsorbované na vonkajšom povrchu, alebo povrchovo upravené. Široká použiteľnosť magnetických nano - či mikročastíc je spôsobená existenciou týchto dôležitých vlastností:

- môžu byť selektívne oddelené, či odstránené, z komplexných vzoriek pomocou vonkajšieho magnetického poľa (napr. použitím vhodného magnetického separátora, permanentného magnetu alebo elektromagnetu)
- môžu byť zacielené na požadované miesto a uchované na tom mieste pomocou vonkajšieho magnetického poľa. Táto vlastnosť sa používa pri cielej doprave liečiva
- môžu slúžiť ako kontrastné látky, napr. nanočastice železa
- môžu byť použité pri magnetickej úprave biologických či anorganických materiálov
- generujú teplo, ak sa podrobia striedavému magnetickému poľu [2] [39]

V poslednej dobe boli pripravené a študované magnetické deriváty rôznych biologických materiálov. Je to veľká skupina materiálov, v ktorých magnetické vlastnosti sú spôsobené prítomnosťou ferro -, ferri - či superparamagnetických materiálov, zatiaľ čo diamagnetická zložka komponentu je tvorená:

- individuálnymi prírodnými polymérmi (chitozan, chitín)
- komplexnými prírodnými polymérmi (zvyčajne rastlinného pôvodu)
- mikrobiálne bunky a bunky rias (biomasa)

Medzi typy magneticky reaktívnych biokompozitov patria predovšetkým *magnetické prírodné polyméry – chitozan*, ktorý sa používa na prípravu magnetických i nemagnetických biokompozitných adsorbentov. Ako druhý typ sú *magnetické rastlinné deriváty* – sú to zvyčajne nízkonakladové rastliny na báze vedľajších produktov alebo odpadov drevospracujúceho priemyslu (piliny, stromová kôra). A posledným typom sú *magneticky modifikované mikrobiálne bunky a bunky rias* vo voľnej i imobilizovanej forme. [2]

## 5.1 Kompozitné materiály obsahujúce nanočastice striebra

Nanočastice striebra sú zaujímavé vďaka svojim antibakteriálnym vlastnostiam, ktoré sú spomínané v ďalšej kapitole 6, ktoré však závisia na veľkosti pripravovaných častíc. Ak veľkosť nanočastíc striebra stúpa tak potom antibakteriálna aktivita klesá.[40]

Jedným zo spôsobom ako sa môže zabrániť agregácii nanočastíc a tým hlavne zväčšením rozmeru je, aby boli zakotvené na pevnom substráte. Substrátom môže byť látka anorganickej ale i organickej povahy, ktorá bude v ideálnom prípade na svojom povrchu čím najpevnejšie viazať imobilizované nanočastice. Z anorganických materiálov sú študované najmä *zeolity, ílové minerály, kremičité sklo* alebo *uhlíkové vlákna*. [1] [41]

Ako vhodným substrátom na prípravu strieborných nanokompozitov sú spomínané *ílové minerály* či *zeolit*. Pre vysokú porozitu týchto materiálov nanočastice kovu nemusia byť zachytené iba na povrchu tohto sorbentu, ale môžu vstupovať do jeho štruktúry. Ako príklad, sonochemickou redukciou strieborných iónov, ktoré boli adsorbované do dutín zeolitu, boli pripravené nanočastice veľkosti okolo 1,2 nm, kde veľkosť nanočastíc striebra na povrchu zeolitu bola 10 nm. [41]

Podobne redukciou strieborných iónov, ktoré boli adsorbované na povrchu ílového minerálu alebo v jeho medzivrstve boli pripravené nanokompozitné materiály typu *Ag-kaolinit* (kaolinit má podobnú štruktúru ako halloyzit) a ako druhý typ *Ag-montmorillonit*. S využitím metódy molekulového modelovania bolo zistené, že silikátová vrstva ílového minerálu pri interakcií s nanočasticami nepodlieha podstatným deformáciám, ale pri nanočasticách, ktoré boli zachytené na povrchu



ílu javia deformácie i v štruktúre, ale aj vo väzbovej geometrii. Ďalšie výpočty viedli k záveru, že ak ide o kaolinit ako substrát, nanočastice striebra potom nemajú možnosť narásť do hrúbky vyššej ako sú štvoratómové vrstvy a to 3,3 nm. Strieborné nanočastice na povrchu kaolinitu sú viac neusporiadané a s menšími jednotlivými kryštalickými doménami, ako v prípade montmorillonitu. Výsledky nám ukazujú, že sila interakcie *Ag-ílový minerál* klesá s rastúcou veľkosťou častíc. [42]

## 6. Vlastnosti, aplikácie a metódy na prípravu nanočastíc striebra

Nanočastice striebra majú veľa zaujímavých vlastností, vďaka ktorým sa môžu využívať v mnohých oblastiach. Ako prvá a veľmi dôležitá vlastnosť je antibakteriálna aktivita, ktorá je pri zlúčeninách striebra známa už z dôb starého Egypta. U nanočastíc striebra sa objavuje až na začiatku 20. storočia. [43]

Keď sa objavili antibiotiká tak výskum v tejto oblasti sa pozastavil, ale v poslednej dobe keď vzniká rezistencia baktérií na antibiotiká, dochádza k obnove a ďalšiemu výskumu v oblasti antibakteriálnej aktivity nanočastíc striebra. Preto sa nanočastice striebra môžu využívať ako antiseptické a dezinfekčné prípravky, používajú sa i pri výrobe deodorantov. Stretáme sa s nimi i v textilnom priemysle napr. pri výrobe bavlnených tkanín, pri ktorých nanočastice striebra ničia zárodky plesní či baktérií. [44]

Môžu sa využívať i pri dezinfekcii vody. Filtračné vložky, ktoré obsahujú striebro využíva mnoho domácich systémov pri úprave vody (napr. Kinetico® alebo Aquapure®). [45]

Vďaka svojim optickým vlastnostiam sa nanočastice striebra môžu využívať pri povrchom zosilenej Ramanovej spektroskopii (SERS – Surface enhanced Raman spectroscopy). Ide o analytickú metódu, ktorá sa môže využívať pri identifikácií a detekcií jednotlivých molekúl, ktoré sú adsorbované na povrch kovu. [46]

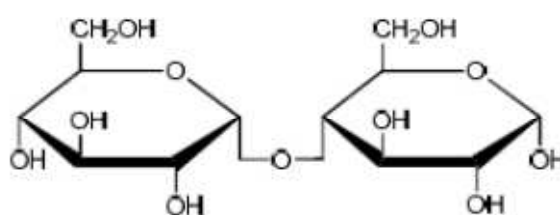
Ďalej sa môžu využívať v oblasti elektroniky a pri informačných technológiách a to pre konštrukciu nových materiálov pri ukladaní dát na optickej báze, alebo pri vývoji farebnej holografie. [47] [48]

Pre vysokú povrchovú energiu a veľký povrch sa môžu nanočastice striebra využívať i ako katalyzátory, a to pri oxidácií organických zlúčenín (etylén) alebo pri redukcii nitrozlúčenín. Ich katalytická aktivita je ovplyvnená veľkosťou, kde väčšie častice vykazujú menšiu katalytickú aktivitu ako menšie častice. [49]

Medzi základné metódy na prípravu nanočastíc patria **metódy kondenzačné**, pri ktorých dochádza k spojeniu jednotlivých atómov či molekúl v homogénnych sústavách do väčších agregátov. Ako druhé sú **dispergačné metódy**, pri ktorých veľké častice hrubo disperzných sústav sú rozptyľované na menšie častice. Pri príprave nanočastíc kovov sa tieto metódy veľmi nepoužívajú. [49]

*Kondenzačné metódy* možno rozdeliť na dva typy, a to *fyzikálne* a *chemické*. *Fyzikálne metódy* sú prevažne založené na kondenzácií par kovov a *metódy chemické* na rade reakcií, ktoré vedú k vytvoreniu produktu, ktorý je nerozpustný. Pri kovoch je to redukcia ich iónových zlúčenín, a to anorganické a organické redukčné činidlá, alebo to môžu byť radikály, ktoré sú generované v sústave pôsobením ultrazvuku alebo radioaktívneho žiarenia. Najbežnejším a najsilnejším anorganickým redukčným činidlom na prípravu nanočastíc striebra je *tetrahydridoboritan sodný*  $\text{NaBH}_4$ . Priamou redukciou striebornej soli pomocou tohto činidla boli pripravené častice, ktoré mali rozmer približne 20 nm. Ak chceme získať častice, ktoré budú mať väčšiu veľkosť, treba tento postup previesť na dvojstupňový systém. V prvom kroku pomocou redukcie tetrahydridoboritanom sú pripravené veľmi malé častice striebra, ktoré sú v druhom kroku ďalšou redukciou striebornej soli pomocou kyseliny askorbovej, použité ako zárodočné centrá pre následný rast koloidných častíc. Touto metódou sa pripravujú častice veľkosti až okolo 170 nm. [49] [50]

Ďalšou metódou, ktorou sa dá pripraviť strieborný koloid je *modifikácia Tollensovho procesu*, ktorý spočíva v redukcii diaminstrieborného komplexu (vzniká reakciou amoniaku s dusičnanom strieborným) redukujúcimi sacharidmi (glukóza) alebo disacharidmi (maltóza) v alkalickom prostredí. Týmto procesom je možné pripraviť častice striebra veľkosti 25 až 450 nm podľa použitého redukčného činidla a koncentrácie vstupujúcich zložiek do reakcie. [40] [51]



**Obr. 6.1:** *D(+)* maltóza

## **Experimentálna časť**

## 7. Použité chemikálie a prístroje

### 7.1 Chemikálie

Na prípravu vodnej disperzie nanočastíc striebra boli bez ďalších úprav použité tieto chemikálie:

- **Dusičnan strieborný** –  $\text{AgNO}_3$  (Tamda, ČL 2005)
- **Amoniak** –  $\text{NH}_3$  (p.a., vodný roztok, 28 % (v/v) Sigma Aldrich)
- **Hydroxid sodný** –  $\text{NaOH}$  (p.a., Lach-Ner)
- **D(+)** maltóza monohydrát –  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (p.a., Sigma Aldrich)
- **Polyakrylát – polyalkohol** – (p.a., Sigma Aldrich)

Ako sorbenty pri adsorpcii boli použité ílové minerály skupiny serpentínu a kaolinitu:

- **Halloyzit** –  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
- **Magneticky upravený halloyzit**

Na prípravu kalibračných štandardov pre metódu AAS boli použité nasledujúce chemikálie:

- **Dusičnan strieborný** –  $\text{AgNO}_3$  (Tamda, ČL 2005)
- **Kyselina dusičná** –  $\text{HNO}_3$  (p.a., vodný roztok, 65 % (v/v), Lach – Ner)

### 7.2 Prístroje

Pomocou prístroja **Zeta Potential Analyzer Zeta Plus** (Brookhaven Instruments Corporation, USA), ktorý pracuje na princípe dynamického rozptylu svetla (DLS) bola meraná veľkosť v tejto práci použitých nanočastíc striebra. Spektrofotometrom **Specord S600** (Analytic Jena AG) boli vyhodnotené UV/VIS spektrá nanočastíc striebra pre potvrdenie ich nanorozmerov. Na prípravu vodnej disperzie nanočastíc striebra bolo použité miešadlo **Heidolph RZR 2051 control**. Pripravené disperzie nanočastíc striebra spolu so sorbentami boli kontinuálne trepane na trepačke **Heidolph Promax 1020**. Obsah nanočastíc striebra v disperzii po adsorpcii bol získaný (Mgr. Anna Balzerová) na atómovom absorpčnom spektrometre s plameňovou atomizáciou **FA – AAS contraA<sup>®</sup>300** (Analytic Jena AG, Germany) s kontinuálnym zdrojom žiarenia – xenonová lampa a Echelle dvojitý monochromátor, ktorý má rozlíšenie 2 pm. Adsorpčná vlnová dĺžka pre striebro je 328 nm. Pri separácii pripravených strieborných nanokompozitných materiálov

sa použila centrifuga **Hettich EBA 20**. Špecifická plocha povrchu ílových minerálov bola zmeraná (Mgr. J. Pechoušek) na prístroji **Sorptomatic 1990** v Centre výskumu práškových nanomateriálov. XRD spektrá sorbentov a nanokompozitných materiálov boli zmerané (Mgr. J. Filip) na rentgenovom práškovom difraktometre **X'PertPRO MPD** (PANalytical). Snímky pripravených strieborných nanokompozitných materiálov boli zaobstarané (RNDr. A. Panáček) na transmisnom elektrónovom mikroskope **JEM 2010** (Joel) pri urýchľovacom napätí 160 kV a na skenovacom elektrónovom mikroskope (Mgr. J. Šafářová) **SU 6600** (Hitachi). Magnetické vlastnosti ílových minerálov boli charakterizované (Mgr. J. Tuček) na **magnetometri MPMS XL 7** (SQUID). Na prípravu všetkých roztokov sa použila demineralizovaná voda z prístroja **AQUAL 29** (MERCY), ktorá mala čistotu  $0,05 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

## 8. Pracovný postup

Vodná disperzia nanočastíc striebra bola pripravená redukciou diaminstrieborného komplexu, ktorý vznikol reakciou dusičnanu strieborného s amoniakom, redukujúcim disacharidom maltózou.

Štúdium adsorpčného procesu sa uskutočnilo tak, že ku konštantnému množstvu sorbentu (halloyzit, či magneticky upravený halloyzit) bol pri jednotlivých pokusoch pridávaný rovnaký konštantný objem vodnej disperzie nanočastíc striebra o zvyšujúcej sa koncentrácii striebra v disperzii. Obsah nanočastíc striebra, ktorý ostal v pôvodnej disperzii po adsorpcii, bol vyhodnotený atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS).

### 8.1 Príprava vodnej disperzie nanoAg

Za stáleho miešania bola k objemu 200 ml vodného roztoku  $\text{AgNO}_3$  o koncentrácii  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  pridaná destilovaná voda, ktorá mala objem 360 ml a 200 ml vodného roztoku  $\text{NH}_3$  o koncentrácii  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . Ku vzniknutému amoniakálnemu komplexu bol pridaný objem 40 ml vodného roztoku  $\text{NaOH}$ , ktorý mal koncentráciu  $2,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ . Nakoniec bol pridaný objem 200 ml vodného roztoku maltózy o koncentrácii  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Celkový objem vodnej disperzie nanočastíc striebra bol tak 1000 ml. Po ukončení redukcie, ktorá trvala asi 5 minút po pridaní poslednej chemikálie, bola koncentrácia striebra okolo 108 mg/l. Priemerná veľkosť nanočastíc striebra, ktorá sa merala pomocou DLS, bola v rozmedzí 26 – 31 nm s polydisperzitou 0,02 – 0,04.

Aby sa mohlo pokračovať v adsorpcii nanočastíc striebra na magnetické sorbenty musela byť vodná disperzia nanočastíc striebra dvakrát zakoncentrovaná. A to tak, že do pripravenej disperzie boli vložené dialyzačné trubice z celulózovej membrány, ktoré sa naplnili superabsorpčným kopolymérom polyakrylát - polyalkoholom. Po 48 hodinách sa tieto trubice vytiahli a celý postup sa opakoval ešte raz. Koncentrácia výslednej disperzie sa určila pomocou AAS a súčasne bola pomocou metódy DLS meraná i veľkosť nanočastíc. [52]

### 8.2 Postup pri adsorpcii nanoAg na ílovom mineráli

Do Erlenmerových baniek bolo stále navážených po 50 mg ílového minerálu (halloyzit) a k tomu množstvu bol stále pridaný konštantný objem 15 ml vodnej disperzie nanočastíc striebra o zvyšujúcej sa koncentrácii striebra v disperzii

(1 až 200 mg/l, pripravené príslušným nariedením dvakrát zakoncentrovanej disperzie). Potom sa uskutočnila adsorpcia za neustáleho trepania, ktoré trvalo 3 hodiny. Po skončení tohto času boli disperzie zfiltrované, obsah striebra vo filtračných podieloch (množstvo striebra, ktoré ostalo po adsorpcii) sa potom meral pomocou metódy AAS. Súčasne sa merala aj veľkosť častíc a UV/VIS spektrá v jednotlivých filtračných podieloch a to v plastových kyvetách o šírke 1 cm v rozmedzí vlnových dĺžok 350 – 700 nm. Podobný postup adsorpcie bol prevedený i na magneticky upravenom halloyzite.

Na filtračnom papieri ostal nanokompozitný materiál Ag-halloyzit alebo Ag-mag. halloyzit, ktorý bol voľne sušený na vzduchu po dobu 24 hodín. Následne boli odobrané vzorky pre elektrónovú mikroskopiu a pre rtg. difrakciu.

Všetky tieto merania prebehli za laboratórnej teploty a všetko laboratórne sklo bolo čistené v zriedenej kyseline dusičnej v pomere 1:1.

### **8.3 Postup pri adsorpcii nanoAg na ílovom minerály v objeme 2000 ml – simulácia adsorpcie v praxi**

Do kadičky, ktorá mala objem 5 litrov, bolo navážených 5000 mg ílového minerálu (halloyzit) a k tomu bol pridaný objem 4000 ml vodnej disperzie nanočastíc striebra o koncentráciách 0,5; 1 resp. 5 mg/l. Celý systém sa miešal lopatkovým miešadlom po dobu 1 hodiny. Po skončení tejto doby sa odobralo 5 ml vzorku, ktorý bol odstredený pri 4000 otáčkach po dobu 3 minút. Potom sa určil obsah striebra, ktorý ostal po adsorpcii v roztoku, pomocou metódy AAS. Tento postup bol prevedený aj pri magneticky upravenom halloyzite.

### **8.4 Kinetika adsorpcie nanoAg na ílovom mineráli**

Pred vlastným prevedením štúdia adsorpcie nanočastíc striebra na použité sorbenty bolo treba nájsť vhodný čas pre ustanovenie adsorpčnej rovnováhy, takže bolo prevedené štúdium kinetiky adsorpcie pre vybrané koncentrácie nanočastíc striebra v disperzii.

Do Erlenmerových baniek bolo navážených 1000 mg ílového minerálu (halloyzit) a k tomu bol pridaný objem 250 ml vodnej disperzie nanočastíc striebra o koncentrácii 50 mg/l. Celý systém sa potom trepal na trepačke po dobu 3 hodín. Odoberali sa vzorky po každých 15 minútach. Potom boli disperzie odstredené pri 4000 otáčkach po dobu 3 minúty. Obsah striebra, ktorý ostal po adsorpcii



v disperzii sa určil podľa metódy AAS. Rovnaký postup bol prevedený aj pri magneticky upravenej halloyzite.

## 8.5 Príprava štandardov na AAS

Na prípravu zásobného roztoku, pre prípravu štandardu pre meranie pomocou AAS bol použitý  $\text{AgNO}_3$ . 7,8 mg dusičnanu strieborného bolo pridaného do 100 ml odmernej banky a bola doplnená po rysku demineralizovanou vodou. Potom sa postupne pridával 0,25; 0,5; 1; 1,5 a 2 ml zásobný roztok do 50 ml odmerných baniek a po rysku sa k nemu pridala 20 % kyselina dusičná.

## 8.6 Príprava magneticky upravenej halloyzitu

Do trecej misky bolo navážené 1,35 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,005 mol), 0,5 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,0025 mol) a 4g NaCl. Táto zmes bola pomocou tĺčika dôkladne rozotieraná po dobu 10 minút. Potom bol k tejto zmesi pridaný 1 g halloyzitu a po dôkladnom premiešaní bola zmes ďalej tĺčikom dôkladne rozotieraná po dobu 10 minút. Následne bol k zmesi vmiešaný práškový hydroxid draselný o hmotnosti 1,22 g a potom táto zmes bola opäť dôkladne rozotieraná tĺčikom po dobu 10 minút. V tejto fázy došlo k výraznému zhnednutiu zmesi, vytvorené častice magnetických oxidov železa a ich naviazanie na modifikovaný nemagnetický materiál. V priebehu rozotierania je dobré občas možno zoškrabať modifikovaný materiál zo stien trecej misky. Nakoniec bol halloyzit modifikovaný časticami magnetických oxidov železa opakovane premytý vodou a usušený pri teplote 60 °C. Tento materiál bol pripravený v laboratóriu na Ústave nanobiológie a štruktúrnej biológie CVGZ Akadémie vied ČR pod vedením prof. Ing. Iva Šafaříka, DrSc.



**Obr. 8.1:** Halloyzit – *biely*, magneticky upravenej halloyzit – *hnedý*

## 9. Výsledky

### 9.1 Charakterizácia použitých sorbentov

#### 9.1.1 Špecifické plochy povrchov ílových minerálov

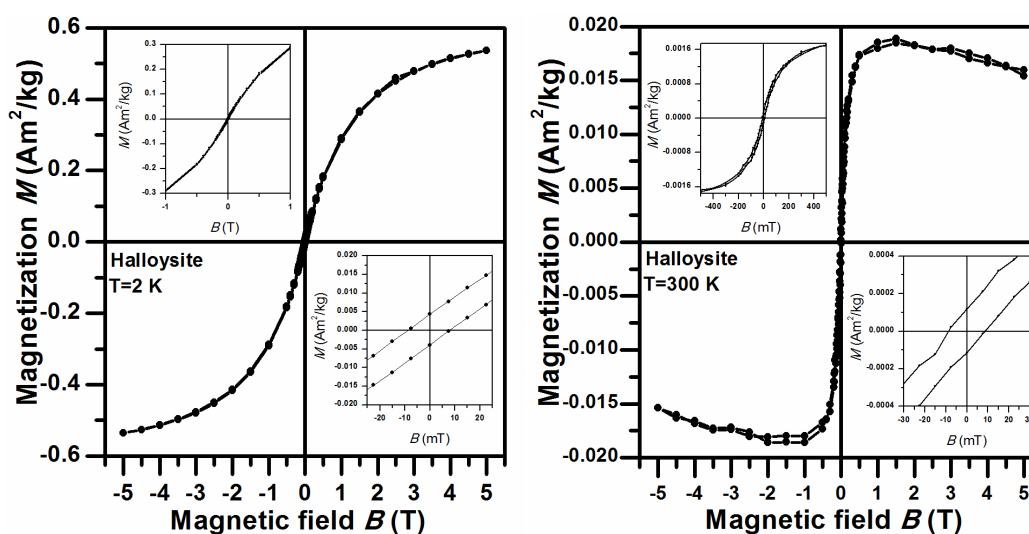
Použité sorbenty boli charakterizované RNDr. Jiřím Pechouškom, Ph. D., s pomocou techniky adsorpcie inertného plynu na prístroji **Sorptomatic 1990** (ThermoFinnigan) v Centre výskumu práškových nanomateriálov v Olomouci. Tento prístroj vyhodnocuje veľkosť povrchu adsorbentu na základe štúdia adsorpcie inertného plynu a vyhodnocuje získané výsledky podľa modelu viacvrstvovej adsorpcie – izotermy BET. Hodnoty špecifických plôch povrchov jednotlivých adsorbentov a porozity daných materiálov sú uvedené v tabuľke 9.1.

Tabuľka 9.1: Špecifické plochy povrchov a hodnoty porozity vzorkou ílových minerálov

Sorbent	Špecifická plocha povrchu ( $m^2/g$ )	Objem mikropórov ( $cm^3/g$ )	Porozita
Halloyzit	34	0,00	Žiadna
Mag. halloyzit	49	0,00	Žiadna

#### 9.1.2 Magnetické vlastnosti ílových minerálov

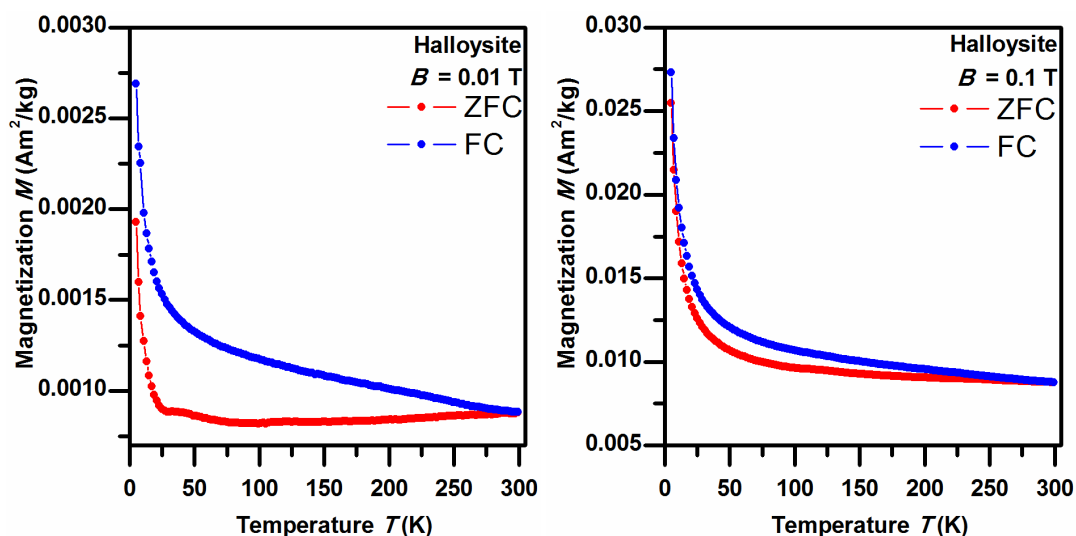
Magnetické vlastnosti ílových minerálov boli charakterizované Mgr. Jiřím Tučkom, Ph.D. na prístroji **magnetometer MPMS XL 7** (SQUID). Výsledky sú zahrnuté v tabuľkách 9.2 – 9.3 pre hysterézne slučky a krivky ZFC-FC, ktoré sa nachádzajú na obr. 9.1 – 9.4.



Obr. 9.1: Hysterézne slučky pre halloyzit

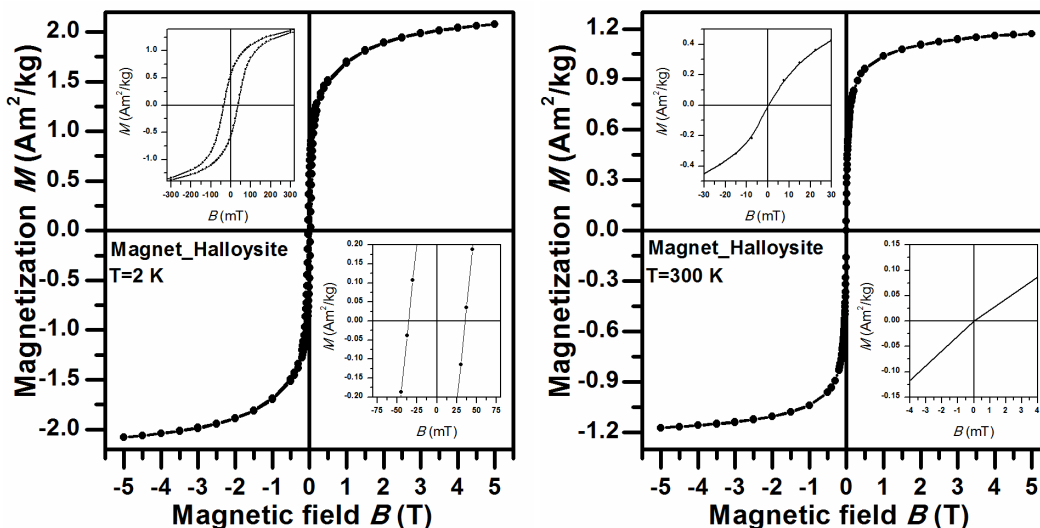
**Tabuľka 9.2:** Parametre pre hystereznú slučku pre **halloyzit**, merané pri teplote 2 a 300 K, kde  $M_{max+}$  (5T) je maximum magnetizácie pri teplote 5T,  $M_{max-}$  (-5T) je maximum magnetizácie pri teplote -5T,  $B_{C+}$  je pozitívna koercitivita a  $B_{C-}$  je negatívna koercitivita,  $M_{R+}$  je pozitívna remanentná magnetizácia a  $M_{R-}$  je negatívna remanentná magnetizácia.

Vzorka	T (K)	$M_{max+}$ (5T) ( $Am^2/kg$ )	$M_{max-}$ (-5T) ( $Am^2/kg$ )	$B_{C+}$ (mT)	$B_{C-}$ (mT)	$M_{R+}$ ( $Am^2/kg$ )	$M_{R-}$ ( $Am^2/kg$ )
Halloyzit	2	0,54	-0,54	7,89	-8,65	0,004	-0,004
	300	0,02	-0,02	8,53	-8,60	0,001	-0,001



**Obr. 9.2:** ZFC-FC krivky pre **halloyzit**

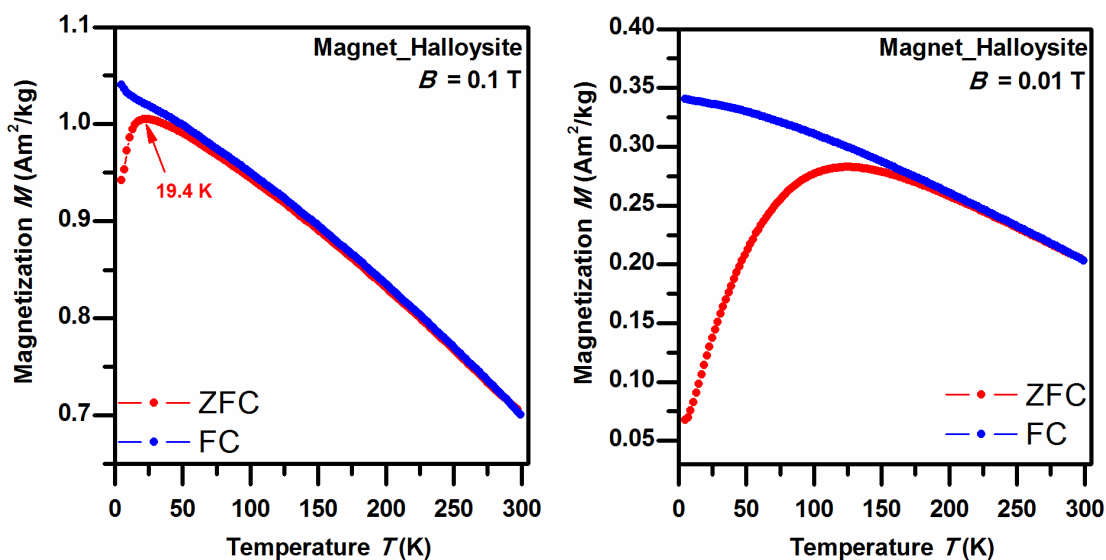
Zo ZFC krivky pri 100 Oe je vidieť náznak dvoch prechodov (pri 50 K a 125 K), značne sa bude jednať o možné prímеси, kde prvý prímес pri 50 K prechádza do feromagnetického stavu a druhá pri 125 K do antiferomagnetického stavu a jej prítomnosť je rovnako potvrdená neplatnosťou Curie-Weissovoho zákona. V halloyzite sa žiadny magnetický aktívny ión nevyskytuje, ale môže byť prítomná drobná prímес. Halloyzit je paramagnetický materiál (jeho magnetická odozva je riadená hliníkom), feromagnetický stav je vidieť hlavne pri nízkej teplote, pozorujeme nevýraznú hystereziu, ktorá však nie je chybou merania. Pri pokojovej teplote je hysterezia zanedbateľná, je v rámci experimentálnej chyby merania, systém je paramagnetický pri RT. Prímес je ďalej možno potvrdiť tým, že krivky ZFC-FC sa neprekrývajú.



Obr. 9.3: Hysterézne slučky pre mag. halloyzit

**Tabuľka 9.3:** Parametre pre hysteréznú slučku pre mag. halloyzit, merané pri teplote 2 a 300 K, kde  $M_{max+}$  (5T) je maximum magnetizácie pri teplote 5T,  $M_{max-}$  (-5T) je maximum magnetizácie pri teplote -5T,  $B_{C+}$  je pozitívna koercitivita a  $B_{C-}$  je negatívna koercitivita,  $M_{R+}$  je pozitívna remanentná magnetizácia a  $M_{R-}$  je negatívna remanentná magnetizácia.

Vzorka	T (K)	$M_{max+}$ (5T) ( $Am^2/kg$ )	$M_{max-}$ (-5T) ( $Am^2/kg$ )	$B_{C+}$ (mT)	$B_{C-}$ (mT)	$M_{R+}$ ( $Am^2/kg$ )	$M_{R-}$ ( $Am^2/kg$ )
Mag. halloyzit	2	2,08	-2,08	35,71	-35,52	0,56	-0,57
	300	1,17	-1,17	0	0	0	0



Obr. 9.4: ZFC-FC krivky pre mag. halloyzit

Odozva u magneticky upraveného halloyzitu je riadená magnetickými nanočasticami. Pri nízkej teplote pozorujeme hysteréziu s hodnotami hysteréznych parametrov typických pre  $Fe_3O_4$  alebo  $\gamma-Fe_2O_3$  – hodnoty koercitivity sú trochu

zvýšené v dôsledku javov spojených s konečným rozmerom častíc a povrchových javov. Pri pokojovej teplote sa systém chová superparamagneticky z pohľadu charakteristickej doby merania SQUID magnetometra. Stredná blokovacia teplota, odpovedajúca časticiam s najpravdepodobnejšou veľkosťou zistenou z TEM, sa znižuje s poľom merania, v poli 0,01 T je rovná zhruba 120 K, v poli 0,1 T je rovná zhruba 20 K.

ZFC-FC krivky sa oddeľujú pri teplote ireverzibility, signalizujúci blokovanie najväčších častíc v systéme. Pozorujeme i tu jej závislosť na poli, v poli 0,01 T je rovná približne 220 K, v poli 0,1 T je rovná približne 90 K. Rastúci trend FC magnetizácie pod pokojovou teplotou naznačuje mierne potlačenie medzičasticových interakcií medzi magnetickými nanočasticami. Halloyzit tu hraje rolu „bariéry“, ktorá bráni plnému vývinu medzičasticových magnetických interakcií.

## **9.2 Štúdium adsorpcie nanočastíc striebra na vybraných adsorbentoch**

V rámci tejto hlavnej časti realizovaného výskumu bolo najprv treba nájsť vhodný čas pre ustanovenie adsorpčnej rovnováhy a následne boli prevedené štúdie závislostí naadsorbovaného množstva nanočastíc striebra na testovaných sorbentoch na koncentrácií striebra v disperzii. Množstvo nanočastíc striebra, ktoré ostalo po adsorpcii v disperzii, sa určilo pomocou atómovej absorpčnej spektroskopii (AAS). Získané hodnoty boli vynesené ako závislosti naadsorbovaného množstva nanočastíc striebra na 1 g adsorbentu na rovnovážnej koncentrácií, prípadne na počiatočnom množstve striebra v disperzii.

### **9.2.1 Štúdium kinetiky adsorpcie nanočastíc striebra na ílových mineráloch**

Kinetika adsorpcie nanočastíc striebra na použitých sorbentoch bola študovaná z dôvodu nájdenia doby ustanovenia adsorpčnej rovnováhy, nutná pre realizáciu hlavnej fázy štúdia adsorpcie nanočastíc striebra. Začiatočná koncentrácia nanočastíc striebra vo vodnej disperzii mala hodnotu 50 mg/l. Po pridaní 5000 mg sorbentu a umiestnenia na trepačku bola každých 15 minút odobraná a analyzovaná

vzorka disperzie na obsah striebra. Priemerné výsledky vždy z troch prevedených meraní sú uvedené v tabuľkách 9.4 – 9.5.

**Tabuľka 9.4:** priemerné hodnoty kinetiky adsorpcie nanočastíc striebra na **halloyzite**

čas (min)	Rovnovážna konc. Ag v disperzii (mg/150ml)	Smer. odchýlka
0	0,750	-
15	0,370	0,04
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	0	0
150	0	0
165	0	0
180	0	0

**Tabuľka 9.5:** priemerné hodnoty kinetiky adsorpcie nanočastíc striebra na **mag. halloyzite**

čas (min)	Rovnovážna konc. Ag v disperzii (mg/150ml)	Smer. odchýlka
0	0,750	-
15	0,289	0,02
30	0	0
45	0	0
60	0	0
75	0	0
90	0	0
105	0	0
120	0	0
135	0	0
150	0	0
165	0	0
180	0	0

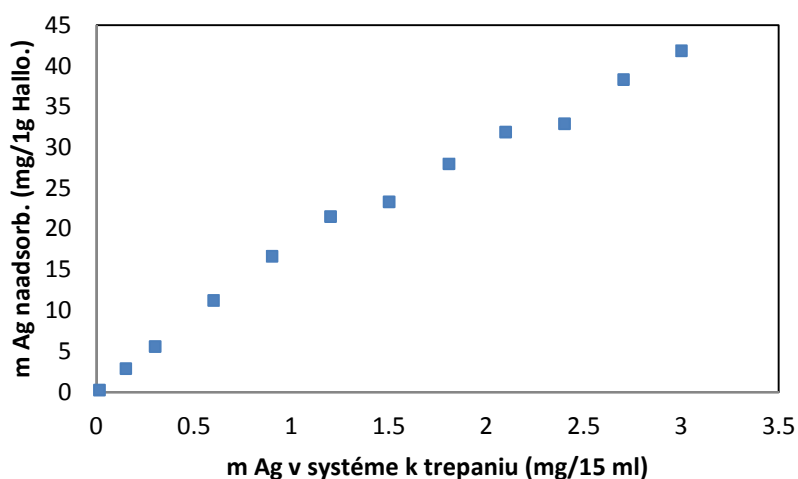
Z tabuliek 9.4 a 9.5 je zrejmé, že rovnováha adsorpcie nastáva už po 30 minútach od pridania halloyzitu či magneticky upraveného halloyzitu do začiatkovej disperzie nanočastíc striebra. Od toho času sú hodnoty obsahu nanočastíc striebra v disperzii nulové, nanočastice striebra sa úplne naadsorbovali na povrch ílového minerálu.

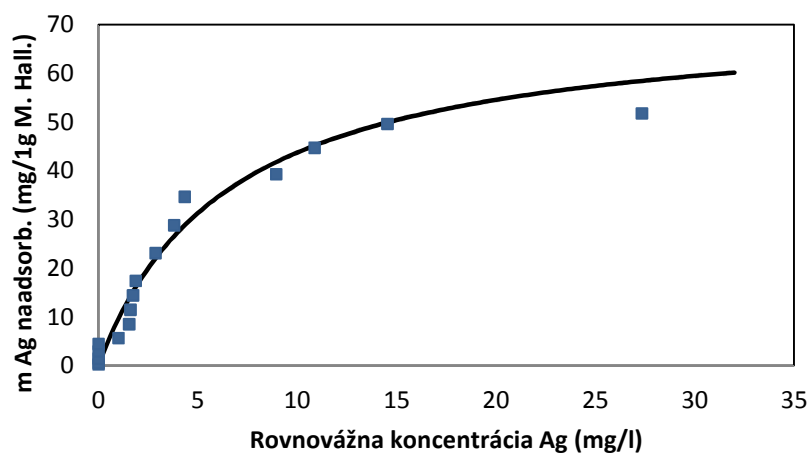
## 9.2.2 Adsorpcia nanočastíc striebra na ílových mineráloch

Adsorpcia nanočastíc striebra z vodnej disperzie bola študovaná na ílových mineráloch, ktoré patria do skupiny serpentínu a kaolinitu – halloyzit a magneticky upravený halloyzit. Kinetické štúdium ukázalo, že adsorpčná rovnováha sa ustanovuje za daných experimentálnych podmienok už do pol hodiny, ale pre väčšiu istotu boli vlastné adsorpčné merania prevedené pri niekoľkonásobne dlhších časoch, zvolená bola doba 3 hodinového trepania. Potom boli odobrané vzorky disperzií pre stanovenie obsahu striebra na AAS a experimentálne dáta sú zaznamenané v tabuľkách 9.6 – 9.10.

**Tabuľka 9.6:** 1. meranie: množstvo naadsorbovaných nanočastíc striebra na 1g halloyzite

Počiatočné množstvo Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag disperzii ku trepaniu (mg/15 ml)	Rovnovážna konc. Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag zachytené na 1 g adsorbentu (mg/1g sorb.)	Veľkosť častíc vo filtráte (nm)	Polydisperzita
1	0,014	0	0,28	-	-
10	0,150	0,333	2,90	384,7	0,215
20	0,300	1,266	5,62	354,5	0,208
40	0,600	2,466	11,26	360,6	0,236
60	0,900	4,400	16,68	331,5	0,103
80	1,200	8,200	21,54	342,4	0,252
100	1,500	22,200	23,34	323,8	0,175
120	1,807	27,028	28,00	286,1	0,325
140	2,098	33,533	31,90	237,8	0,385
160	2,400	50,266	32,92	261,2	0,372
180	2,703	51,200	38,34	283,5	0,347
200	3,000	60,466	41,86	260,6	0,365



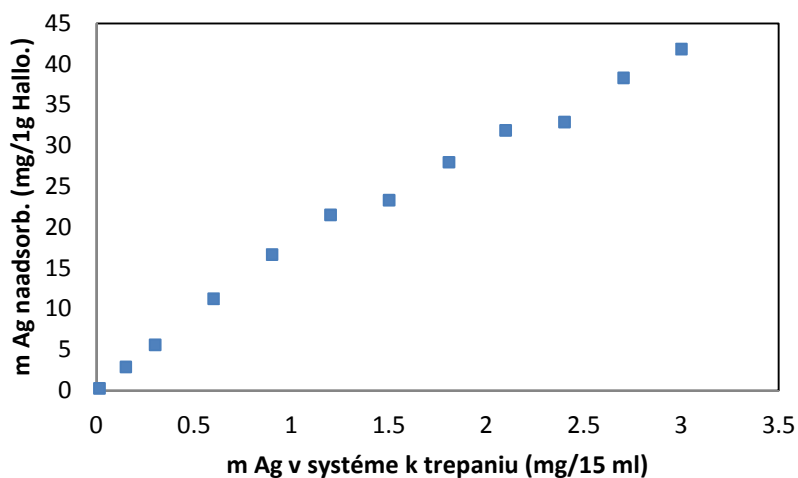


Rovnica Langmuirovej izotermy:  $a=40,9547 \cdot 0,120032 \cdot c / (1+0,120032 \cdot c)$

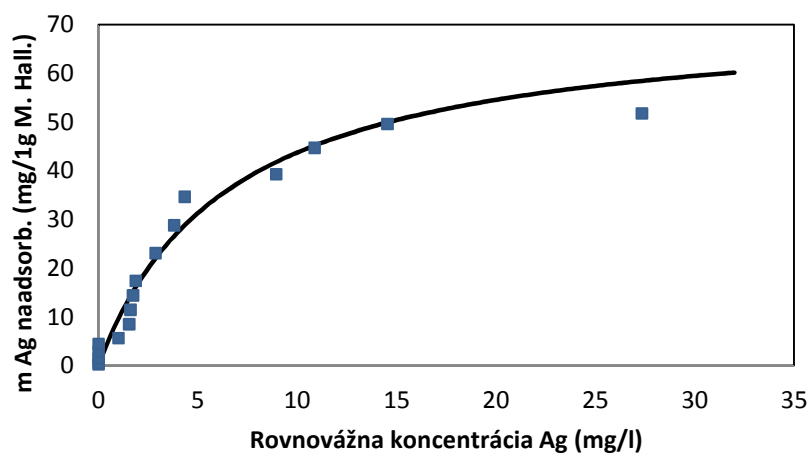
$R^2$  (koef. determinácie)= 0,946427

**Tabuľka 9.7:** 2. meranie: množstvo naadsorbovaných nanočastíc striebra na 1 g halloyzitu

Počiatočné množstvo Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag disperzii ku trepaniu (mg/15 ml)	Rovnovážna konc. Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag zachytené na 1 g adsorbentu (mg/1g sorb.)	Veľkosť častíc vo filtráte (nm)	Polydisperzita
1	0,014	0	0,28	-	-
10	0,150	0,333	2,90	384,7	0,215
20	0,300	1,266	5,62	354,5	0,208
40	0,600	2,466	11,26	360,6	0,236
60	0,900	4,400	16,68	331,5	0,103
80	1,200	8,200	21,54	342,4	0,252
100	1,500	22,200	23,34	323,8	0,175
120	1,807	27,028	28,00	286,1	0,325
140	2,098	33,533	31,90	237,8	0,385
160	2,400	50,266	32,92	261,2	0,372
180	2,703	51,200	38,34	283,5	0,347
200	3,000	60,466	41,86	260,6	0,365





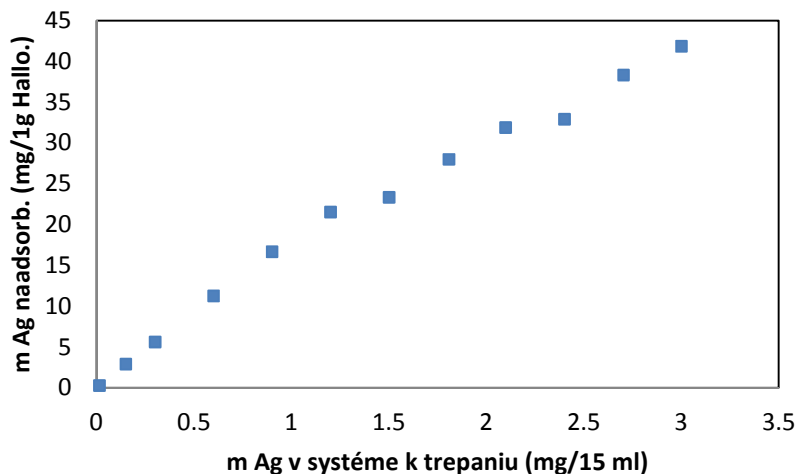


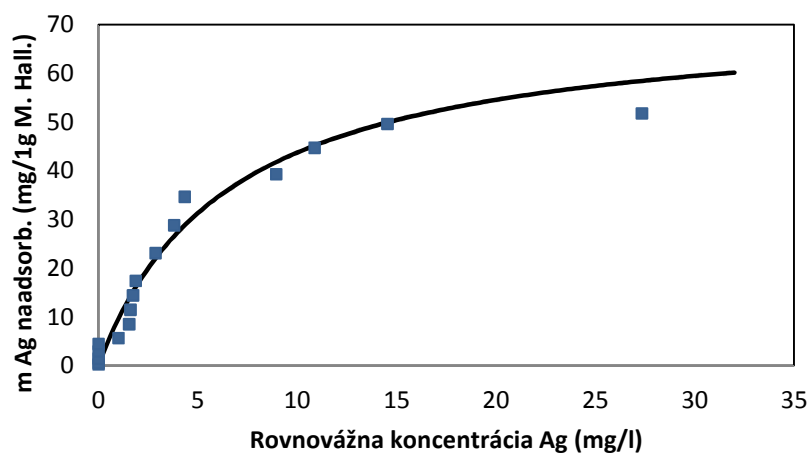
Rovnica Langmuirovej izotermy:  $a=40,9547 \cdot 0,120032 \cdot c / (1+0,120032 \cdot c)$

$R^2$  (koef. determinácie)= 0,946427

**Tabuľka 9.8:** 3. meranie: množstvo naadsorbovaných nanočastíc striebra na 1 g halloyzitu

Počiatkové množstvo Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag disperzii ku trepaniu (mg/15 ml)	Rovnovážna konc. Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag zachytené na 1 g adsorbentu (mg/1g sorb.)	Veľkosť častíc vo filtráte (nm)	Polydisperzita
1	0,014	0	0,28	-	-
10	0,150	0,333	2,90	384,7	0,215
20	0,300	1,266	5,62	354,5	0,208
40	0,600	2,466	11,26	360,6	0,236
60	0,900	4,400	16,68	331,5	0,103
80	1,200	8,200	21,54	342,4	0,252
100	1,500	22,200	23,34	323,8	0,175
120	1,807	27,028	28,00	286,1	0,325
140	2,098	33,533	31,90	237,8	0,385
160	2,400	50,266	32,92	261,2	0,372
180	2,703	51,200	38,34	283,5	0,347
200	3,000	60,466	41,86	260,6	0,365



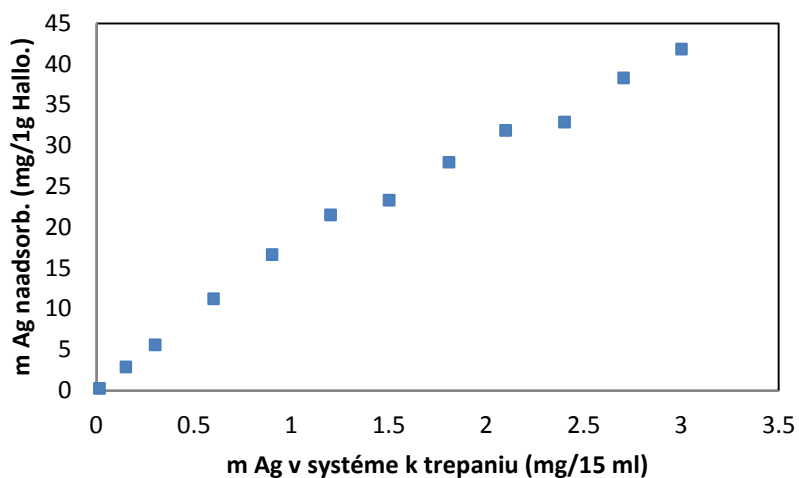


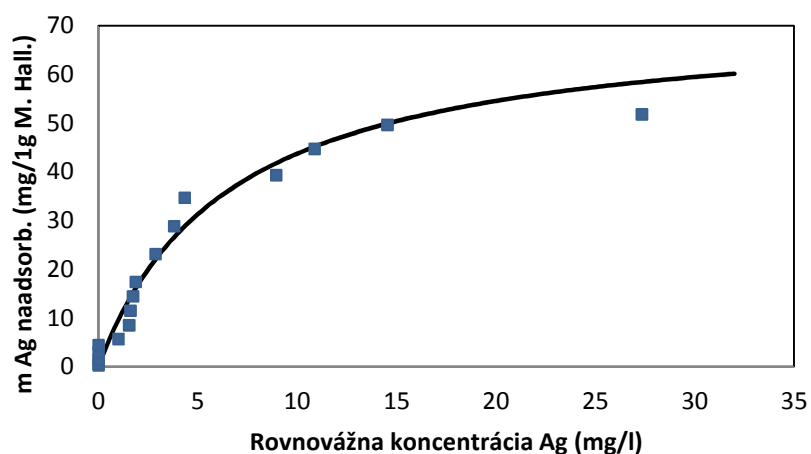
Rovnica Langmuirovej izotermy:  $a=40,9547 \cdot 0,120032 \cdot c / (1+0,120032 \cdot c)$

$R^2$  (koef. determinácie) = 0,946427

Tabuľka 9.9: 1. meranie: množstvo naadsorbovaných nanočastíc striebra na 1 g mag. halloyzitu

Počiatkové množstvo Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag disperzii ku trepaniu (mg/15 ml)	Rovnovážna konc. Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag zachytené na 1 g adsorbentu (mg/1g sorb.)	Veľkosť častíc vo filtráte (nm)	Polydisperzita
1	0,014	0	0,28	-	-
10	0,150	0,333	2,90	384,7	0,215
20	0,300	1,266	5,62	354,5	0,208
40	0,600	2,466	11,26	360,6	0,236
60	0,900	4,400	16,68	331,5	0,103
80	1,200	8,200	21,54	342,4	0,252
100	1,500	22,200	23,34	323,8	0,175
120	1,807	27,028	28,00	286,1	0,325
140	2,098	33,533	31,90	237,8	0,385
160	2,400	50,266	32,92	261,2	0,372
180	2,703	51,200	38,34	283,5	0,347
200	3,000	60,466	41,86	260,6	0,365



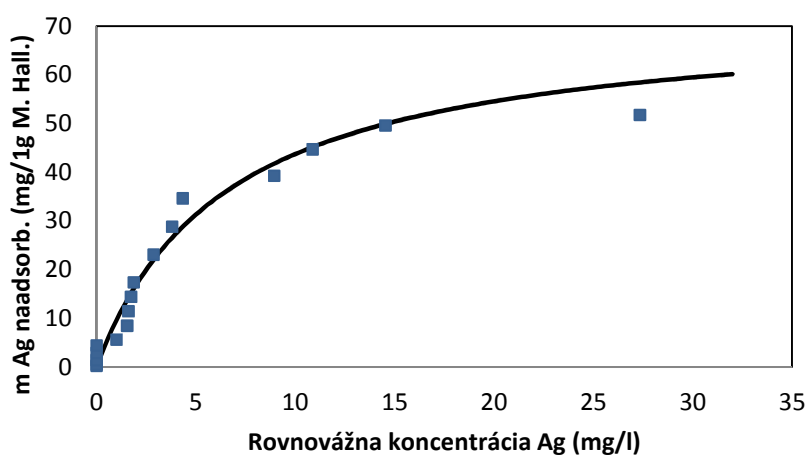
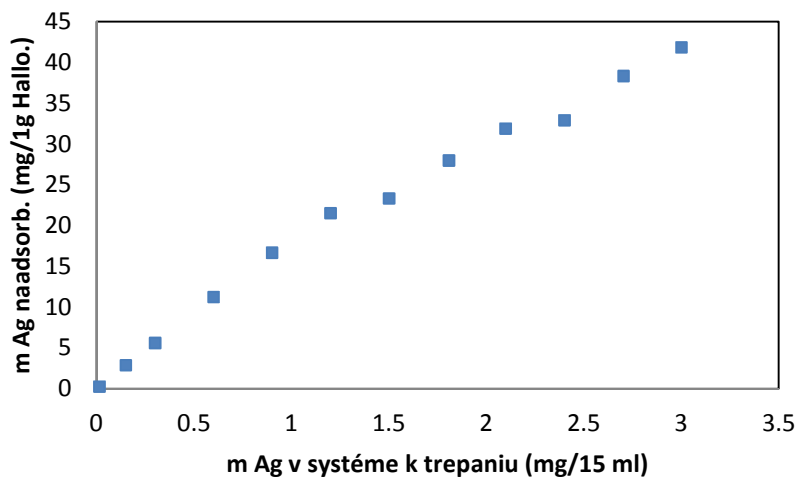


Rovnica Langmuirovej izotermy:  $a=40,9547 \cdot 0,120032 \cdot c / (1+0,120032 \cdot c)$

$R^2$  (koef. determinácie)= 0,946427

**Tabuľka 9.10:** 2. meranie: množstvo naadsorbovaných nanočastíc striebra na 1 g mag. halloyzitu

Počiatkové množstvo Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag disperzii ku trepaniu (mg/15 ml)	Rovnovážna konc. Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag zachytené na 1 g adsorbentu (mg/1g sorb.)	Veľkosť častíc vo filtráte (nm)	Polydisperzita
1	0,014	0	0,28	-	-
10	0,150	0,333	2,90	384,7	0,215
20	0,300	1,266	5,62	354,5	0,208
40	0,600	2,466	11,26	360,6	0,236
60	0,900	4,400	16,68	331,5	0,103
80	1,200	8,200	21,54	342,4	0,252
100	1,500	22,200	23,34	323,8	0,175
120	1,807	27,028	28,00	286,1	0,325
140	2,098	33,533	31,90	237,8	0,385
160	2,400	50,266	32,92	261,2	0,372
180	2,703	51,200	38,34	283,5	0,347
200	3,000	60,466	41,86	260,6	0,365



**Rovnica Langmuirovej izotermy:**  $a=40,9547 \cdot 0,120032 \cdot c / (1+0,120032 \cdot c)$

$R^2$  (koef. determinácie)= 0,946427

Z vynesných závislostí je zřejmé, že množstvo zachytených nanočastíc striebra na povrchu ílového minerálu s koncentráciou striebra v roztoku rastie.

V prípade adsorpcie nanočastíc striebra na ílovom minerály hallozite a magneticky upravenom hallozite sa adsorpcia v oboch prípadoch bude riadiť s najväčšou pravdepodobnosťou modelom *Langmuirovej izotermy*.

### **9.2.3 Adsorpcia nanočastíc striebra na ílovom minerály v objeme 4000 ml – simulácia adsorpcie v praxi**

K 5000 mg ílového minerálu (hallozite i magneticky upravený hallozite) bolo pridaných 4000 ml vodnej disperzie nanočastíc striebra o rôznych koncentráciách a to 0,5; 1 resp. 5 mg/l a celý systém bol miešaný po dobu 1 hodiny. Obsah striebra po adsorpcii v roztoku sa určil pomocou metódy AAS.

**Tabuľka 9.11:** Množstvo naadsorbovaných nanočastíc striebra na **halloyzite** v modelovom veľkoobjemovom experimente

Počiatkové množstvo Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag pred trepaním (mg/l)	Rovnovážna konc. Ag (mg/l)	Percentuálne množstvo zachyteného Ag (%)
0,5	0,5	0,105	79,0
1,0	1,0	0,479	52,1
5,0	5,0	4,240	15,2

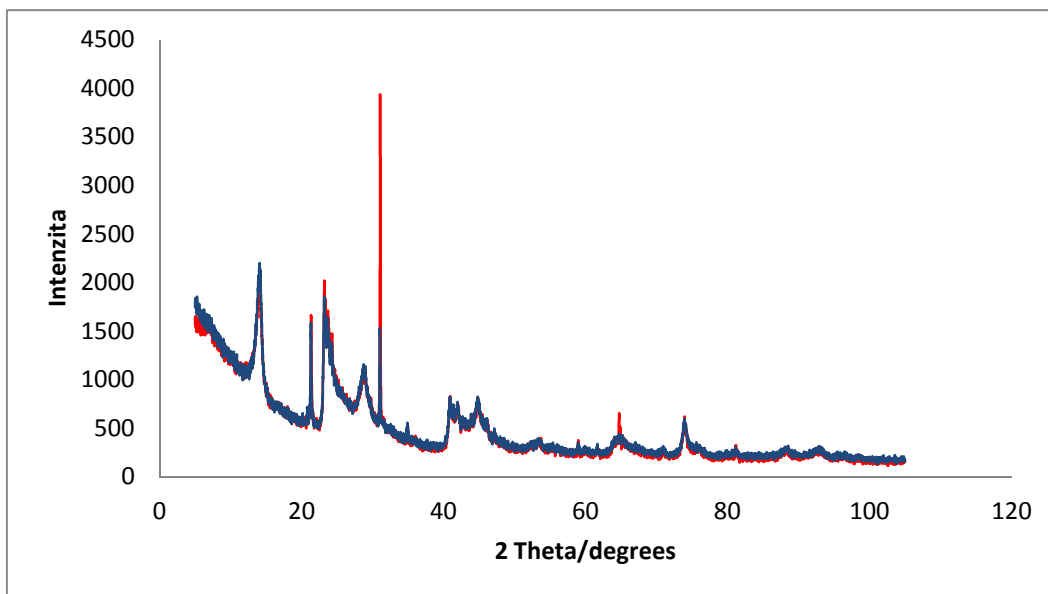
**Tabuľka 9.12:** Množstvo naadsorbovaných nanočastíc striebra na **mag. halloyzite** v modelovom veľkoobjemovom experimente

Počiatkové množstvo Ag v disperzii (mg/l)	Množstvo Ag pred trepaním (mg/l)	Rovnovážna konc. Ag (mg/l)	Percentuálne množstvo zachyteného Ag (%)
0,5	0,5	0,102	79,6
1,0	1,0	0,359	64,1
5,0	5,0	4,620	7,6

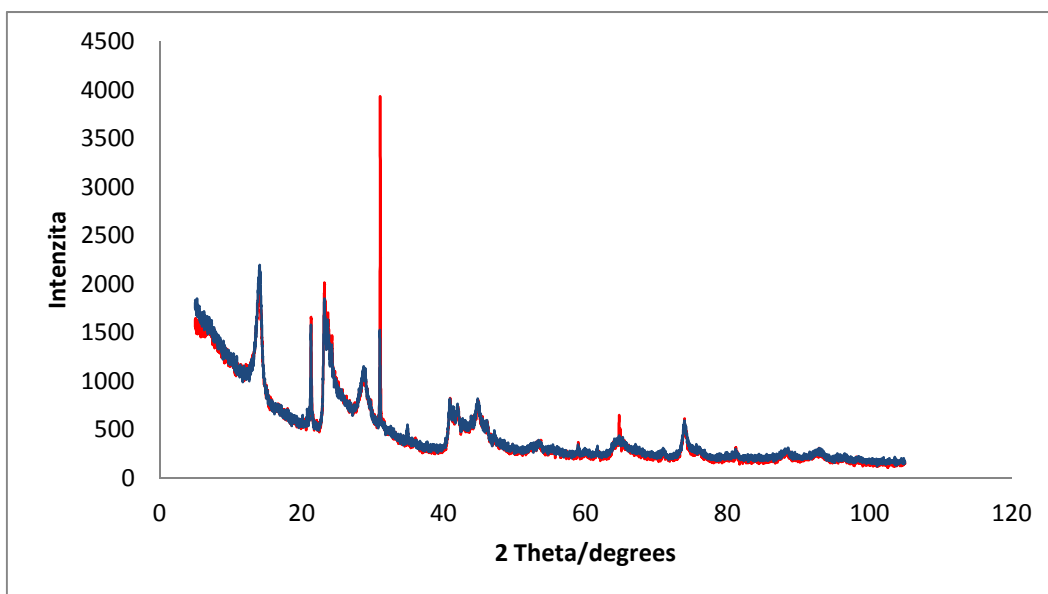
### 9.3 Charakterizácia pripravených nanokompozitných materiálov

Pripravené nanokompozitné materiály boli charakterizované metódou RTG práškovej difrakcie (obr. 9.5 – 9.7) na rentgenovom práškovom difraktometre **X'PertPRO MPD** (PANalytical, Holandsko), ktorý mal kobaltovú rentgenku Co-K $\alpha$  (napätie 40 kV, prúd 30 mA,  $\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$ ). Vzorky boli nanosené na bezdifrakčnú kremíkovú doštičku a merané v Bragg-Brentanovej parafokusujúcej geometrii s veľkosťou kroku  $0,0167^\circ$  Theta v rozsahu uhla  $2 \text{ Theta } 5^\circ - 105^\circ$ . Spracovanie difrakčných záznamov bolo prevedené pomocou programu **High-Score Plus** (PANalytical). Pozícia difrakčných pík a prístrojové rozšírenie difrakcií bolo kontrolované pomocou štandardov SRM640 (Si) a SRM660 (LaB $_6$ ) od NIST. Závety, ktoré boli učené na základe difrakčných dát boli podporené SEM a TEM snímkami vybraných vzorkou pripravených nanokompozitných materiálov (obr. 9.8 – 9.11).

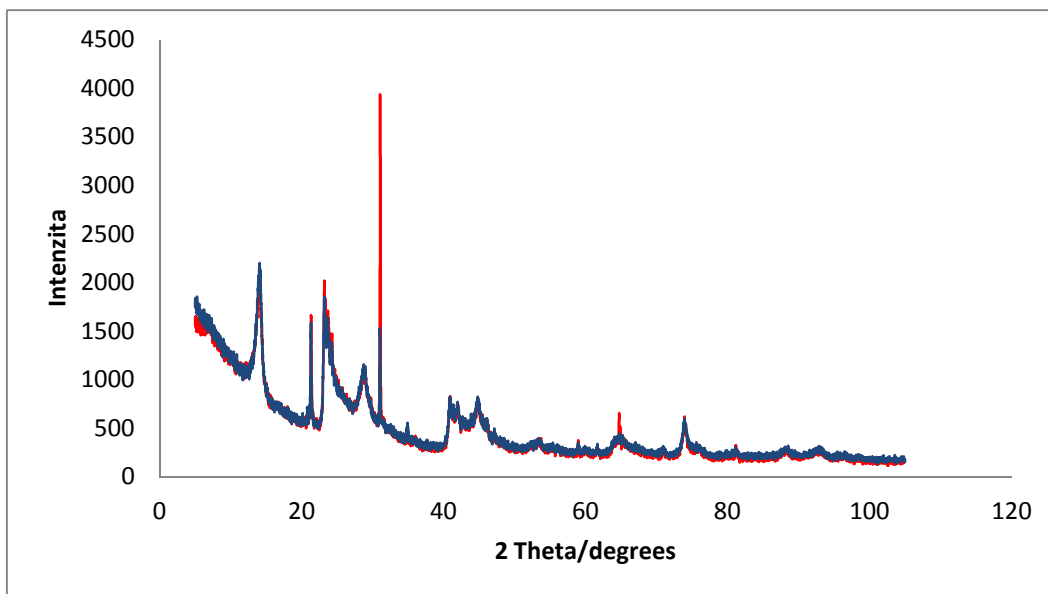
XRD záznamy boli poskytnuté Mgr. Janom Filipom, Ph.D. v Centre výskumu práškových materiálov, SEM snímky poskytla Mgr. Klára Šafářová, Ph.D. a TEM snímky poskytol RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.



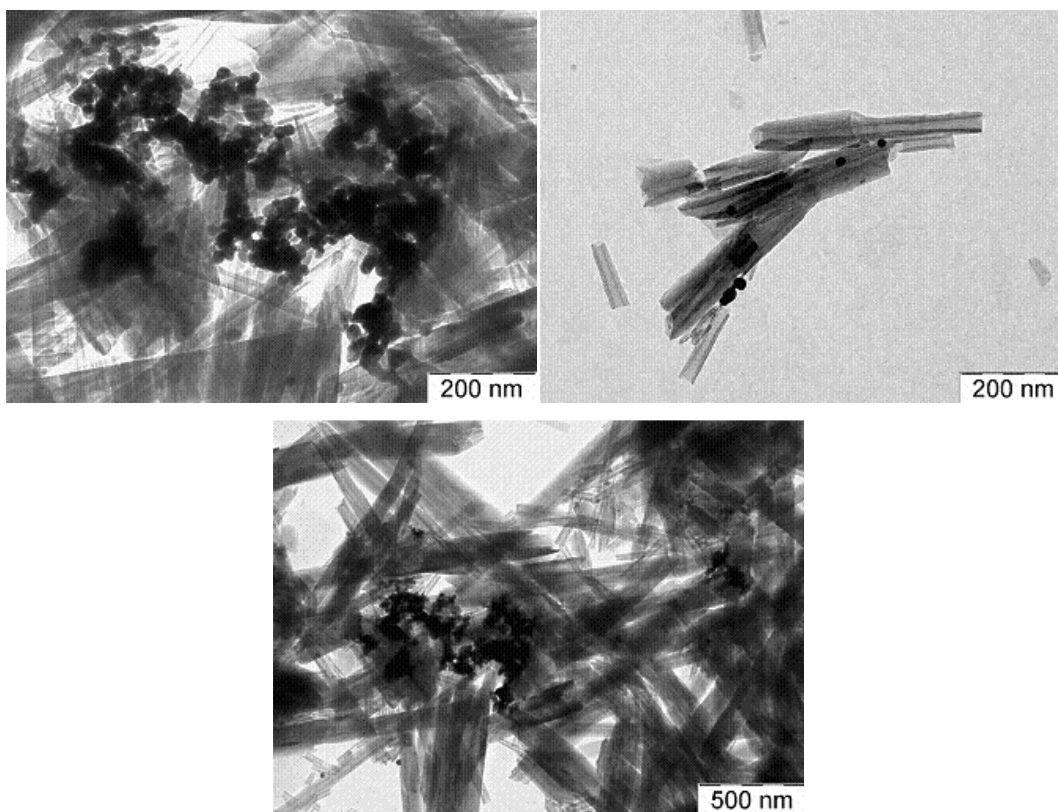
**Obr. 9.5:** XRD záznam nanokompozitného materiálu **Ag-halloysit** (červená krivka) a **Ag-mag. halloysit** (modrá krivka)



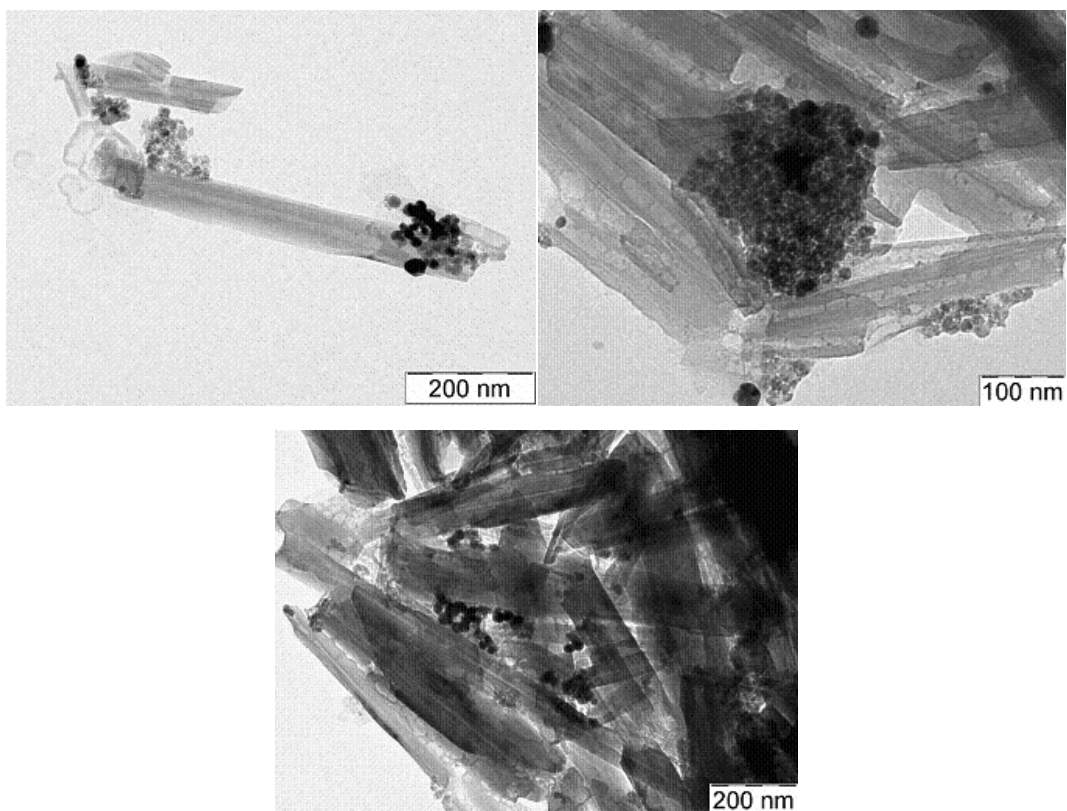
**Obr. 9.6:** XRD záznam nemodifikovaného ílového minerálu **halloysit** (modrá krivka), nanokompozitného materiálu **Ag-halloysit** (červená krivka) a **nanočastíc Ag** (zelená krivka)



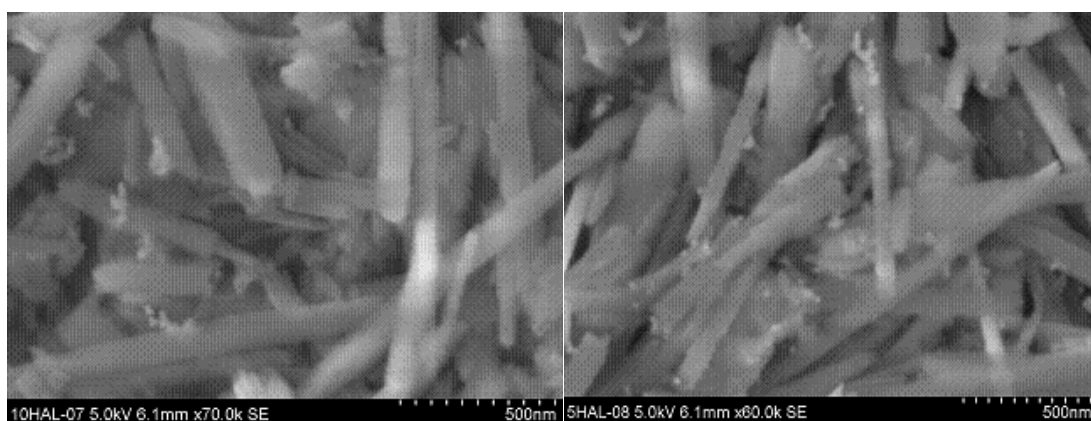
**Obr. 9.7:** XRD záznam nanokompozitného materiálu **Ag-mag. hallozyit** (modrá krivka) a **magnetitu** (zelená krivka)



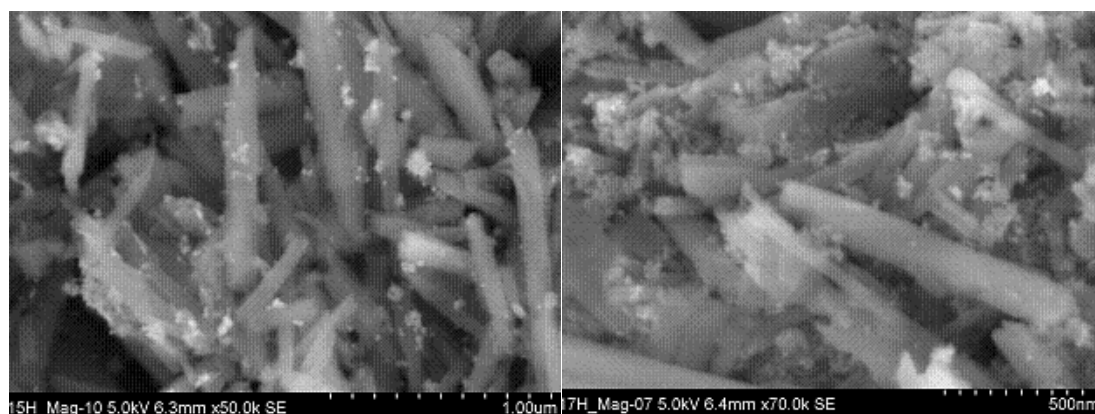
**Obr. 9.8:** TEM snímky nanokompozitného materiálu **Ag-halloyit**



**Obr. 9.9:** TEM snímky nanokompozitného materiálu **Ag-mag. halloyzit**



**Obr. 9.10:** SEM snímky nanokompozitného materiálu **Ag-halloyzit**



**Obr. 9.11:** SEM snímky nanokompozitného materiálu **Ag-mag. halloyzit**



## 10. Diskusia výsledkov

V predloženej diplomovej práci sú prezentované výsledky štúdia adsorpcie nanočastíc striebra na ílovom mineráli, konkrétne na halloyzite a magneticky upravenom halloyzite. Množstvo striebra, ktoré ostalo v systéme po adsorpcii bolo vyhodnotené pomocou atómovej absorpčnej spektroskopii.

Nanočastice striebra boli pripravené redukciou diaminstrieborného komplexu redukujúcim disacharidom maltóza. Priemerná veľkosť častíc, meraná na základe dynamického rozptylu svetla, sa pohybovala v rozmedzí 26 – 31 nm.

V experimentoch boli použité dva adsorbenty – halloyzit a magneticky upravený halloyzit. V prípade halloyzitu i magneticky upraveného halloyzitu sa adsorpcia s veľkou pravdepodobnosťou riadila modelom Langmuirevej izotermy. Základné parametre pre túto izotermu získané nelineárnou regresiou experimentálnych dát podľa tohto modelu uvádza Tabuľka 10.1.

**Tabuľka 10.1:** Hodnoty konštanty maximálneho naadsorbovaného množstva striebra  $a_m$  a konštanty  $b$  (pomer adsorpčnej a desorpčnej konštanty) pre **halloyzit** a **mag. halloyzit**

<b>Halloyzit</b>	$a_m$	$b$	<b>Koef. determinácie</b>
1. meranie	40,955	0,120	0,9464
2. meranie	40,955	0,120	0,9464
3. meranie	40,955	0,120	0,9464
priemer	40,955	0,120	0,9464
sm. odchýlky	40,955	0,120	0,9464
<b>Mag. halloyzit</b>			
1. meranie	40,955	0,120	0,9464
2. meranie	40,955	0,120	0,9464
priemer	40,955	0,120	0,9464
sm. odchýlka	40,955	0,120	0,9464

Z experimentálnych dát získaných pri štúdiu adsorpčných vlastností použitých sorbentov je zrejmé, že pre halloyzit je maximálne naadsorbované množstvo nanočastíc striebra rovné hodnote 41,86 mg striebra na 1 g halloyzitu, ktoré bolo dosiahnuté pri počiatočnej koncentrácii nanočastíc striebra v disperzii 200 mg/l, resp. pri rovnovážnej koncentrácii nanočastíc striebra v disperzii 40,46 mg/l. Z regresie experimentálnych dát podľa modelu Langmuirevej adsorpčnej izotermy vychádza

limitná hodnota maximálne naadsorbovaného množstva striebra na 1 g halloyzitu 31,9 mg. Pre magneticky upravený halloyzit je maximálne naadsorbované množstvo nanočastíc striebra rovné hodnote 31,80 mg striebra na 1 g magneticky upraveného halloyzitu, ktoré bolo dosiahnuté pri počiatočnej koncentrácií nanočastíc striebra v disperzii 200 mg/l, resp. pri rovnovážnej koncentrácií nanočastíc striebra v disperzii 17,33 mg/l. Z regresie experimentálnych dát podľa modelu Langmuirovej adsorpčnej izotermy vychádza limitná hodnota maximálne naadsorbujúceho množstva striebra na 1 g magneticky upraveného halloyzitu 28,4 mg. Keď sa porovnajú tieto hodnoty, tak vidno, že magneticky upravený halloyzit adsorbuje nanočastice striebra lepšie než halloyzit nemagnetický. Rozdiel medzi naadsorbovaným množstvom striebra na študovaných adsorbentoch môže byť pravdepodobne spojený s rozdielnou špecifickou plochou povrchu toho adsorbentu. Hodnota špecifickej plochy povrchu pre halloyzit bola 34 m<sup>2</sup>/g a u magneticky upraveného halloyzitu je táto hodnota rovná 49 m<sup>2</sup>/g. Z uvedených elektronmikroskopických snímok je zrejmé, že toto zvýšenie povrchu magneticky upraveného halloyzitu je spôsobené veľmi malými časticami (cca 20 nm) oxidov železa naadsorbovanými na niekoľkonásobne radovo väčších časticiach ílového minerálu. Z elektronmikroskopických snímok je tiež zrejmé, že v prípade magneticky upraveného halloyzitu dochádza k preferencii adsorpcie nanočastíc striebra do miest, kde už sú naadsorbované nanočastice oxidov železa, čo je pravdepodobne ďalší dôvod vyššej adsorpcie nanočastíc striebra na magneticky upravenom halloyzite.

Vzhľadom ku konečnému cieľu využitia takto študovaného magneticky upraveného halloyzitu pre odstránenie nanočastíc kovov, resp. nanočastíc striebra zo životného prostredia bola prevedená i adsorpcia nanočastíc striebra na ílovom minerály vo väčšom objeme disperzie (4l) a nízkej koncentrácií nanočastíc striebra ako simulácia adsorpcie v praxi. Po 60 minútovom miešaní systému, kde začiatočná koncentrácia nanočastíc striebra bola 0,5 mg/l a prídavok sorbentu 0,5 g sa ukázalo, že sú podobné hodnoty množstva striebra, ktoré ostalo po adsorpcii v systéme s halloyzitom i magneticky upraveným halloyzitom a to 0,105 mg/l (cca 79 % pôvodného množstva striebra bolo odstránené) pre halloyzit a 0,102 mg/l (cca 80 % pôvodného množstva striebra bolo odstránené) pre magneticky upravený halloyzit. Ale pri začiatočnej koncentrácií 1 mg/l nanočastíc striebra neboli výsledky odstránenia nanočastíc striebra tak výborné. Pre halloyzit množstvo striebra, ktoré ostalo po adsorpcii malo hodnotu 0,479 mg/l (cca 52 % pôvodného množstva striebra

bolo odstránené) a pre magneticky upravený halloyzit to bola hodnota 0,359 mg/l (cca 64 % pôvodného množstva striebra odstránené). Pri ešte vyššej vychádzajúcej koncentracii nanočastíc striebra (5 mg/l) už priebeh adsorpcie nebol tak efektívny ako pri nižších koncentraciách nanočastíc striebra a odstránené bolo iba 10 % pôvodného množstva striebra v systéme. To je zaujímavý výsledok, pretože sa ukazuje, že pri tak nízkych vstupných koncentraciách nanočastíc striebra a veľkom objeme systému je veľmi pravdepodobne naadsorbované množstvo nanočastíc striebra na povrchu použitých sorbentov závislé nie len na koncentracii nanočastíc v disperzii ale aj na objemových pomeroch experimentu. Tento faktor by mal byť preto v budúcnosti ďalej študovaný.

Pre porovnanie s inými adsorbentami a to napr. pri *aktívnom uhlí* je maximálne naadsorbované množstvo nanočastíc striebra rovné hodnote 11,21 mg striebra na 1 g aktívneho uhlia. Pre silikagel je táto hodnota nižšia a to 2,22 mg striebra na 1 g silikagelu. Pri výrazne vyšších hodnotách špecifickej plochy povrchu – pre aktívne uhlie je to 1270 m<sup>2</sup>/l a pre silikagel 345 m<sup>2</sup>/g tak účinnosť halloyzitu ako adsorbentu pre nanočastice striebra vychádza výrazne lepšie. [53]

Pri porovnaní s iným ílovým minerálom a to montmorillonitom (MMT), ktorý patrí do skupiny smektitov, bolo množstvo naadsorbovaného striebra rovné hodnote 20,31 mg a 17,63 mg striebra na 1 g Ca–MMT a Na–MMT, čo sú výrazne nižšie hodnoty maximálneho naadsorbovaného množstva nanočastíc striebra, než ktoré boli dosiahnuté v tejto práci, i keď v tomto prípade sú špecifické plochy povrchov týchto ílových minerálov zrovnateľné s halloyzitom – 26 m<sup>2</sup>/g pre Na–MMT a 96 m<sup>2</sup>/g pre Ca–MMT. [54]

Ako ďalší adsorbent, pre ktorého sa môže nájsť v literatúre porovnanie je zeolit. Množstvo naadsorbovaného striebra pre zeolit Sodium Y má hodnotu 8,6 mg na 1 g zeolitu, pre zeolit Ammonium Y je rovné 6,65 mg na 1 g zeolitu a pre zeolit 13X má hodnotu 8,42 mg na 1 g zeolitu. Špecifické plochy týchto adsorbentov sú opäť výrazne vyššie než pri halloyzite – 266 m<sup>2</sup>/g (zeolit Ammonium Y), 655 m<sup>2</sup>/g (zeolit Sodium Y) a 586 m<sup>2</sup>/g (zeolit 13X). [55]

Zo všetkých týchto porovnaní tak vychádza halloyzit, resp. magneticky upravený halloyzit ako najefektívnejší adsorbent pre odstránenie nanočastíc striebra z vodných disperzií a má tak veľký potenciál využitia v praxi v environmentálnych technológiách.

## 11. Záver

Cieľom predloženej diplomovej práce bola realizácia štúdia adsorpcie nanočastíc striebra na magneticky upravenom sorbente. Ako sorbenty boli vybrané dva typy ílového minerálu – halloyzit a magneticky upravený halloyzit.

Po prvotnom testovaní kinetiky adsorpcie nanočastíc striebra na uvedených sorbentoch boli prevedené kompletne štúdie adsorpcie nanočastíc striebra s cieľom zistenia adsorpčných schopností halloyzitu a magneticky upraveného halloyzitu voči nanočasticiam striebra. Výsledky nám ukázali, že množstvo adsorbujúcich sa nanočastíc záviselo na type použitého sorbentu. Halloyzit, ktorý bol magneticky upravený adsorboval nanočastice striebra lepšie než nemagnetický halloyzit. Maximálne naadsorbované množstvo nanočastíc striebra pre halloyzit bolo rovné hodnote *41,86 mg* striebra na 1 g halloyzitu. U magneticky upraveného halloyzitu bola táto hodnota rovná *51,80 mg* striebra na 1 g magneticky upraveného halloyzitu. Dôvodom pre túto vyššiu adsorpciu magneticky upraveného halloyzitu je pravdepodobne jeho väčšia plocha povrchu, ktorá je spôsobená nanočasticami oxidov železa, ktoré sa naadsorbovali na halloyzit pri jeho magnetickej úprave.

Bola prevedená i adsorpcia vo väčšom objeme (4 l) ako simulácia adsorpcie v praxi. Pri nízkych koncentráciách nanočastíc striebra vo vodnej disperzii je účinnosť odstránenia nanočastíc striebra za takýchto podmienok veľmi vysoká a dosahuje 80 %, s rastúcou koncentráciou nanočastíc striebra pri nezmenenom usporiadaní efektívnosť procesu klesá až na 10 %.

V rámci prevedených experimentálnych prác boli charakterizované obidva typy sorbentov a to nie len pri určení špecifickej plochy povrchu a porozity, ale boli určené aj magnetické vlastnosti týchto sorbentov pri prevedení hysteréznych slučiek a ZFC-FC kriviek.

Nanokompozitné materiály získané po adsorpcii nanočastíc striebra boli charakterizované metódou RTG práškovej difrakcie a získané dáta boli podporené TEM a SEM snímkami.

## 12. Summary

The aim of the diploma thesis was the implementation of the study of adsorption of silver nanoparticles on magnetically modified sorbent. There were two types of clay mineral - halloysite and magnetically modified halloysite selected as sorbents.

After first testing of kinetics of adsorption of silver nanoparticles on these sorbents, complete study of adsorption of silver nanoparticles was made in order to detect adsorption capacity of halloysite and magnetically modified halloysite against silver nanoparticles. The results showed us, that the amount of absorbed nanoparticles depended on type of used sorbent.

The magnetically modified halloysite absorbed silver nanoparticles better than the pure halloysite. The maximum adsorbed amount of silver nanoparticles for halloysite was equal to the value 41,86 mg of silver per 1 g halloysite. In case of the magnetically modified halloysite, this value was equal to 51,80 mg of silver per 1 g of magnetically modified halloysite. The reason for this higher adsorption of magnetically modified halloysite is probably its larger surface, which is caused by iron oxide nanoparticles adsorbed to halloysite during the process of its modification.

An adsorption in larger volume (4 l) as the simulation of adsorption in practice was made. At low concentrations of silver nanoparticles in an aqueous dispersion, the effectiveness of silver nanoparticles removal under these conditions reaches very high percentage up to 80%. With increasing concentrations of silver nanoparticles but with the unaltered arrangement the process efficiency drops down to 10%.

The both types of the studied sorbents were characterized in the determination of the specific surface and porosity, also in magnetic properties of these sorbents.

Nanocomposite materials obtained after adsorption of silver nanoparticles were characterized by X-ray powder diffraction and the data were supported by TEM and SEM images.

### 13. Použitá literatura

- [1] Tokarský, J., Čapková, P., Rafaja, D., Klemm, V., Valášková, M., Kukutschová, J., Tomášek, V. : *J. Phys. Chem. Solids* 71, 634–637, 2010.
- [2] Safarik, I., Horska, K., Safarikova, M. : *Magnetically responsive biocomposites for inorganic and organic xenobiotics removal*, Microbial Biosorption of Metals (P. Kotrba, M. Mackova, T. Macek, Editors), Springer, 301–320, 2011.
- [3] Pouchlý, J. : *Fyzikální chemie koloidních a makromolekulárních soustav*, VŠCHT Praha, 2008.
- [4] Kvítek, L., Panáček, A. : *Základy koloidní chemie*, UP v Olomouci, 2007.
- [5] Bartovská, L., Šišková, M. : *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, VŠCHT, Praha, 2005.
- [6] Novák, J. a kol.: *Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz*, VŠCHT Praha, 2011.
- [7] Ščukin, E. D., Percov, A. V., Amelinová, E. A. : *Koloidní chemie*, Academia Praha, 1990.
- [8] Karlíková, M. : *Diplomová práce*, UP v Olomouci, Olomouc, 2011.
- [9] Shaw, D. J. : *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, Oxford, 2003.
- [10] Malijevský, A., Novák, J. P., Labík, S., Malijevská, I. : *Breviář fyzikální chemie*, VŠCHT, Praha, 2001
- [11] Everett, D. H. : *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, 1992.
- [12] Hiemenz, P. C. : *Principes of Colloid and Surface chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
- [13] Henzlová, M. : *Bakalářská práce*, Masarykova Univerzita, Brno, 2008.
- [14] Kvítek, L. : Učebný text pre predmet *Metódy štúdia koloidných sústav*, Olomouc, 2010, odkaz na: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/index.html>.
- [15] <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm> (stiahnuté dňa 23.1. 2013)
- [16] Harja, M., Buema, G., Sutiman, D. M., Cretescu, I. : *Chemical Papers* 67, 497–508, 2013.

- [17] Pashley, R. M., Karaman, M. E. : *Applied Colloid and Surface Chemistry*, Department of Chemistry, The National University of Australia, Australia, 2004.
- [18] Kvítek, L. : Učebný text pre predmet *Heterogénne systémy*, Olomouc, 2010, odkaz na: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/index.html>.
- [19] Novák, P. J. a kol. : *Fyzikální chemie II.*, VŠCHT Praha, 2001.
- [20] Záborská, J. a kol.: *Laboratorní metody v technologii vody*, VŠCHT Praha, 1997.
- [21] DUC, DUY LE : *Diplomová práce*, VUT v Brne, Brno, 2008.
- [22] Ponec, V., Knor, Z., Černý, S. : *Adsorpce na tuhých látkách*, SNTL Praha, 1968.
- [23] [http://sk.wikipedia.org/wiki/BET\\_izoterma](http://sk.wikipedia.org/wiki/BET_izoterma) (stiahnuté dňa 31.1.2013)
- [24] Pechoušek, J. : *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*, UP v Olomouci, 2010.
- [25] Marsh, H., Rodriguez – Reinoso, F. : *Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books*, Oxford, 2006.
- [26] Havelcová, M., Mizera, J., Machovič, V., Příbyl, O., Borecká, L., Krausová, I. : *Chem. Listy* 105, 913–917, 2011.
- [27] Raven, K. P., Jain, A., Loeppert, R. H. : *Environ. Sci. Technol.* 32, 344–349, 1998.
- [28] Yu, X. Y. et al.: *J. Phys. Chem. C* 115, 22242–22250 , 2011.
- [29] Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S., Yi, J. : *Environ. Sci. Technol.* 38, 924–931, 2003.
- [30] Weiss, Z., Kužvart, M. : *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*, Karolinum, Praha, 2005.
- [31] Meunier, A. : *Clays*, Springer, Berlin, 2005.
- [32] Vávra, V., Losos, Z. : *Mineralogie*, Masarykova Univerzita, Brno, 2006.
- [33] Varma, R. S. : *Tetrahedron* 58, 1235–1255, 2002.
- [34] Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. : *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol.1*, Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
- [35] Šucha, V. : *Íly v geologických procesoch*, Univerzita Komenského, Bratislava, 2000.

- [36] Bordeepong, S., Bhongsuwan, D., Pungrassami, T., Bhongsuwan, T.: *Characterization of halloysite*, Songklanakarin J. Sci. Technol, 599-607, 2011.
- [37] Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B.: *Halloysite clay minerals: A review*, Clay minerals 40, 383–426, 2005.
- [38] Ramakrishna, S., Huang, Z. M., Kumar, G. V., Batchelor, A. W., Mayer, J.: *An introduction to biocomposites*, Imperial College Press, London, 2004.
- [39] Safarik, I., Horska, K., Safarikova, M. : *Magnetic nanoparticles for biomedicine*, Intracellular Delivery: Fundamentals and Applications (A. Prokop, Editor), Springer, 363–372, 2011.
- [40] Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., Sharma, V. K., Nevěčná, T., Zbořil, R. : *J. Phys. Chem. B* 110, 16248–16253, 2006.
- [41] Talebi, J., Halladj, R., Askari S. : *J. Mater. Sci.* 45, 3318–3324, 2010.
- [42] Tokarský, J., Čapková, P., Rafaja, D., Klemm, V., Valášková, M., Kukutschová, J., Tomášek, V. : *Appl. Surf. Sci.* 256, 2841–2848, 2010.
- [43] Klasen, H. J. : *Burns* 26, 117, 2000.
- [44] Chen, Ch. Y., Chiang, Ch. L. : *Material Letters* 62, 3607–3609, 2008.
- [45] Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y. et al.: *Water Research* 42, 4591–4602, 2008.
- [46] Kvítek, L., Pucek, R., Panáček, A., Novotný, R., Hrbáč, J., Zbořil R.: *J. Mater. Chem.* 15, 1099–1105, 2005.
- [47] Ditzbacher, H. et. al.: *Optics Letters* 25, 563, 2000.
- [48] Pucek, R., Kvítek, L. : *Acta UPOL, Chemica* 43, 59–67, 2004.
- [49] Kvítek, L. : *Habilitační práce*, UP v Olomouci, Olomouc, 2008.
- [50] Kvítek, L., Pucek, R., Panáček, A., Novotný, R., Hrbáč, J., Zbořil, R. : *J. Mater. Chem.* 15, 1099–1105, 2005.
- [51] Panáček, A., Kvítek, L., Soukupová, J., Kolář, M., Večeřová, R., Pucek, R., Holecová, M., Zbořil, R.: *J. Phys. Chem. C* 112 (15), 5825–5834, 2008.
- [52] Janáček, D. : *Bakalářská práce*, UP v Olomouci, 2011.
- [53] Karlíková, M. : *Bakalářská práce*, UP v Olomouci, 2009.
- [54] Karlíková, M., Kvítek, L., Panáček, A., Pucek, R., Filip, J., Pechoušek, J.: *The catalytic behaviour of nanoAg@montmorillonite composite materials*, Physics Procedia, 2013.



- [55] Kvítek, L., Karlíková, M., Soukupová, J. et al.: *Nanocomposites on the bases of silicite materials and silver nanoparticles*, NANOCOM 2011, 25–30, 2011.