

20. jílová konference v ČR a zeolitový seminář

Kniha abstraktů

Ed. M. Šťastný

Praha, 12. 9. 2017

MOŽNOSTI ÚPRAVY POVRCHŮ CEMENTOVO-AKRYLÁTOVÉHO PODLAHOVÉHO SYSTÉMU ACRILE 100

Pavel Hájek^{1*)}, David Koloušek²⁾, Martin Šťastný³⁾, František Ptíčen⁴⁾

^{1*)}Techfloor s.r.o. Opava- Jaktář, hajek@techfloor.cz

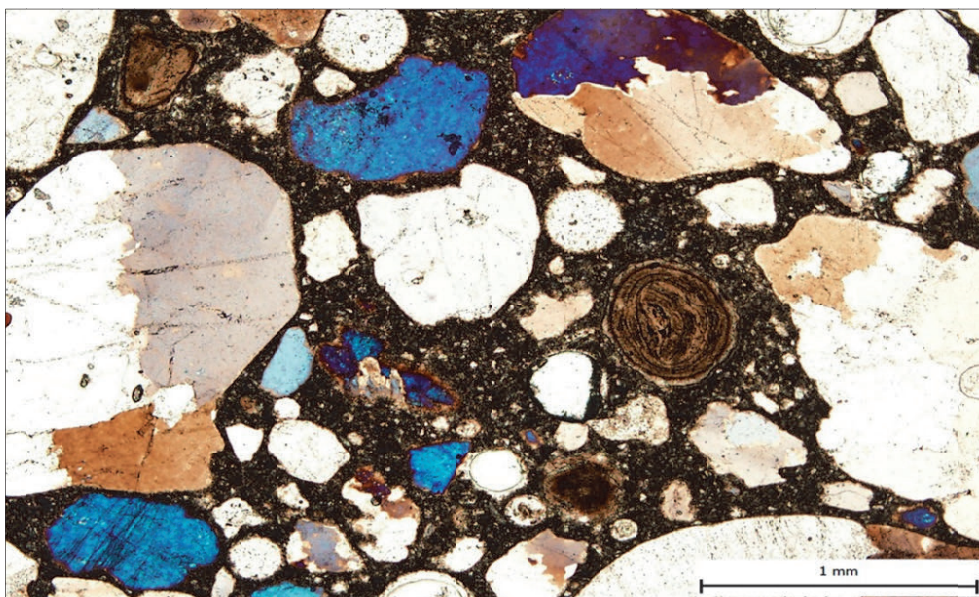
²⁾ VŠCHT Praha

³⁾ GLÚ AV ČR v.v.i. Praha

⁴⁾ KERAMEX GROUP s.r.o. Karlovy Vary

V dnešní době představují cementovo akrylátové podlahové systémy nedílnou součást výstavby průmyslových areálů. S rozvojem stavební činnosti souvisí hledání a vylepšování jednotlivých fyzikálních parametrů charakteristických pro akrylátové podlahoviny. Zásadní je charakter povrchu. Řada zákazníků si dnes přeje povrch co nejjemnější, nicméně musí být protiskluzný a úprava nesmí příliš ovlivnit již garantované parametry typu pevnost v tlaku, v tahu za ohybu, přídržnost, dobu zpracovatelnosti apod.

I firma Techfloor s.r.o. hledá nové možnosti úpravy povrchu stávajícího systému ACRILE 100. Jelikož celý podlahový systém ACRILE tvoří tři složky, je úprava dosti náročná na výběr inovativních materiálů, které mohou nahradit stávající. Předložený experiment vychází z úpravy cementové složky, kde na úkor přítomných písků a vápenné vysokopecní strusky byl použit mořský písek firmy Sibelco, kaolínový písek Hlubany a zeolit a zmíněné kombinace písků a geopolymerní směsi. Při tvorbě experimentálních těles bylo využito forem pro zkušební tělesa o rozměrech 160x40x40 mm. Byly studovány jednotlivé vzorky a v nich vzniklé fáze v režimu vytvrzení 2, 7 a 28 dnů pomocí RTG analýzy, mikroskopické a povrchové analýzy. Rovněž byly zkoumány změny fyzikálních parametrů, jako je pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu. Nebyla opomenuta ani doba zpracovatelnosti, která je velmi důležitá při vlastní aplikaci. V rámci tohoto experimentu bylo zjištěno a navrženo několik možností, které by bylo možné v praxi využít. Ve vytvrzených fázích byly pomocí RTG analýzy zjištěny tyto fáze: hatrurit, mullit, portlandit, kalcit, křemen, zeolity typu A a přírodní klinoptilolit, slídy, illit a gehlenit. Byl identifikován i minerál ettringit. Přítomností tohoto minerálu byla prokázána souvislost mezi jeho výskytem a snižováním parametrů tlakových a tahových zkoušek. Pro praktické využití v současné době byly navrženy tři upravené systémy ACRILE 100, a to 1) Systém upravený mořským pískem Sibelco, 2) Systém s kombinací kaolínový písek Hlubany a zeolit Zeocem Micro 20 3) Systém upravený kaolínovým pískem Hlubany.



Mikrostruktura vzorku ACRILE 100 upraveného kaolinovým pískem Hlubany.

INTERKALACE LÉČIV NEROZPUSTNÝCH VE VODĚ DO STRUKTURY HYDROTALCITU

František Kovanda, Khalima Aitleuova, Natálie Dvorníková, Lucie Gruberová

Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

V současné době existuje řada léčivých látek, u nichž není snadné dosáhnout příznivých účinků na lidský organismus kvůli jejich nízké rozpustnosti a s ní spojené nízké biologické dostupnosti. Jednou z možností, jak zvýšit rozpustnost léčiv a případně i jejich stabilitu vůči degradaci, je interkalace do mezivrstev podvojných vrstevnatých hydroxidů, kdy se jako hostitelská struktura zpravidla používá Mg-Al hydrotalcit. V odborné literatuře byla popsána interkalace mnohých léčiv, v naprosté většině se ale jednalo o léčiva ve formě aniontů karboxylových kyselin rozpustných ve vodě (Jakubíková, Kovanda, 2010). Interkalace léčiv, která netvoří anionty a jsou téměř nerozpustná ve vodě, představuje mnohem složitější úkol.

Tato práce se zabývá interkalací dvou typů léčiv, a to hepatoprotektiva silybinu a antihypertenziva candesartanu. Candesartan ve své molekule obsahuje karboxylovou skupinu a je omezeně rozpustný ve vodě. Farmaceutické společnosti ale ve formulacích používají ve vodě nerozpustné proléčivo candesartan cilexetil, který je následně v organismu hydrolyzován na aktivní metabolit. Interkalace candesartanu byla provedena aniontově výměnnou reakcí ve vodném roztoku pod ochrannou dusíkovou atmosférou s použitím Mg-Al hydrotalcitu v dusičnanové formě jako prekurzoru. Nerozpustný candesartan cilexetil byl interkalován ve formě inkluzního komplexu s karboxymethyl- β -cyklodextrinem. Interkalace candesartanu a inkluzního komplexu do mezivrstev byla potvrzena práškovou rentgenovou difrakční analýzou, kdy bylo pozorováno zvětšení bazální mezirovinné vzdálenosti d_{003} interkalovaných produktů ve srovnání s prekurzorem Mg-Al-NO₃ (z 0,89 na 2,02 resp. 2,48 nm). Množství léčiva ve vzorcích bylo stanoveno pomocí UV-vis spektrofotometrie. Produkt interkalovaný candesartanem obsahoval přibližně 50 hm. % léčiva, interkalací inkluzního komplexu bylo do pevné fáze zabudováno přibližně 15 hm. % candesartanu cilexetilu. Silybin je nerozpustný ve vodě, a proto byl do struktury Mg-Al hydrotalcitu interkalován z micelárního roztoku cholátu sodného a vodného roztoku inkluzního komplexu silybinu s karboxymethyl- β -cyklodextrinem. U produktu interkalovaného cholátovými micelami bylo zjištěna bazální mezirovinná vzdálenost 3,46 nm a obsah silybinu 3,1 hm. %, u produktu interkalovaného inkluzním komplexem pak $d_{003} = 2,34$ nm a obsah silybinu 4,5 hm. %. Interkalace obou léčiv byla úspěšně provedena také metodou obnovení vrstevnaté struktury, kdy do vodného roztoku léčiva nebo inkluzního komplexu byla přidána koloidní disperze prekurzoru Mg-Al-NO₃ delaminovaného ve formamidu.

Disoluční testy provedené ve fosfátovém pufru o pH 6,5 s přídavkem tenzidu Tween 20 prokázaly, že interkalací léčiv do struktury Mg-Al hydrotalcitu se podařilo zvýšit jejich rozpustnost i rozpouštěcí rychlost ve srovnání s referenčními vzorky.

Literatura:

Jakubíková B., Kovanda F. (2010): Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně. *Chem. Listy* **104**, 906-912.

POUŽITÍ ZEOLITŮ NA SORPCI CESIA Z ROZTOKU KYSELINY BORITÉ

Pavel Kůs¹⁾, Aneta Foubíková¹⁾, David Koloušek²⁾

¹⁾ Centrum výzkumu Řež, Hlavní 130, Husinec – Řež, CZ -250 68, Czech Republic;

²⁾ VŠCHT, Technická 5, 16000 Praha

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na separaci iontů cesia z roztoků kyseliny borité, která se používá na jaderných elektrárnách (JE) typu PWR/VVER jako absorbátor neutronů vzniklých při jaderné reakci. V důsledku poškození pokrytí palivových souborů se do chladiva uvolňují štěpné produkty, např. ^{134}Cs či ^{137}Cs . Pro svůj poločas rozpadu (30 let pro ^{137}Cs) je vhodné jejich odstranění z roztoků.

V předložené práci byly zkoumány tři materiály – Přírodní zeolit, laboratorně vyrobený zeolit a komerčně dodávaný zeolit. První dva zmíněné byly na bázi hlinito-křemičitanů, komerční zeolit byl na bázi titanosilikátu.

Všechny experimenty byly prováděny vsádkovým způsobem. Koncentrace cesia byla zjišťována pomocí přístroje AAS (atomová absorpční spektrometrie) s plamenovou a elektrotermickou atomizací. Také byl studován vliv konkurenčních kationtů a hodnoty pH. Z naměřených dat byla zjišťován stupeň odstranění iontů z roztoku a Langmuirova izoterma.

Experimentální část

V první fázi experimentů byly zeolity podrobeny rentgenové difrakční práškové analýze, měření povrchu a snímkování jejich povrchu pomocí SEM (skenovací elektronová mikroskopie). Poté byly provedeny sorpční testy, a to v prostředí roztoku s koncentrací 1 g/l kyseliny borité. Následně se ve většině experimentálních vsádek sledoval stupeň odstranění cesia dle níže napsaných rovnic. Dále bylo sledováno maximální nasycení sorbentu pomocí Langmuirovy izotermy:

$$A = \frac{c_o - c_r}{c_o} \cdot 100$$

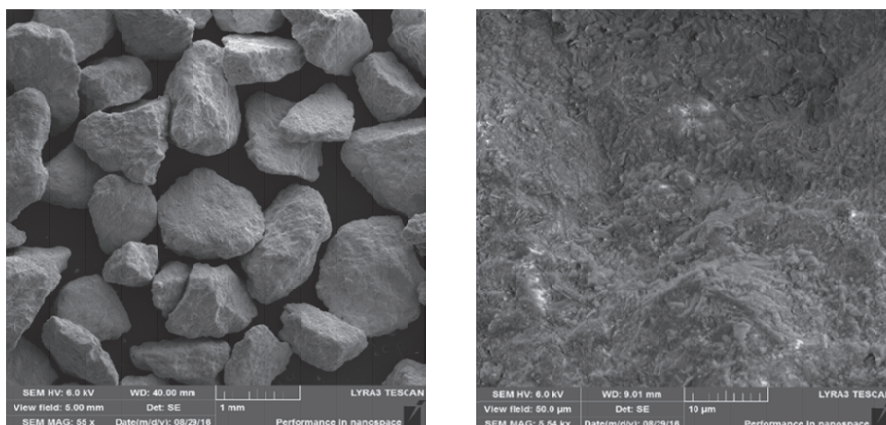
$$a = \frac{V}{m} (c_o - c_r)$$

$$a = a_{\max} \frac{bc_r}{1 + bc_r}$$

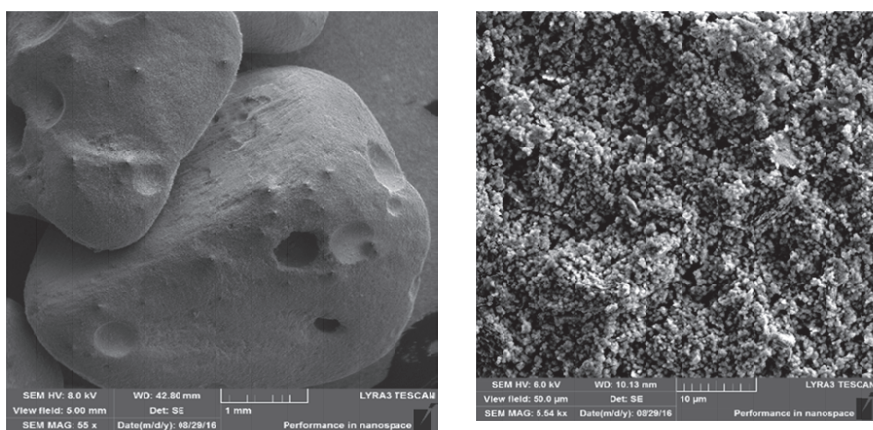
kde A je stupeň odstranění [%], a - absorpční kapacita [mg/g] c_o vstupní koncentrace analytu [mg/l], $a_{\max}$ - maximální adsorpční kapacita [mg/g], b - rovnovážná konstanta [l/mg], c_r - rovnovážná koncentrace [mg/l], V - objem [l], m - hmotnost adsorbentu [g], c_o - počáteční koncentrace [mg/l].

Výsledky a diskuze

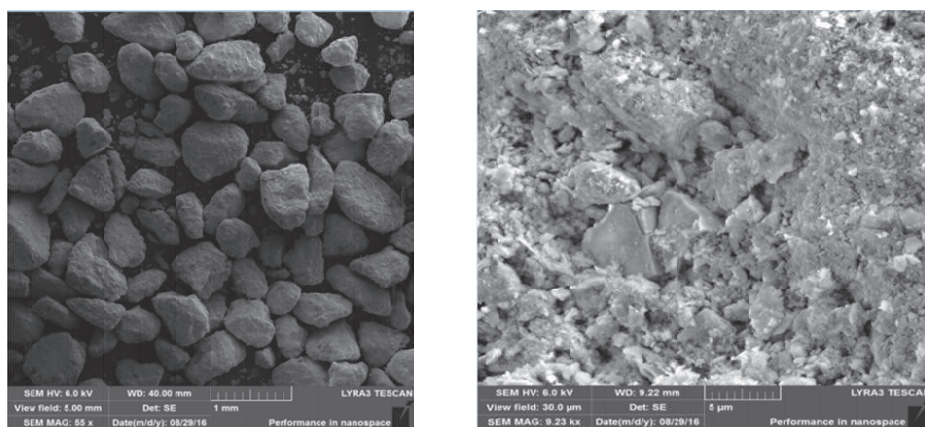
V této práci byly testovány tři zeolity – přírodní a syntetický a komerční. Zeolity byly zobrazeny pomocí skenovacího rastrovacího mikroskopu (Obrázek 1–3).



Obrázek č. 1 Přírodní zeolit

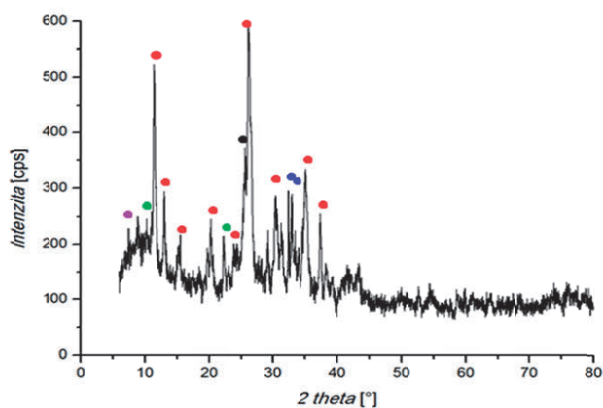


Obrázek č. 2 Syntetický zeolit



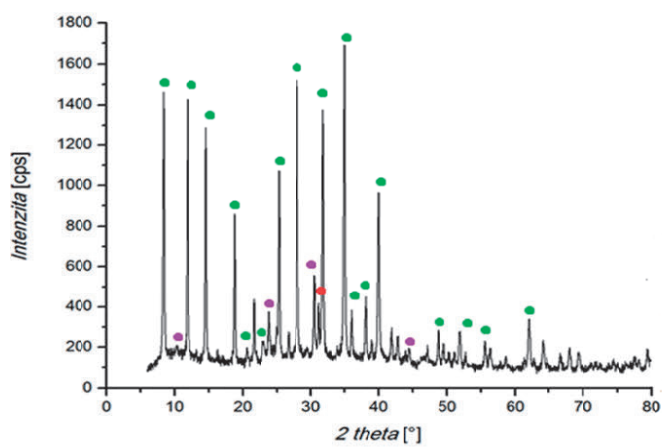
Obrázek č. 3 Komerční zeolit

Dále byly zeolity podrobeny rentgenové difrakční práškové analýze (obr. č. 4–6).



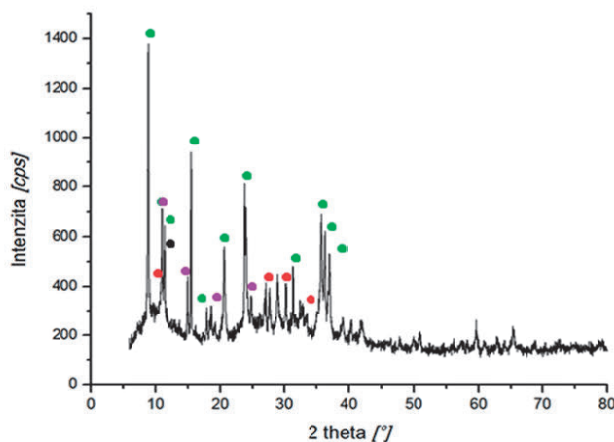
Obrázek č. 4 Přírodní zeolit

kde červený bod znamená obsah klinoptilolitu, modrý bod znamená obsah živce, zelený bod znamená obsah cristobalitu a fialový bod znamená obsah illitu.



Obrázek č. 5 Syntetický zeolit

kde červený bod znamená obsah křemene, zelený bod znamená obsah zeolitu A a fialový bod znamená obsah illitu.



Obrázek č. 6 Komerční zeolit

kde červený bod znamená obsah klinoptilolitu, zelený bod znamená obsah erionitu, černý bod znamená obsah stilbitu a fialový bod znamená obsah chabazitu.

Závěr

U tří druhů zeolitů bylo provedeno základní testování (SEM, rentgenová difrakční prášková analýza, Ramanova mikroskopie, FTIR). Byla i posouzena účinnost sorpce cesia v prostředí kyseliny borité.

Poděkování

Presentované výsledky byly finančně podpořeny Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LQ1603 Výzkum pro SUSEN. Práce byla realizována na velké infrastruktuře Udržitelná energetika (SUSEN) vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0108.

Presentované výsledky byly získány s využitím infrastruktury Udržitelná energetika - SUSEN, která je finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy - projekt LM2015093.

Literatura

1. <http://www.environment.no> (Staženo dne 30.5.2017)
2. <http://www.geigercounter.org/radioactivity/decay.htm> (Staženo dne 30.5.2017)
3. <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>

STRUKTURA HALLOYSITOVÝCH NANOTRUBIČEK INTERKALOVANÝCH IRINOTECANEM ŘEŠENÁ METODAMI MOLEKULÁRNÍCH SIMULACÍ

Eleni Gianni¹⁾, Dimitrios Papoulis¹⁾, Milan Pšenička²⁾, Miroslav Pospíšil^{2)*}

¹⁾ Oddělení geologie, Univerzita Patras, 26504, Patras, Řecko

²⁾ Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Praha 2, Česko

Pro detailní popis tubulární struktury hydratovaných a dehydratovaných halloysitů interkalovaných irinotekanem jsme použili metody molekulárních simulací. Halloysitové minerály jsou velmi zajímavé univerzální nosiče, které je třeba detailně popsat a prozkoumat jako možné nanonosiče léků vzhledem k jejich biokompatibilitě s organismy a stabilitě. Bioaktivní léky mohou být interkalovány do vnitřních prostor tubulární struktury a následně je možné je transportovat na cílené potřebné místo v lidském těle a zde nainterkalovaná léčiva uvolnit (Ferrante et al., 2015).

Příprava a konstrukce modelu halloysitových nanotrubiček pro následné výpočty byla založena na publikaci, kde byly zavedeny atomové souřadnice pro tvar jednotlivých nanotrubičkových spirál (Shutava et al., 2014). Dehydrovaná trubice halloysitu byla postavena a upravena pro následnou interkalaci molekulami irinotekanu. Byla provedena konformační analýza irinotekanu a jeho konečná a energeticky výhodná geometrická konformace byla použita pro další testování v halloysitových nanotrubičkách. Zkoušela se různá množství irinotekanu úzce souvisejících s již naměřenými a známými experimentálními daty. Rovněž byly testovány různé polohy irinotekanu na vnitřní straně trubic halloysitu. Optimalizovaná interkalovaná struktura halloysitu s irinotekanem a molekulami vody byla následně použita pro výpočty molekulární dynamiky pro studium vzájemných interakcí mezi molekulami léku, vody a halloysitem. Obdobné výpočty byly provedeny rovněž pro hydratovanou halloysitovou trubici s molekulami irinotekanu.

Budou ukázány modely hydratovaných halloysitových nanotrubic s nejpravděpodobnějším uspořádáním sousedních molekul irinotekanu na vnitřních površích a popis jejich vzájemných pozic vypočítaných metodami molekulárních simulací v modelovém prostředí Materials Studio.

Literatura:

Ferrante F., Armata N., Lazara G. (2015). Modeling of the Halloysite Spiral Nanotube. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 16700-16707.

Shutava T.G., Fakhrullin R.F., Lvov Y.M. (2014). Spherical and tubule nanocarriers for sustained drug release. *Current Opinion in Pharmacology* **18**, 141-148.

VYUŽITÍ ZEOLITOVÝCH FILTRŮ PŘI CHOVU RYB A JEJICH VLIV NA ROZVOJ NITRIFIKAČNÍCH MIKROORGANISMŮ

K. Skleničková¹⁾, D. Koloušek²⁾, D. Vejmelková¹⁾, M. Pečenka¹⁾, I. Růžicková¹⁾

¹⁾ Ústav technologie vody a prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, CZ

²⁾ Ústav chemie pevných látek, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, CZ

Nejprve byla zjištěna specifická selektivita zeolitových materiálů při sorpci amonných kationtů (NH_4^+), které byly vyprodukovány rybami, z akvarijní vody. Dalším stanovovaným parametrem byla vzájemná interakce zeolitových sorbentů a nitrifikačních mikroorganismů. Smyslem práce je především prodlužovat údržnost vody, ve které dochází při využívání zeolitových filtrů k méně hojnému nárůstu mikrobiální populace. Dezintegraci vody zpomaluje pomyslná „kompetice“ mezi zeolity a nitrifikačními organismy.

Byly testovány tři zeolitové preparáty (označované KlinoMn, BBC a geopolymerní zeolit A), dva z nich byly přírodního typu. Přírodní KlinoMn byl povrchově upraven vrstvičkou oxidu manganického (MnO_2). Posledním preparátem byl v laboratoři připravený geopolymerní zeolit A. Všechny sorbenty byly vloženy do dvoukomorového filtru, přes který cirkulovala akvarijní voda v měsíčních cyklech. Žádný z preparátů negativně neovlivnil život ryb. Jediný negativní účinek se projevil u filtru z geopolymerního zeolitu A, byl spojen se zvyšováním pH akvarijní vody, a to díky iontové výměně kationtů Na^+ , K^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} během průběhu experimentů.

Při aplikaci jednotlivých zeolitových materiálů do filtru disponovaly přítomné nitrifikační bakterie v akváriu s daleko nižší koncentrací NH_4^+ pro své biochemické procesy, což se projevilo méně intenzivním nárůstem jejich populace. Procesy znečišťování akvarijní vody byly zpomalovány, na základě probíhající „kompetice“ o ionty NH_4^+ . V akvarijní vodě byly jako hlavní nitrifikační zástupci identifikovány β -proteobakterie AOB (amoniak oxidující bakterie), a to za pomoci molekulárně biologické metody FISH (fluorescenční *in situ* hybridizace), která poskytla kvalitativní výsledky. Bakterie rodů *Nitrospira* a *Nitrobacter*, představující běžnou populaci nitrifikačních bakterií akvárií, nebyly však ve vzorcích zeolitových filtrů zjištěny.

Ze všech testovaných materiálů se ukázal být nejvhodnější geopolymerní zeolit A, který udržoval hodnotu pH vody v optimálním rozmezí hodnot 7,5–7,8. Tento sorbent je možno dlouhodobě používat při filtraci akvarijních vod, protože udržoval relativně nízké koncentrace NH_4^+ a čistou vodu bez zákalu. Výsledky byly porovnány se systémem bez využití zeolitového filtru.

GEOLOGICKO-GEOCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA POVODÍ ŘÍČANKY

Martin Šťastný¹⁾, Pavel Hájek²⁾

¹⁾ Geologický ústav AV ČR, v.v.i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6

²⁾ Na Konečné 33, 720 00 Ostrava

Říčanský potok, nebo také Říčanka, pramení u Tehova v nadmořské výšce 436 m. n. m. a ústí do Rokytky poblíž Běchovic. Plocha povodí činí 37 km². Z toku dlouhého 21,4 km jsou zhruba 3/4 na území hl. m. Prahy. Je osou přírodního parku Říčanka.

Z geologického hlediska protéká Říčanka na svém počátku krátce přes oblast granitů, granitoidů a proterozoických převážně sedimentárních hornin. Následně se dostává na území budované staropaleozoickými sedimentárními horninami ordovického stáří. V oblasti Dubče tvoří výrazný meandr, který byl vytvořen nárazem a následným omíláním paleozoických a mezozoických hornin. Vzniklá elevace se dnes nazývá Rohožník. Jde o řevnické křemence libeňského souvrství ordovického stáří, na něž nasedají pískovce a slepence křídového stáří. V historických dobách tu byly otevřeny dva lomy, lom v Dubči a lom Rohožník. V něm je odkryta vrása řevnických křemenců tvaru „M“, v jejíž synklinále uchovány nadložní libeňské břidlice. Na sousední křemencové lavici jsou patrné rýhované posuvné plochy z doby variského vrásnění. V křemencích byly ovzorkovány tektonické jíly, které na základě rtg. analýz byly definovány jako kaoliniticko-illitické.

Na Rohožníku a v jeho nejbližším okolí bylo zjištěno nejstarší osídlení v této oblasti. Sídliště tu vzniklo nejspíš již v eneolitu, asi 2000 let př. n. l., v mladší době kamenné (výšinné sídliště kultury řivnáčské - místo nejstaršího osídlení širokého okolí), dále v době bronzové (kultura unětická, výšinné sídliště kultury věteřovské), ojedinělé nálezy jsou též z doby hradištní. Případné opevnění lokality není doloženo, z analogií ho však lze předpokládat. Poté zde vznikla postupně osada se středověkou tvrzí a následně obec, která zažívá v současné době velký stavební rozmach jako satelitní městečko.

Po opuštění Dubče vtéká Říčanka do rozlehlé sníženiny a údolní nivy řeky Rokytky, kde se u Běchovic spolu s Běchovickým potokem vlévá do Rokytky. Zde podstatnou část území, kterým říčka protéká, tvoří kvartérní sedimenty. V této části je tok Říčanky částečně upraven. Na Říčance bylo v minulosti (16. stol.) založeno několik rybníků, z nichž některé jsou využívány dodnes (Lítožnice). Tyto rybníky měly být zasypány popílkiem z Malešické spalovny, což se nakonec díky iniciativě obyvatel nestalo. Na třech lokalitách byly odebrány vzorky říčních sedimentů. Na základě rtg. analýzy bylo zjištěno, že složení sedimentů je ovlivněno hlavně paleozoickými horninami. Sedimenty jsou tvořeny křemenem, živci a jílovými minerály (chloritem, kaolinitem, ilitem). Byly studovány stopové prvky, které ukázaly zvýšené obsahy manganu a částečně zinku. Zvýšené hodnoty pH odebraných vzorků vod poukazuje na značné množství koncentrace NH⁴⁺ iontů respektive amoniaku, jejímž hlavním zdrojem se ukazují splašky z obytných zón.

Díky své poloze byla a je říčka výsledně dotčena lidskou činností, zvláště pak intenzivním osídlením. V některých částech je jí možno pomalu nazvat stokou a je i jedním z hlavních znečišťovatelů řeky Rokytky. Bude živým potokem, nebo stokou v korytě z betonových panelů mezi ohradami a skládkami? Ve hře je příliš mnoho okolností. Pro potok je největším

nebezpečím intenzivní výstavba v jeho povodí. A to nejen z hlediska čistoty vody, ale i dalších faktorů. Pročištění potoka bylo provedeno naposled asi před 50-ti lety a nynější správce (povodí Vltavy) nic takového neplánuje.

Je tedy nutno do budoucna uvažovat, jak odstranit velké ekologické zátěže a lépe tento tok využívat a chránit, a to především v jeho dolní části.



Obr. 1 Lom Rohožník – lavice řevnických křemenců.