

VÝUKA CHEMIE

PŘÍPRAVA MAGNETICKÝCH KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ: EXPERIMENTY PRO STUDENTY STŘEDNÍCH ŠKOL

EVA BALDÍKOVÁ^a, KRISTÝNA POSPÍŠKOVÁ^b,
ZDEŇKA MADĚROVÁ^a, MIRKA ŠAFAŘÍKOVÁ^a
a IVO ŠAFAŘÍK^{a,b}

^a Oddělení nanobiotechnologie, Ústav nanobiologie
a strukturní biologie CVGZ, AV ČR, Na Sádkách 7, 370 05
České Budějovice, ^b Regionální centrum pokročilých tech-
nologii a materiálů, Univerzita Palackého, Šlechtitelů 27,
783 71 Olomouc
baldie@email.cz

Došlo 23.3.15, přepracováno 26.6.15, přijato 8.7.15.

Klíčová slova: magnetická modifikace, magnetické kom-
pozitní materiály, magnetická separace, mikrovlnná synté-
za, mechanochemická syntéza

Úvod

Materiálový výzkum je zaměřen na vývoj nových materiálů se zlepšenými nebo zcela novými vlastnostmi. Jednou z významných skupin jsou také tzv. kompozitní materiály, jež jsou charakteristické tím, že přísávek (příměs) malého množství jednoho materiálu zásadním způsobem ovlivní vlastnosti dominantního materiálu (např. tvrdost, odolnost proti tahu nebo ohybu, elektrickou vodivost apod.)¹.

Magnetické kompozity představují velice atraktivní skupinu materiálů využitelných v nejrůznějších oblastech přírodních a technických věd, mimo jiné v biotechnologiích, biochemii, mikrobiologii, medicíně, analytické chemii či environmentálních technologiích. Jedná se o materiály složené ze dvou či více složek s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi², kde jednu z komponent tvoří nano- nebo mikročástice tvořené z feromagnetických či ferimagnetických materiálů, zatímco další složky magnetických kompozitů, zastoupené např. biopolymery, syntetickými polymery, rostlinnou a mikrobiální biomasou či anorganickými látkami, mají diamagnetické (nemagnetické) vlastnosti^{3–6}.

Obecně lze říci, že z hlediska potenciálního využití v biotechnologiích a environmentálních technologiích mají velký význam magnetické kompozity připravené z levných a snadno dostupných materiálů, především rostlinného

a mikrobiálního původu, které mnohdy představují odpadní produkty v zemědělském či potravinářském průmyslu. Úspěšná magnetická modifikace již byla provedena např. u pšeničné slámy⁷, použitých čajových lístků⁸, použitých mletých pražených kávových zrn⁹, pilin¹⁰, mletých arašídových slupek¹¹, pomerančových slupek¹², rostlinného pylu¹³ a mnoha dalších.

Magnetické kompozitní materiály jsou ceněny hlavně pro své magnetické vlastnosti, díky kterým mohou být snadno, rychle a selektivně odděleny z prostředí prostřednictvím vnějšího magnetického pole (vytvořeného vhodným magnetickým separátorem)¹⁴. Izolace je tak možná nejen z roztoků, ale také ze suspenzních systémů jako je krev, lymfa a ostatní tělní tekutiny, kostní dřeň, kultivační média, tekuté potraviny, environmentální vzorky a jiné¹⁵. Rovněž jsou zaznamenány případy úspěšné magnetické separace z extrémně viskózních roztoků, např. vaječného bílku¹⁶.

Naprostá většina materiálů vyskytujících se v živé přírodě (vyjma erytrocytů, hemoglobinu a magnetotaktických bakterií) vykazuje diamagnetické vlastnosti a jejich magnetická susceptibilita (fyzikální veličina popisující chování materiálu ve vnějším magnetickém poli) je menší než nula. Konverzi z nemagnetického prekursoru do magnetické formy lze však provést mnoha způsoby. Ty nejednodušší z nich jsou zpravidla založeny na navázání magnetických nano- či mikročástic oxidů železa, zejména magnetitu (Fe_3O_4), maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nebo jejich směsí na povrch či do porézní struktury modifikovaného materiálu. Jednou z „klasických“ technik přípravy magnetických kompozitních materiálů je modifikace magnetickou kapalinou stabilizovanou kyselinou chloristou^{11,17}. Tato procedura je sama o sobě velmi jednoduchá, nicméně složitost přípravy magnetické kapaliny, či její vysoká pořizovací cena vedly k hledání nových a lacinějších technik. Různé způsoby magnetické modifikace aktivního uhlí byly shrnuty v přehledném článku¹⁸.

V posledních desetiletích se v různých oblastech chemie využívá mikrovlnné záření, a to nejen pro urychlení chemických reakcí a procesů^{19,20}, ale také pro přípravu nových sloučenin a materiálů^{21,22}. Kromě nákladných systémů umožňujících práci s mikrovlnným zářením za definovaných podmínek je možné pro vybrané syntézy (např. příprava magnetických oxidů železa) použít i standardní kuchyňskou mikrovlnnou troubu²³. Takto připravené magnetické částice lze využít pro extrémně jednoduchou přípravu magnetických kompozitů, která spočívá ve smíchání suspenze magnetických částic se zvoleným práškovým diamagnetickým materiálem a následným vysušením; tento proces vede ke stabilní fixaci částic na povrchu magnetizovaného materiálu²³.

Zajímavou, i když ne příliš častou metodou přípravy různých typů látek a materiálů je mechanochemická syntéza. Typickým znakem je, že reakce probíhají za účasti

mechanické energie dodané reaktantům např. v kulovém mlýnu nebo při tření materiálů tloučkem v třecí misce^{24,25}.

Uvedené procesy magnetické modifikace diamagnetických materiálů, společně s dalšími modifikačními metodami, jsou vhodné pro úpravu snadno dostupných a levných materiálů vykazujících zajímavé vlastnosti, které jsou využitelné jako adsorbenty nebo nosiče v environmentálních technologiích a biotechnologiích (např. potenciální adsorbenty pro nejrůznější anorganická i organická xenobiotika; afinitní materiály; nosiče enzymů, lektinů a dalších biologicky aktivních látek; nebo biokatalyzátory). Využití magnetických nano- a mikročástic a magnetických kompozitů může být však mnohem širší, dle jejich typu a velikosti, např. i v medicíně jako kontrastní látky při zobrazování magnetickou rezonancí, nosiče při cíleném transportu látek v těle nebo při léčbě rakoviny (hypertermie)^{3,26}.

Cílem této stručné práce je ukázat učitelům a studentům středních škol potenciál magnetických (bio)kompozitů a současně také jejich snadnou přípravu, kterou lze provést v běžně vybavené chemické laboratoři, zejména v chemických zájmových kroužcích.

Experimentální část

Pomůcky

K přípravě magnetických kompozitních materiálů je nutné mít k dispozici předvážky, váženky, lžičku, kádinky, skleněné tyčinky, kapátko, odměrný válec, pH papírky, standardní kuchyňskou mikrovlnnou troubu (cca 700 W, 2450 MHz), pipetu (nejlépe o objemu 5 ml), horkovzdušnou sušárnu, třecí misku a tlouček, ochranné brýle a rukavice, stříčku, (kávový) mlýnek, čajové sítko (s oky cca 0,5–1 mm × 0,5–1 mm), permanentní NdFeB magnet (např. válec o průměru cca 20–25 mm a výšce 10 mm, dostupný od firem prodávajících magnetické materiály). Pro adsorpční test jsou zapotřebí analytické váhy a uzavíratelné plastové či skleněné zkumavky.

Chemikálie

K mikrovlnné syntéze^{23,27} magnetických oxidů železa je zapotřebí $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, zatímco mechanochemická syntéza vychází z prekurzorů $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a NaCl, jenž slouží jako prostředí zabraňující agregaci modifikovaných materiálů²⁸. Obě modifikace vyžadují alkalizaci pomocí NaOH, popř. KOH. Pro adsorpční experimenty je vhodné např. organické barvivo krystalová violet.

Nemagnetické materiály pro experimenty

Pro magnetizační experimenty lze zvolit nejrůznější běžně dostupné nemagnetické materiály, např. použitý čaj, kávovou sedlinu, piliny, pšeničnou slámu, arašidové slupky či mláto. V případě čaje, kávy a mláta je však nutné

důkladné promývání horkou vodou, dokud nedojde k odstranění hnědého zbarvení a prachového podílu. Materiály o větší velikosti částic je nutné rozemlít (např. kávovým mlýnkem) a prosít přes síto o velikosti ok cca 0,5–1 mm × 0,5–1 mm.

Modifikace diamagnetických materiálů magnetickými částicemi oxidů železa připravenými mikrovlnnou syntézou²³

Pro přípravu magnetických částic je rozpuštěn 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ve 100 ml vody (v 600 až 800 ml kádince). Za stálého míchání skleněnou tyčinkou je pomalu přikapáván 1 mol l^{-1} hydroxid sodný, dokud nedojde ke zvýšení pH na hodnotu 12 (sledováno indikátorovým pH papírkem) a vytvoření tmavé sraženiny hydroxidů železa. K této suspenzi je přidáno dalších 100 ml vody, neboť během následného varu dojde k odparu tohoto objemu (suspenze nesmí vyschnout). Kádinka je vložena do běžné kuchyňské mikrovlnné trouby (700 W, 2450 MHz), kde je suspenze podrobena působení mikrovlnného záření po dobu 10 min při maximálním výkonu. Vzniklé magnetické částice jsou promývány vodou pomocí magnetického separátoru, dokud hodnota pH nedosáhne neutrální hodnoty (opakovaný proces separace částic ke stěně kádinky pomocí magnetu, odlití vody a rozmíchání částic ve vodě v nepřítomnosti magnetu). Promytá suspenze magnetických částic je ponechána sedimentovat v odměrném válci po dobu 24 h; poté je poměr upraven na jeden díl kompletně sedimentovaných částic a čtyři díly vody.

Dalším krokem při přípravě magnetického kompozitu je smíchání 1 g práškového diamagnetického materiálu se 2 ml předem řádně rozmíchané suspenze magnetických částic. Směs materiálu a částic musí být důkladně promíchána skleněnou tyčinkou nebo špachtlí a následně sušena při 60 °C po dobu nejméně 24 h. Pokud není k dispozici vhodná sušárna, je možno materiál vysušit pomocí infračerpy. Důkladné vysušení je nezbytné pro získání stabilního magnetického kompozitního materiálu.

Mechanochemická magnetická modifikace diamagnetických materiálů²⁸

Směs anorganických solí v poměru 1,35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,50 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a 4 g NaCl je v třecí misce důkladně a velkou silou třena pomocí tloučku po dobu 10 min. V průběhu tření dojde ke vzniku mazlavého materiálu, proto je během tohoto procesu vhodné seškrabávat materiál ze stěn. Posléze je přidán 1 g zvoleného nemagnetického materiálu pro modifikaci a pokračuje se v dalším desetiminutovém důkladném tření. Celá směs je alkalizována (při práci s hydroxidem je nutné chránit oči ochrannými brýlemi) přisypáním 1,22 g práškového (připraveného předem v jiné třecí misce) hydroxidu sodného (či draselného) a pokračuje se v tření po dobu 10 min, během kterého dojde ke změně zbarvení materiálu na hnědé až černé. Výsledný materiál je několikrát promyt vodou, aby byl zbaven všech rozpustných složek a volných

oxidů železa; při promývání je připravený magnetický materiál zachycován pomocí silného magnetu. Magnetický kompozit lze uchovávat buď ve vodné suspenzi, nebo ve vysušeném stavu.

Optická mikroskopie magnetických biokompozitů

Přítomnost oxidů železa obsahujících Fe^{3+} ionty je možno na modifikovaném materiálu prokázat Perlsovou reakcí²⁹; materiál je na několik minut ponořen do čerstvě připraveného činidla (směs stejných objemů 4% roztoků hexakynožeelnatanu draselného, známého jako „žlutá krevní sůl“, a kyseliny chlorovodíkové) a po následném oplachu vodou je připraven mikroskopický preparát.

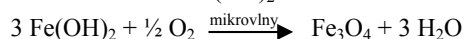
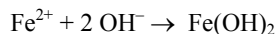
Alternativní postup barvení pozorovaného materiálu (přímo v mikroskopickém preparátu) spočívá v opatrném nakápnutí čerstvého činidla ke hraně krycího sklíčka; dochází k pomalé difuzi činidla do prostoru mezi sklíčky.

Jednoduchý adsorpční experiment

Do uzavíratelných plastových zkumavek je naváženo 40 mg magnetického materiálu (např. magnetická pšeničná sláma), ke kterému je přidáno 6,6 ml vody a 0,4 ml roztoku krystalové violeti (1 mg ml^{-1} ; při práci s organickými barvivy je nutné používat ochranné rukavice). Poměry lze měnit dle uvážení a účinnosti adsorpce jednotlivých sorbentů. Na rotátoru je suspenze pomalu promíchávána po dobu 10, 30 a 60 min. Pokud není k dispozici rotátor, lze pro demonstrativní účely zkumavky občas protřepat v ruce. Poté je zkumavka přiložena k magnetu, aby došlo k separaci magnetického sorbentu, a tím bylo umožněno vizuální srovnání poklesu intenzity zbarvení roztoku oproti původnímu srovnávacímu roztoku barviva neobsahujícího sorbent.

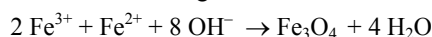
Výsledky a diskuse

V tomto článku jsou prezentovány dva jednoduché postupy pro magnetickou modifikaci vhodných diamagnetických materiálů. V prvním případě jsou pro modifikaci použity nano- a mikročástice magnetitu (primárně vznikají nanočástice o rozměrech cca 40–60 nm, které tvoří agregáty o rozměrech cca 0,1–20 μm ; viz obr. 1). V průběhu syntézy dochází k následujícím chemickým reakcím²⁷:

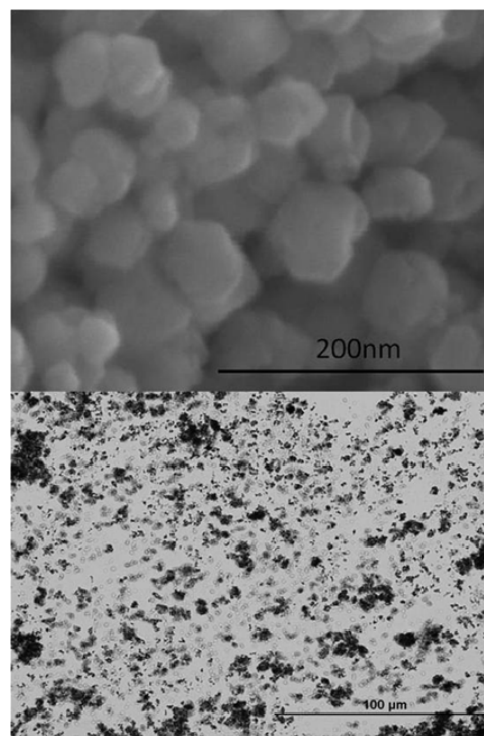


Během mikrovlnného záření dochází k částečné oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+} a následné syntéze magnetitu.

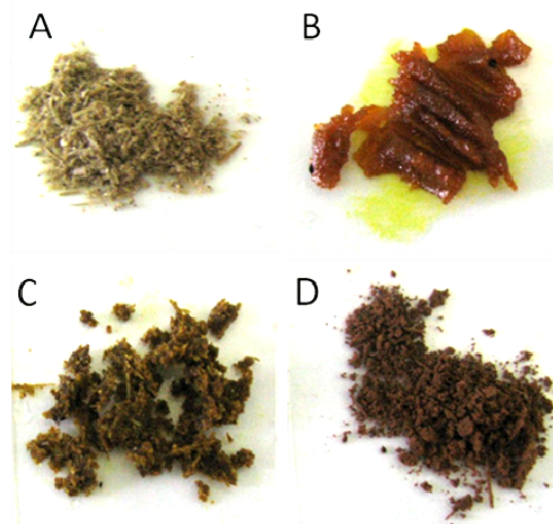
Mechanochemická modifikace mláta je v jednotlivých krocích znázorněna na obr. 2. V průběhu syntézy dochází v první fázi k tvorbě magnetitu²⁸:



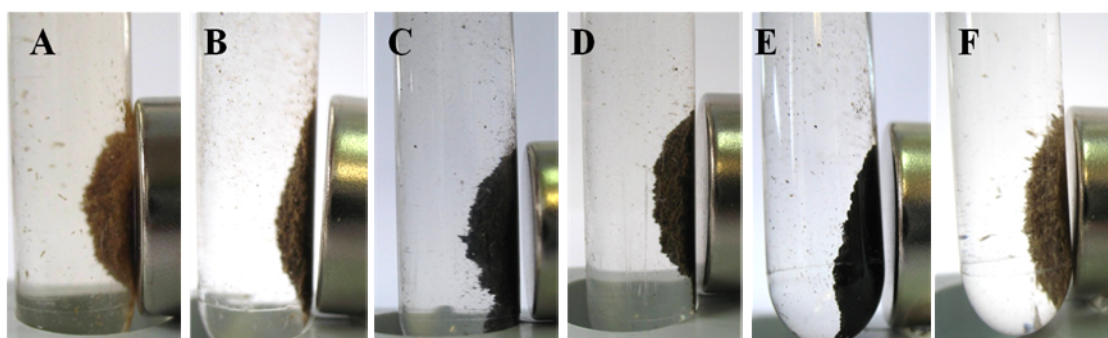
Vzhledem k reakčním podmínkám (přítomnost atmosférického kyslíku, produkce tepla v průběhu tření) dochá-



Obr. 1. SEM (skenovací elektronová mikroskopie) magnetických nanočástic oxidů železa připravených mikrovlnnou syntézou (nahore) a optická mikroskopie vzniklých agregátů částic (dole)

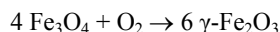


Obr. 2. Změna zbarvení modifikovaného materiálu během jednotlivých kroků mechanochemické modifikace (A – původní promyté mláto, B – rozetřené soli železa po důkladném tření, C – rozetřené soli železa s mlátem, D – výsledné vysušené magneticky modifikované mláto). Barevná fotografie je k dispozici v online verzi článku



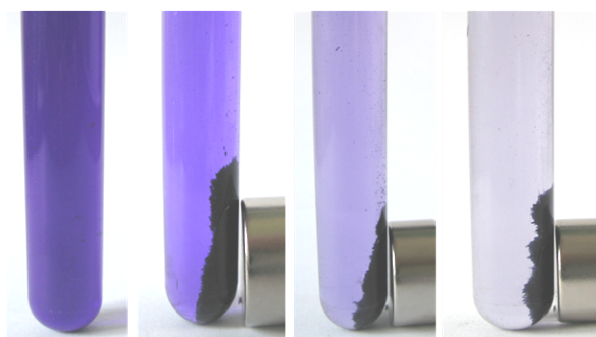
Obr. 3. Magnetická separace magnetických biokompozitů modifikovaných částicemi oxidů železa připravenými mikrovlnnou syntézou (A – sláma, B – mláto, C – čaj, D – arašídové slupky, E – káva, F – piliny). Barevná fotografie je k dispozici v online verzi článku

zí následně k přeměně magnetitu na maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$):

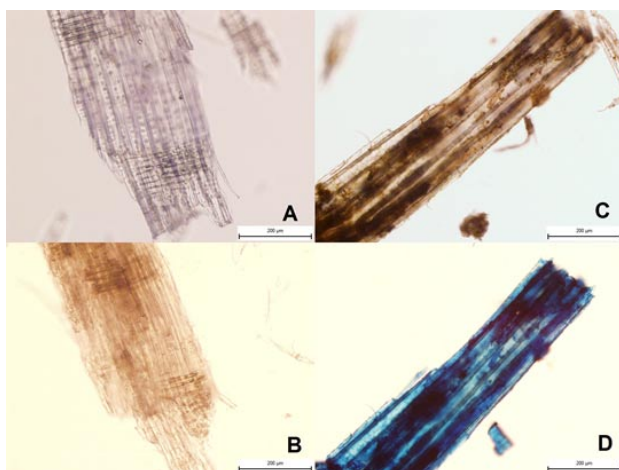


Úspěšnost magnetické modifikace původně nemagnetických materiálů lze ověřit jejich reakcí na přítomnost permanentního magnetu (viz obr. 3).

Vzhled původních a magneticky modifikovaných materiálů lze pozorovat optickým mikroskopem. Povrch magneticky modifikovaných materiálů (např. pilin) je pokryt magnetickými částicemi oxidů železa a jejich shluky, v mikroskopu viditelné jako tmavé plochy (viz obr. 4). Perlsovo barvení²⁹ umožňuje detegovat oxidy železa obsahující Fe^{3+} ionty na základě jejich reakce s hexakynoželeznanem draselným v kyselém prostředí. V průběhu reakce s kyselinou chlorovodíkovou dochází k uvolnění železitých iontů z přítomných částic oxidů žele-



Obr. 5. Adsorpce krystalové violeti na magneticky modifikovanou pšeničnou slámu v čase 0, 10, 30 a 60 min. Barevná fotografie je k dispozici v online verzi článku



Obr. 4. Optická mikroskopie nemagnetických pilin (A), nemagnetických pilin po barvení Perlsovou metodou (B), magneticky modifikovaných pilin pomocí částic oxidů železa připravených mikrovlnnou syntézou (C) a magnetických pilin po barvení Perlsovou metodou (D). Barevná fotografie je k dispozici v online verzi článku

za, které okamžitě s druhým činidlem vytváří modrý nerozpustný komplex hexakynoželeznanu železitého (Berlínskou modř). V mikroskopickém preparátu jsou tedy magnetické kompozity zbarvené modře (obr. 4). V případě nakápnutí čerstvého činidla ke hraně krycího sklíčka mikroskopického preparátu je možné pozorovat postupné zabarvování magneticky modifikovaného materiálu do modra.

Magnetické adsorbenty, připravené modifikací laciných (často odpadních) biologických materiálů, mohou být využity pro odstranění významných kontaminantů životního prostředí, např. iontů těžkých kovů, radionuklidů nebo různých organických látek⁴. Významnou kontaminaci vodních zdrojů způsobují i organická barviva; možnost jejich odstranění je demonstrována jednoduchým experimentem (obr. 5).

Závěr

Tento příspěvek, zaměřený na vybrané metody magnetické modifikace původně nemagnetických materiálů,

umožňuje studentům a pedagogům nahlédnutí do zajímavé, velmi perspektivní a rychle se rozvíjející oblasti (nano) biotechnologií. Prostřednictvím netradičních, přitom jednoduchých a časově nenáročných experimentů mohou učitelé chemie motivovat své žáky k aktivnímu zájmu o tento obor. Studenti se mohou seznámit s jednou z metod přípravy magnetických částic, které následně využijí pro magnetickou modifikaci snadno dostupných levných materiálů. S připravenými kompozitními materiály lze snadno manipulovat v suspenzích pomocí magnetu. Jednoduchá ukázka jejich aplikace představuje také jednu z možností zužitkování nevšedních či odpadních materiálů z průmyslu nebo zemědělství.

Práce byla podpořena Grantovou agenturou České republiky (projekt 13-13709S). Autoři děkují vyučujícím chemie (Mgr. Marek Navrátil – Gymnázium Olomouc-Hejčín a PaedDr. Antonín Pospíšek – ZŠ Nedvědova, Olomouc, v důchodu) za cennou pomoc.

LITERATURA

1. Thomas V., Namdeo M., Mohan Y. M., Bajpai S. K., Bajpai M.: *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* **45**, 107 (2008).
2. Safarik I., Horska K., Pospiskova K., Maderova Z., Safarikova M.: *IEEE Trans Magn.* **49**, 213 (2013).
3. Safarik I., Safarikova M.: *Chem. Pap.* **63**, 497 (2009).
4. Safarik I., Horska K., Safarikova M., v knize: *Microbial Biosorption of Metals* (Kotrba P., Mackova M., Macek T., eds.), str. 301. Springer, Dodrecht 2011.
5. Babayan V., Kazantseva N. E., Moučka R., Vilčáková J., Saha P.: *Chem. Listy* **108**, 4 (2014).
6. Sopčák T., Bureš R., Strečková M., Faberová M.: *Chem. Listy* **105**, 427 (2011).
7. Tian Y., Wu M., Lin X., Huang P., Huang Y.: *J. Hazard. Mater.* **193**, 10 (2011).
8. Yeo S. Y., Choi S., Dien V., Sow-Peh Y. K., Qi G., Hatton T. A., Doyle P. S., Thio B. J. R.: *Plos One* **8**, Article No. e66648 (2013).
9. Safarik I., Horska K., Svobodova B., Safarikova M.: *Eur. Food Res. Technol.* **234**, 345 (2012).
10. Cheng Z., Gao Z., Ma W., Sun Q., Wang B., Wang X.: *Chem. Eng. J.* **209**, 451 (2012).
11. Safarik I., Safarikova M.: *Phys. Procedia* **9**, 274 (2010).
12. Gupta V. K., Nayak A.: *Chem. Eng. J.* **180**, 81 (2012).
13. Thio B. J. R., Clark K. K., Keller A. A.: *J. Hazard. Mater.* **194**, 53 (2011).
14. Safarik I., Safarikova M.: *J. Chromatogr. B* **722**, 33 (1999).
15. Mosiniewicz-Szablewska E., Safarikova M., Safarik I., v knize: *Applied Physics in the 21st Century* (Valencia R. P., ed.), str. 301. Nova Science Publishers, Hauppauge, NY 2010.
16. Safarik I., Sabatkova Z., Tokar O., Safarikova M.: *Food Technol. Biotechnol.* **45**, 355 (2007).
17. Safarik I., Horska K., Safarikova M.: *J. Cereal Sci.* **53**, 78 (2011).
18. Safarik I., Horska K., Pospiskova K., Safarikova M.: *Int. Rev. Chem. Eng.* **4**, 346 (2012).
19. Halko R., Hutto M.: *Chem. Listy* **101**, 649 (2007).
20. Šauliová J.: *Chem. Listy* **96**, 761 (2002).
21. Larhed M., Olofsson K. (ed.): *Microwave Methods in Organic Synthesis*. Springer, Berlin 2006.
22. Horikoshi S., Serpone N. (ed.): *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Wiley, Weinheim 2013.
23. Safarik I., Safarikova M.: *Int. J. Mater. Res.* **105**, 104 (2014).
24. Balaz P., Achimovicova M., Balaz M., Billik P., Cherezova-Zheleva Z., Manuel Criado J., Delogu F., Dutkova E., Gaffet E., Jose Gotor F., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wieczorek-Ciurrowa K.: *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7571 (2013).
25. Balaz P., Balaz M., Bujnakova Z.: *Chem. Eng. Technol.* **37**, 747 (2014).
26. Dutz S., Clement J. H., Eberbeck D., Gelbrich T., Hergt R., Mueller R., Wotschadlo J., Zeisberger M.: *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1501 (2009).
27. Zheng B. Z., Zhang M. H., Xiao D., Jin Y., Choi M. M. F.: *Inorg. Mater.* **46**, 1106 (2010).
28. Safarik I., Horska K., Pospiskova K., Filip J., Safarikova M.: *Mater. Lett.* **126**, 202 (2014).
29. Safarik I., Horska K., Svobodova B., Safarikova M.: *Eur. Food Res. Technol.* **234**, 345 (2012).

E. Baldíková^a, K. Pospíšková^b, Z. Maděrová^a, M. Šafaříková^a, and I. Šafařík^{a,b} (^a Department of Nanobiotechnology, Institute of Nanobiology and Structural Biology of GCRC, Academy of Sciences of the Czech Republic, Ceske Budejovice, ^b Palacky University, Olomouc): **Preparation of Magnetic Composite Materials: Experiments for Secondary School Students**

Selected methods of magnetic modification of the originally non-magnetic materials are presented to show the importance of new materials and technologies for secondary school students and teachers. Through innovative, simple, smart and rapid experiments, chemistry teachers can motivate their students to foster an active interest in this field. The magnetic composite materials prepared can easily be manipulated in the suspensions with a magnet and used for, e.g., the removal of organic dyes.