

## VALIDITY OF ADSORPTION EFFICIENCY OF NEW COMBINED ZEOLITE BASED ADSORBENTS TOWARDS PETROLEUM, AZODYES AND SOME OXYANIONIC POLLUTANTS

Eva Chmielewská<sup>1</sup>, Katarína Gáplovská<sup>1</sup>, Daniel Molnár<sup>2</sup>, Gabriela Polakovičová<sup>2</sup>, Slávka Nagyová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, e.mail: [chmielewska@fns.uniba.sk](mailto:chmielewska@fns.uniba.sk), <sup>2</sup> Slovnaft VURUP, a.s. (Research Institute for Petroleum and Hydrocarbon Gases), Vlčie hrdlo, 820 03 Bratislava, Slovakia*

Received December 21, 2009, Accepted February 1, 2010

---

### Abstract

The biopolymers represent an interesting and attractive alternative as adsorbents because of their particular structure, physico-chemical characteristics, chemical stability, high reactivity and excellent selectivity towards a broad variety of environmental pollutants resulting from the presence of functional groups (hydroxyl-, acetamido- or amino-) in polymeric chains. Moreover, it is well known that polysaccharides which are abundant, renewable and biodegradable resources, have a capacity to associate by physical and chemical interactions with a wide variety of molecules. In framework of the presented paper, some hybridized (pelletized) adsorption materials especially on the base of natural zeolite clinoptilolite have been evaluated towards some inorganic anions, azodye and petroleum compound.

**Key Words:** Pelletized adsorbent; Implantation of functional groups; Natural zeolite; Clinoptilolite; Macromolecular clathrate; Polysaccharides; Supramolecular structures.

---

### 1. Úvod

Prudký vývoj technických vied najmä elektrotechniky ale tiež metodologických postupov pri vývoji chromatografických separačných médií pravdepodobne istým spôsobom ovplyvnil aj modifikovanie povrchov konvenčných resp. tradičných adsorbentov. Preto sa stretávame aj tu s pojmom technika úpravy alebo inžiniering povrchov. Teda nejedná sa v tomto prípade len o klasické chemické procesy úpravy, ale čoraz častejšie sa objavujú pojmy prevzaté z vednej disciplíny, ako sú elektrotechnika, výroba plastov, biomedicína (CVD - depozícia uhlíkových pár, textúrovanie príp. templátovanie povrchov, epitaxia, mäkká litografia na siloxánové povrchy a iné). Materiálová chémia dnes významne prispieva k dynamickému vývoju nových spoločenských produktov, pričom architektúru tých najpokrokovejších materiálov vytvára strategickým a moderným prístupom, často krátko pomocou počítačových programov a kombinatoriky.<sup>[1-7]</sup>

Obzvlášť významný je tento fenomén pri syntéze hybridných alebo kompozitných materiálov resp. adsorbentov, kde je dôležité nájsť vhodnú nosnú maticu, ekonomicky prístupnú, s primeranými mechanickými vlastnosťami, ktorá by slúžila ako nosič polyfunkčných membrán buď hydrogélových (polymérnych) alebo keramických (pórovitých). Súčasne s rozvojom nanotechnológií sa základné fyzikálno-chemické vlastnosti zeolitov začínajú študovať z nového pohľadu, pretože oproti tradičným mikrokryštalickým majú nanometrové veľkosti kryštálov väčší merný povrch a kratšie difúzne dráhy a tak podstatne vyššiu účinnosť pri sorpcii, v katalýze ale tiež v podobe nanosených membrán pri fotolýze, senzoringu a pod. Posledné výskumy v nanovedách a nanotechnológii sú spravidla výsledkom unikátneho dizajnu materiálov, ktorý je z pohľadu morfológie, štruktúry, špecifickej chémie a ich pórovitosti o veľkostiach menších ako 100 nm.<sup>[5-11]</sup>

Progresívnym a proenvironmentálnym riešením pri syntézach nových tzv. biomorfných kompozitných adsorbentov je simulácia prírodných procesov a látok imitovaním štruktúr s takou anatómiou, ktorá sa hierarchicky optimalizovala v prírode počas dlhého evolučného procesu, v tomto prípade pri akceptovaní cenovej a regionálnej dostupnosti. Infiltrácia resp. impregnácia plynnej alebo kvapalnej fázy, ako napr. kremíka, do štruktúry lignocelulózy s využitím pyrolýzy tak, aby sa zachovala anatómia pôvodného, bazálneho materiálu (preformy) prináša so sebou vývoj doteraz nepoznaných materiálov, biomimetík a biotektoník. Snáď už komerčne etablované kondenzačné sol-gelové metódy, inverzná replikácia alebo inkorporácia funkčných ligandov na povrchy tuhých adsorbentov, ktoré tým získavajú amfifilné alebo amfoterne vlastnosti, sú toho nemalým dôkazom.<sup>[8-13]</sup>

Materiálová chémia (inžinierstvo) s bohatým arzenálom rôznych syntéz a zlúčenín dokáže v súčasnosti kreovať obrovské množstvá látok od tých najjednoduchších až po zložité, sofistikované alebo tzv. inteligentné high-tech produkty. Predovšetkým súčasná supramolekulárna chémia, ktorá je interdisciplinárnym prienikom fyziky, biológie a tradičnej chémie, svojim progresívnym vývojom odráža mimoriadnu expanziu nových vedecko-technických poznatkov v spoločenskej praxi, implementuje pokrokové analytické metódy simulujúce hlbšiu percepciu prírodných zákonitostí ako paradigmy ďalšieho vývoja a molekulárnej „rekognoskácie“ hmoty, kde jednotlivé entity komplexne a hierarchicky integrované, nie sú navzájom asociované prostredníctvom tradičných kovalentných väzieb ale najčastejšie pomocou dynamických, reverzibilných vodíkových, donor/akceptor alebo koordinačných väzieb, za stimulácie vonkajších environmentálnych faktorov tak, ako spektakulárne mechanizmy v prírode s jej „par excellence“ homeostázou. Tieto deje vrátane samoreplikácie a amplifikácie, ktoré sú v zmysle Darwinovej teórie kľúčovými dejmi počas bioevolúcie hmoty, využívajú pri vývoji bioaktívnych supramolekulárných látok, substancii, či substrátov generovaných a vzájomne integrovaných na molekulárnej úrovni, princípy kombinatoriky.<sup>[14-16]</sup>

Poznatky z uvedenej vednej disciplíny resp. supramolekulárneho inžinierstva sú užitočné pre dizajn nových polymolekulárných útvarov, napr. supramolekulárných tekutých kryštálov v mikroelektronike a senzoringu, ale aj pre vývoj a výrobu pokročilých adsorbentov so špeciálnymi povrchmi a interfázovým rozhraním v podobe povlakov, filmov, membrán, miciel, gélov a pod. Aj keď výstavbový skelet zeolitov nemá vo všeobecnosti charakter supramolekulárných štruktúr, ich príbuznosť so syntetickými pórovitými metal-organickými komplexami je zjavná. Silika a alumina sa tiež často používajú kvôli vysokej pórovitosti ako templáty pri syntéze mnohých inovovaných materiálov a biomimetík.

## 2. Experimentálna časť

### 2.1. Použité adsorpčné materiály

*Prírodný zeolit – klinoptilolit*, ložisko Nižný Hrabovec, granulometria 0,4-1,00 mm, S(BET) 31,7 m<sup>2</sup>/g, dodávateľ Zeocem, a.s. Bystré, SR.

*ODA-klinoptilolit*–hydrofobizovaný prírodný zeolit typu klinoptilolit s povrchovo-imobilizovaným oktadecylammónnym tenzidom (adsorbent s amfifilnými vlastnosťami), S(BET) 10,8 m<sup>2</sup>/g; pripravený v laboratóriách PrF UK v Bratislave a dlhodobou overený na odstraňovanie anorganických aniónov, fenolu a sfarbenia vôd.

*Silanizovaný zeolit* typu klinoptilolit, na silanizáciu sa použil silikónový olej Slosil M-200 (dovozca ATANI, s.r.o. SR), po tejto modifikácii sa zeolit kalcinoval.

*Fe-alginát-zeolitové pelety* – práškový prírodný zeolit typu klinoptilolit peletizovaný polysacharidom alginátom a dopovaný s Fe<sup>(III)</sup>, syntetizovaný v laboratóriu PrF UK v Bratislave, vhodný na odstraňovanie anorganických aniónov, ale aj kationov s vyššou účinnosťou ako pôvodný klinoptilolit. Aktívna zložka: Fe<sup>(III)</sup>·(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>·2(CaK<sub>2</sub>)<sub>4</sub> Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>·24H<sub>2</sub>O, obsah vody: 95%, granulometria: 3,5 – 4,00 mm (homogénne sférolity), S(BET): 21,2 m<sup>2</sup>/g, hustota bezvodého produktu: 1,607 g/cm<sup>3</sup>, hustota nevysušeného produktu: 0,957 g/cm<sup>3</sup>.

*GEH – granulovaný hydrát železa*, dodávateľ GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück, Nemecko, S(BET) min 220 m<sup>2</sup>/g.

*Powersorb U* – univerzálny granulovaný hydrofóbny sorbent zo zmesi celulóзовých vlákien a kaolínového ílu, producent FS, Ltd. Veľká Británia, distribútor v SR: Johan ENVIRO, s.r.o. Bratislava.

*Vapex* – expandovaný, hydrofobizovaný perlit, výrobca Kerkotherm, s.r.o. Košice, S(BET) 2,11 m<sup>2</sup>/g.

*Chezakarb* – kompozitné retortové sadze z Unipetrol RPA, s.r.o., Litvínov, Česká republika, S(BET) min. 800 m<sup>2</sup>/g.

*Aktivné uhlie Silcarbon* – zrnené aktívne uhlie (0,4 – 1,7 mm) vyrábané aktiváciou antracitu s vodnou parou, S(BET) 1175 m<sup>2</sup>/g, producent: Silcarbon Aktivkohle GmbH, Kirchhundem-Silberg, Nemecko.

*Aktivné uhlie HYS-N*, zrnené 0,3-1,5 mm, S(BET) 850 m<sup>2</sup>/g, producent CHZ Hnúšťa-Likier, SR.

*Chitosan* (Aldrich Co.) je lineárny polykatiónový polymér, ktorý obsahuje 2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glukopyranózu a 2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glukopyranóзовé zvyšky. Chemicky je to poly(N-glukózoamín). Tento biopolymér je zaujímavým komplexačným činidlom na základe svojej dostupnosti a početných amino- a hydroxylových skupín, potenciálne vhodných pre adsorpciu environmentálnych polutantov.

## **2.2. Prístrojové vybavenie na fyzikálno-chemickú charakterizáciu použitých materiálov**

Riadkovací elektrónový mikroskop Jeol-JXA 840A integrovaný s EDX mikroanalýzátorm KeveX a Si(Li) detektorom, Japonsko.

Atómový silový mikroskop AFM, snímajúci v dotykovom móde, so superostrým silikónovým hrotom o priemere 2 nm.

Izotachoforetický (ITF) analyzátor ZKI 02 (Villa Labeco, SR). Namerané koncentračné hodnoty sa spracovali využitím ITP PRO 32 programu (Kas Comp, Ltd. Bratislava).

UV-VIS spektrofotometer HP 8452A, USA.

## **2.3. Analýzy NEL, ortokremičitanov, fluoridov, dusičnanov, síranov a azofarbiva AR 18**

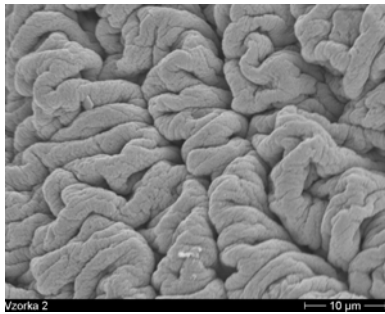
Stanovenie potravinárskeho farbiva AR 18 sa vykonalo na UV-VIS spektrofotometri pri vlnovej dĺžke 506 nm; ortokremičitany, fluóridy, dusičnany a sírany vo vodách sa analyzovali pomocou ITF. Stanovenie nepolárnych extrahovateľných látok (NEL) vo vodách sa uskutočnilo vo Slovnaft VÚRUP pomocou IR spektrofotometrie štandardizovanou metódou, pričom na porovnanie sa použili absorbie v rozsahu vlnočtov 3150-2750 cm<sup>-1</sup>.

## **3. Výsledky a diskusia**

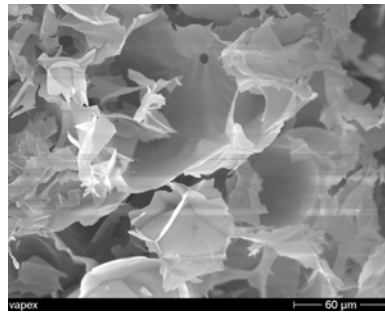
Obr.1 znázorňuje morfológiu niektorých použitých adsorbentov – (i) povrch Fe-alginát-zeolitových peliet pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM) možno charakterizovať ako povrazcovitý, pričom asi 5 takýchto povrazcov spolu predstavuje približne 10  $\mu$ m. Hydrofóbizovaný a expandovaný perlit (vapex) je nasnímkovaný analogicky v jednotkovej mierke 20  $\mu$ m (ii) a silanizovaný zeolit 30  $\mu$ m (iii). Ako vidieť z obr.1 (ii) a (iii) mikroštruktúra zeolitu po hydrofobizácii organosilánom je morfológicky príbuzná perlitu, avšak podstatne jemnejšia.

Atómový silový mikroskop (AFM) vrátane priestorového (3D) zobrazenia dokázal znázorniť až atomárne rozlíšenie a konfiguráciu Fe-alginát-zeolitových peliet, potvrdzujúcu vrstevnatú (paralelnú) textúru adsorbenta [obr.1(iv – vi)]. Polysacharidové reťazce Fe-alginátov vytvárajú textúru akoby paralelných tyčiniek resp. vlákien.

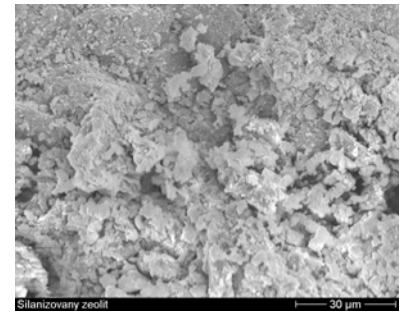
V snahe zvýšiť kapacitu klinoptilolitu a univerzálnejšie využiť jeho vlastnosti ako prírodného adsorbenta pripravilo sa niekoľko typov peliet z jemne mletého zeolitu (zrניות < 0,050 mm) v spolupráci s Slovnaft VÚRUP. Obr. 2 znázorňuje adsorpčnú účinnosť v (%) z 9-tich typov adsorbentov k ortosilikátom, fluoridom a azofarbivu AR 18. Ako vidieť, ku všetkým trom polutantom je najefektívnejší hydratovaný oxid železa GEH. Priemyselné sadze a aktívne uhlie tiež vykazujú vysokú účinnosť odtrátenia aromatického farbiva AR 18, ktoré vo vodnom roztoku vytvára disociovaný sulfát polyaromátov. Pod označením 5chezakarb/ 95zeolit+KMC je uvedený kombinovaný peletizovaný adsorbent pripravený z retortových sadzí spoločnosťou Unipetrol Litvínov v %-nom pomere 5 : 95, pričom ako hydraulické spojivo obidvoch komponentov sa použila Na soľ karboxycelulózy.



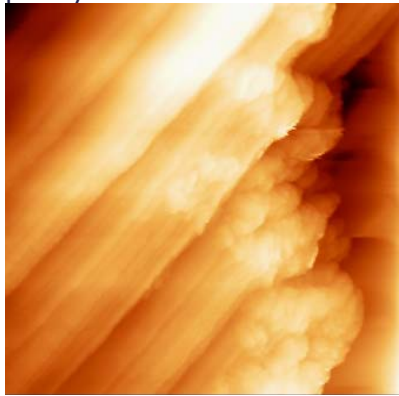
(I) SEM Fe-alginát-zeolitové pelety



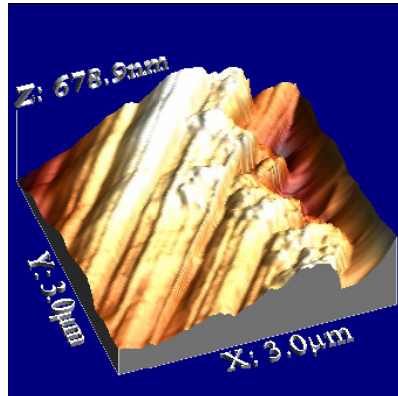
(II) SEM vopex



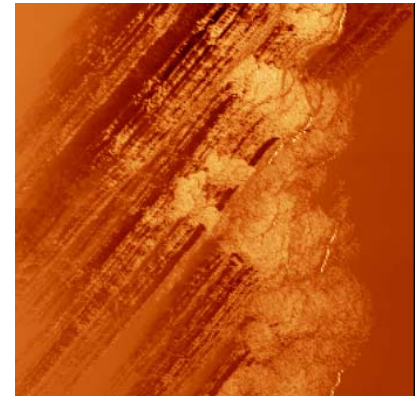
(III) SEM silanizovaný zeolit



(IV) AFM Fe-alginát-zeolitové pelety - 2D topografia

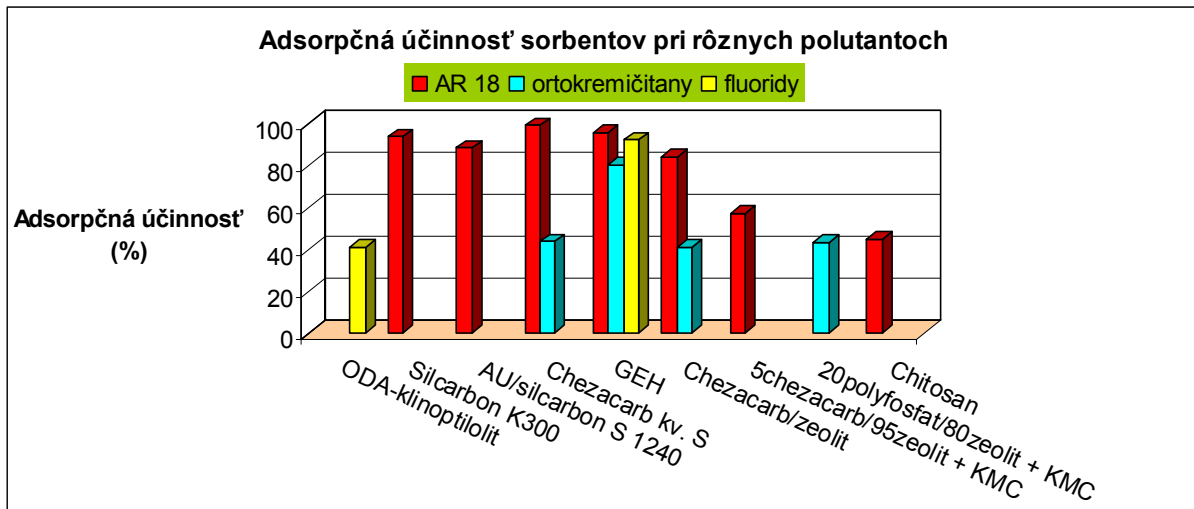


(V) AFM Fe-alginát-zeolitové pelety - 3D topografia



(VI) AFM Fe-alginát-zeolitové pelety - fázové rozlíšenie

Obr. 1: SEM snímky a AFM snímky



Obr.2 Adsorpčná účinnosť sorbentov pri rôznych polutantoch

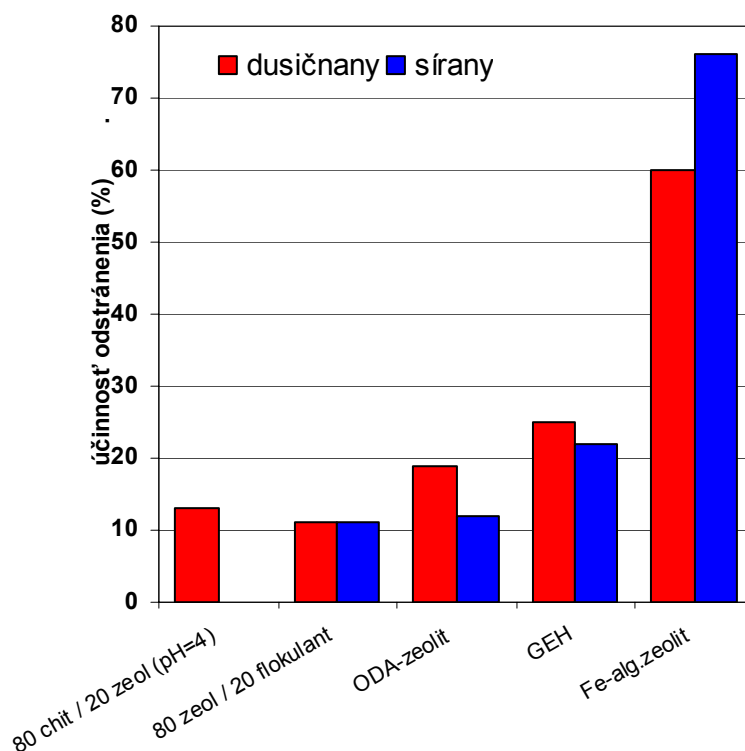
Nakoľko pelety pripravené pôvodne len pod tlakom, bez spojiva (bindera), nemali dostatočnú mechanickú integritu a primerané hydrodynamické vlastnosti, v ďalšom postupe sa navrhol len variant so spojivom. Pre priemyselnú peletizáciu práškových produktov sa využívajú najčastejšie ílovité minerály ako sepiolit, kaolinit, ale pri akceptovaní environmentálnych požiadaviek sa začínajú preferovať biologicky znášanlivé produkty ako sú KMC a škrob.

Cieľom tejto štúdie bolo porovnať účinnosť takto získaných zeolitových peliet s ODA-klinoptilolitom, ale aj v súčasnosti s vynikajúcim komerčným adsorbentom na báze hydratovaných oxidov železa (GEH) a vysokoúčinných priemyselných (odpadových) sadzí a v neposlednom rade využiť zvýšený efekt adsorpčného povrchu práškovej formy tufu. Na základe S(BET) meraní má Nižnohrabovecký tuf (klinoptilolit) adsorpčný povrch v jemnej mletej frakcii pod 0,020 mm takmer 60 m<sup>2</sup>/g, takže je približne 2x väčší než v zrnitostnej frakcii 0,2 – 1,0 mm. Z obr.2 je zjavné, že všetky pripravené pelety, v ktorých má majoritné hmotnostné zastúpenie zeolit vrátane ODA-klinoptilolitu môžu

konkurovať produktu označenom ako Chezacarb, ale v porovnaní s produktom GEH vykazujú o cca 20% nižšiu kapacitu.

Tab. 1: Porovnanie účinnosti odstránenia n-heptánu ( modelové NEL) z vodného roztoku pomocou niektorých adsorbentov

Typ adsorbentu	n-heptán	n-heptán	Účinnosť
Prírodný zeolit	1186	5	99,6
ODA-zeolit	1185	6,6	99,4
Silanizovaný zeolit	1185	29,6	97,5
Vapex	1185	4	99,7
Aktívne uhlie HYS-N	1185	8	99,3
Powersorb U	984	232	76,4



Obr. 3: Účinnosť odstraňovania dusičnanov a sířanov na niektorých adsorbentoch

Len cca 5%-ný rozdiel v adsorpčnej účinnosti sa prejavil pri porovnaní produktov GEH a ODA-zeolitu v roztokoch dusičnanov, pričom najvyššiu kapacitu vykazovali pre obidva anióny Fe-alginát-zeolitové pelety (obr. 3). Taktiež veľmi vysokú a porovnateľnú účinnosť odstránenia NEL potvrdili všetky produkty na báze zeolitu a tradičné materiály určené pre havarijné stavy a ropné úniky, pričom funkcionalizácia a hydrofobizácia zeolitu nezvýšila kapacitu adsorbenta k NEL, z čoho vyplýva jeho ekonomicky výhodná použiteľnosť už v prírodnej forme. Powersorb, ktorý je na trhu ponúkaný pod komerčnou známkou Johan Enviro ako produkt určený pre ropné úniky, naopak prejavil voči tomuto modelovému polutantu najnižšiu kapacitu. V neposlednom rade treba pripomenúť, že cena ponúkaných komerčných produktov na slovenskom trhu je oproti prírodnému zeolitu neúmerne vyššia.

#### 4. Záver

Prudký rozvoj priemyselnej výroby a výrobnotechnologických procesov na sklonku minulého storočia priniesol na trh enormný sortiment spotrebných produktov, čím na jednej strane síce zvýšil životnú úroveň obyvateľov, no na strane druhej o to viac zaťažil životné prostredie. Tento fenomén tak nepriaznivo ovplyvnil kvalitu života, pretože vygeneroval nové, ba doposiaľ nepoznané problémy sprievodnej kontaminácie a ohrozenia zdravotného stavu obyvateľstva. V záujme vybalancovať tento spoločenský rozpor pri zabezpečení trvalo-udržateľného rozvoja života, úlohou vedecko-výskumnej a environmentálnej komunity je zabrániť tomuto trendu a rozvíjať nové a efektívnejšie sanačno-ozdravovacie procesy. Súčasne je však potrebné pripomenúť, že s rozvojom nových analytických techník je dnes možné



identifikovať také submikroskopické množstvo látok a neznámych chemických zlúčenín, ktoré doposiaľ nebolo možné. Ich majoritná časť je pre človeka a životné prostredie nevhodná, ba až škodlivá. Podstatnou príčinou antropogénneho znečisťovania je pretrvávajúca snaha vyrábať finálne produkty čo najekonomickejšie, pred nákladnou predúpravou východiskových surovín a materiálov. Znečisťovanie životného prostredia sa z ekonomického hľadiska stále chápe ako nesprávne riadený trh, ktorý nie je schopný alokovať ani v najvyspelejších ekonomikách sveta potrebné finančné prostriedky pre nápravu a teda vytvára tzv. negatívne externality.

Snahou predloženej práce bolo poukázať na domáce zdroje kvalitných nerudných surovín, ktoré bude potrebné využívať v procesoch ochrany vôd podstatne intenzívnejšie.

### Pod'akovanie

Výskum je vykonávaný za finančnej podpory Grantovej agentúry SR VEGA 1/0193/09.

### Literatúra

- [1] [www.zeocem.sk](http://www.zeocem.sk)
- [2] Reháková, M.; Čuvanová, S.; Dzivák, M.; Rimár, J.; Gaval'ová, Z.: Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 397-404.
- [3] Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. WCH New York 1995.
- [4] Urík, M., Littera, P.; Ševc, J.; Kolenčík, M.; Čerňanský, S.: Removal of arsenic (V) from aqueous solutions using chemically modified sawdust of spruce (*Picea abies*) Kinetics and isotherm studies, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6 (3), 451-6, 2009.
- [5] [www.geh-wasserchemie.de](http://www.geh-wasserchemie.de)
- [6] Dragan, E.S. and Dinu, M.V.: Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption on ionic hybrids based on chitosan and clinoptilolite, *Ion Exchange Lett.* 2 (2009) 15-18.
- [7] Merešová, J., Florek, M., Holý, K., Sýkora, I., Frontasyeva, M.V. et al.: Evaluation of Elemental Content in Airborne Particulate Matter in Low-level Atmosphere of Bratislava, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 8079-8085.
- [8] [www.johanenviro.eu/norne\\_st.html](http://www.johanenviro.eu/norne_st.html)
- [9] Inglezakis, V.J.; Hadjiandreou, K.J.; Loizidou, M.D.; Grigoropoulou, H.P.: Pre-treatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed, *Water Research* 35, 9, pp.2161-2166, 2001.
- [10] Faghihian, H.: Removal of cyanide from liquid wastes by modified clinoptilolite, *Intern. J. of Environment and Pollution* 22 (6), 732-739, 2004.
- [11] Šeršeň, F., Čík, G., Havránek, E., Sýkorová, M.: Bio-remediation by natural zeolite on plants cultivated in a heavy metal-contaminated medium, *Fresenius Environmental Bulletin* 14, 1, pp. 13-17, 2005.
- [12] Janotka, I., Kišš, S., Baslik, R.: Geosynthetic mat Tatrabent-development, production and application, *Applied Clay Science* 21, 1-2, pp. 21-31, 2002.
- [13] Rajec, P.; Macásek, F.; Feder, M.; Misaelides, P.; Šamajová, E.: Sorption of Cesium and Strontium on Clinoptilolite-Containing and Mordenite-Containing Sedimentary-Rocks; *Journal of Radioanal. and Nuclear Chemistry*; Vol. 229, 1 - 2, pp. 49 - 55, 1998.
- [14] Kadlečíková, M., Breza, J., Jesenák, K., Pastorková, K., Luptáková, V., Kolmačka, M. et al. The growth of carbon nanotubes on montmorillonite and zeolite (clinoptilolite). *Applied Surface Science* 2008; 254, 16; 5073-5079.
- [15] Vijaya Y., Srinivasa R.P., Boddu V.M., Krishnaiah A.: Modified chitosan and Calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through Adsorption. *Carbohydrate Polymers* 2008; 72; 261-271.
- [16] Crini G.: Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 2005; 30; 38-70.