

**SILICAȚI DE ALUMINIU
(CLINOPTILOLIT, PERLITA ȘI
BENTONITA) MODIFICAȚI CU
ARGINT ÎN CALITATE DE
CATALIZATOR ȘI AGENT
ANTIBACTERIAN**

Alexandre Loukanov, *Laborator de
Inginerie NanoBiotehnologie,
Universitatea de Mine și Geologie “St.
Ivan Rilski”, Sofia 1700, BULGARIA*

Krassimir Genov, *Institutul de Chimie
Generală și Anorganică, BAS, Acad. G.
Bonchev Str., Sofia 1113, BULGARIA*

Svetlana Bratkova, *Catedra de
Inginerie și geoecologie, Universitatea de
Mine și Geologie “St. Ivan Rilski”, Sofia
1700, BULGARIA*

Anatoliy Angelov, *Catedra de
Inginerie și geoecologie, Universitatea de
Mine și Geologie “St. Ivan Rilski”, Sofia
1700, BULGARIA*

Dipak Sarker, *Laborator de
Nanotehnologie Interfacială, Școala de
Farmacie și Științe Biomoleculare,
Universitatea Brighton, Lewes Road,
BN24GJ, Brinhton, MAREA BRITANIE*

ABSTRACT: Selecții de silicați de aluminiu disponibili în Bulgaria au fost cercetați în ceea ce privește potențialul lor catalitic și bactericid *ab initio* pentru o aplicații industriale și biotehnologice la scară mare. Analizele de combinare a difracției razelor X, spectroscopiei emisiilor atomice, spectrofotometriei moleculare IR și UV-VIS au fost folosite pentru a diseca proprietățile acestor materiale „sticloase” în stare solidă. Se realizează o corelație între poziționarea structurală, spațiere și acoperirea metalică cu argint a suportului special din silicat (și potențialul său catalitic) în ceea ce privește forma argintului prezent. Efectul bactericid este demonstrat pe bacteriile reducătoare de sulfat, care apar în apa sedimentată și contaminată cu materiale organice descompuse. Toate datele indică o absurditate a materialelor testate ca „tehnologie platformă” pentru adaptare și folosirea industrială viitoare.

CUVINTE-CHEIE: Silicați de aluminiu, zeolit, conținut ridicat de uraniu, Ag, schimb de ioni

**ALUMINIUM SILICATES
(CLINOPTILOLITE, PERLITE AND
BENTONITE) MODIFIED WITH
SILVER AS CATALYST AND
ANTIBACTERIAL AGENT**

Alexandre Loukanov, *Laboratory of
Eng. NanoBiotechnology, University of
Mining and Geology “St. Ivan Rilski”,
Sofia 1700, BULGARIA*

Krassimir Genov, *Institute of General
and Inorganic Chemistry, BAS, Acad. G.
Bonchev Str., Sofia 1113, BULGARIA*

Svetlana Bratkova, *Department of Eng.
geoecology, University of Mining and
Geology “St. Ivan Rilski”, Sofia 1700,
BULGARIA*

Anatoliy Angelov, *Department of Eng.
geoecology, University of Mining and
Geology “St. Ivan Rilski”, Sofia 1700,
BULGARIA*

Dipak Sarker, *Interfacial
Nanotechnology Laboratory, School of
Pharmacy and Biomolecular Sciences,
University of Brighton, Lewes Road,
BN24GJ, Brinhton, UNITED KINGDOM*

ABSTRACT: Selections of freely available Bulgarian aluminium silicates were investigated for their *ab initio* catalytic and bactericidal potential for large-scale industrial and biotechnological application. Combination analyses of X-ray diffraction, atomic emission spectroscopy, IR and UV-VIS molecular spectrophotometry were used to dissect the properties of these solid-state “glassy” materials. A correlation is made between structural positioning, spacing and silver metal coverage of the particular silicate support (and its catalytic potential) in respect of the form of silver present. The bactericidal effect is demonstrated on sulphate-reducing bacteria, which occurs widely in sediment and contaminated water with decay organic material. All data indicate an assuredness of the tested materials as a “platform technology” for adaptation and future industrial scale-up.

KEY WORDS: Aluminium silicates, zeolite, HEU, Ag, Ion-exchange

1. INTRODUCERE

Clinoptilitul este un zeolit natural cu conținut ridicat de uraniu (vezi Fig. 1) iar proprietățile sale structurale și fizico-chimice sunt foarte cercetate și discutate în literatură (Hoffman *et al.*, 1995; Miyauchi *et al.*, 2002). În calitate de material în stare solidă din clasa zeolitului, clinoptilolitul poate fi folosit ca un suport catalizator, adsorbant și schimbător de ioni. Procesele cu schimb de ioni care folosesc zeoliți sunt folosite de foarte mult timp și continuă să fie foarte folosite (Traversa *et al.*, 1996). Deși acest proces este foarte folosit și bine stabilit, este relevant și în zilele noastre din câteva motive. Pe “de o parte” nu toate dintre cele 176 structuri zeolite cunoscute au fost cercetate corect și complet și, „pe de altă parte”, poluarea industrială cu diferiți agenți (unii dintre ionii dizolvați) a crescut enorm. Atât formele naturale cât și cele sintetice/derivate de zeolit sunt folosite de fapt pentru tratarea deșeurilor (Shen *et al.*, 2009; Garzella *et al.*, 2000; Habibi *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2007; Tu *et al.*, 2009).

1. INTRODUCTION

The clinoptite is a natural zeolite with HEU-type framework (see Fig. 1) and its structural and physicochemical properties are widely investigated and discussed in the literature (Hoffman *et al.*, 1995; Miyauchi *et al.*, 2002). As a solid phase material of the zeolite class, clinoptilolite can be used as catalyst support, adsorbent and ion exchanger. Ion-exchange processes using zeolites is used over a long timeframe and continue to be significantly utilitarian (Traversa *et al.*, 1996). Notwithstanding that this process is use and well established, however it is actually relevant today of several reasons. On “one hand” not all of the known 176 zeolitic structures have been appropriately and fully investigated, and on the “other hand” industrial pollution with different agents (some of the dissolved ions) have increased enormously. Both natural and synthetic/derivative forms of zeolite are actually used for purification of wastes (Shen *et al.*, 2009; Garzella *et al.*, 2000; Habibi *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2007; Tu *et al.*, 2009).

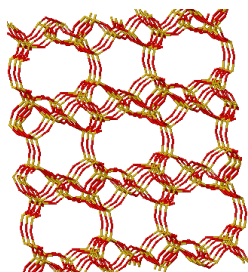


Figura 1. Cadru cu conținut ridicat de uraniu

Figure 1. The HEU-type framework

Unele dintre formele cu schimb de ioni sunt interesant de studiat, datorită proprietăților lor fizico-chimice și a potențialului pentru aplicații. Aici sunt cercetate pentru aplicarea sub formă de catalizatori, agenți senzor și bactericizi, deoarece unele dintre ele au activitate biologică datorată argintului punctat. De exemplu, un zeolit cu conținut de argint a indicat proprietăți antibacteriene utile (De la Rosa-Gomez *et al.*, 2008) în timp ce celălalt a fost aplicat sub formă de catalizator (Kumar *et al.*, 2007). În consecință, interesul nostru pentru clinoptilolitul cu schimb de argint este

Some of ion-exchanged forms are interesting for study, because of their physicochemical properties and potential application. Here they are investigated for application as catalysts, sensor and bactericidal agent, since some of them possess biological activity due to the dotted silver. For example, one silver-loaded zeolite has shown useful antibacterial properties (De la Rosa-Gomez *et al.*, 2008) while the other has been applied as a catalyst (Kumar *et al.*, 2007). Consequently, our interest in silver-exchanged clinoptilolite is initiated by the following facts: clinoptilolite is

inițiat de următoarele fapte: clinoptilolitul este un mineral format în mod natural, semnificativ atât din punct de vedere strategic, cât și economic, cu depozite mari în Bulgaria și mai ieftin decât zeoliții „noi” sintetici. Datorită Ag^+ încărcat în canale, poate fi folosit sub formă de centru catalitic pentru câteva tipuri de reacție (cum ar fi oxidarea cu ozon), sau prin folosirea potențialului său de levigare și reschimbare poate fi util pentru realizarea de materiale cu efecte antibacteriene. Materialele naturale, care pot fi adaptate pentru scopuri medicale și/sau farmaceutice sau folosit în producția de produse pentru igienă sunt o promisiune științifică reală. Acesta poate fi subiectul unor studii viitoare foarte aprofundate. Mostrele de pornire folosite în această lucrare sunt tipice pentru depozitele de minerale Neli Plast, iar analiza chimică este redată în Tabelul 1.

a naturally formed mineral, both strategically and economically significant, with large deposits in Bulgaria and importantly it is also cheaper than “new” synthetic zeolites. Due to the Ag^+ loaded into the channels it can thus be used as a catalytic centre for several types of reaction (i.e. – oxidation with ozone), or by utilizing its leaching and re-exchanging potential can be rendered useful for making of materials with antibacterial effects. Natural materials, which can be adapted for medical and/or pharmaceutical or used in hygiene manufacturing present real scientific promise. This is likely to be the topic of wide-ranging future studies. The starting samples used in this work are typical for the Neli Plast mineral deposit and its customary chemical analysis breakdown is given in Table 1.

Tabelul 1. Analiza tipică a constituenților clinoptilolitului originar în Bulgaria.
Table 1. Typical analysis of the constituents of Bulgarian-sourced clinoptilolite.

Constituent	According to literature, [%]
SiO ₂	66.16
Al ₂ O ₃	11.41
Fe ₂ O ₃	0.80
TiO ₂	0.15
MgO	0.85
MnO	0.06
CaO	2.81
Na ₂ O	0.22
K ₂ O	2.90
H ₃ O+	7.49
P ₂ O ₅	0.02

Perlita este o sticlă de silicat de siliciu și potasiu amorf natural, (CAS № 93763-70-3 pentru forma dilatată și CAS № 130885-09-5 pentru forma naturală (crudă)) și este foarte folosită atât în industriile constructoare cât și chimică. Perlita brută (crudă) perlita are o

The perlite is a natural amorphous sodium potassium silicate glass, (CAS № 93763-70-3 for the expanded and CAS № 130885-09-5 for the natural (crude) form) and it is widely used in both construction and chemical industries. The raw (crude) perlite has a bulk density ~

densitate aparentă $\sim 1100 \text{ kg/m}^3$, dar atunci când este încălzită rapid la $871 \text{ }^\circ\text{C}$, piatra “se umflă” într-o manieră asemănătoare cu „popcornul preparat” și creează perlita extinsă cu densitate scăzută de aproximativ $30\text{-}150 \text{ kg/m}^3$. Această extindere se datorează prezenței între 2% și 6% apă inclusă sau legată (combinată) în piatra brută de perlită. Analiza chimică experimentală tipică și conform literaturii a perlitiei este redată în Tabelul 2 (Chakir *et al.*, 2002).

1100 kg/m^3 , but when it is rapidly heated to $871 \text{ }^\circ\text{C}$, the rock “swells” in a manner similar to “cooked popcorn” and creates expanded perlite with low density of about $30\text{-}150 \text{ kg/m}^3$. This expansion is due to the presence of between two and six percent entrained or bound (combined) water in the crude perlite rock. The typical experimental and according to literature chemical analysis of perlite is given in Table 2 (Chakir *et al.*, 2002).

Tabelul 2. Analiza compozițională tipică a perlitiei
Table 2. Typical proximate compositional analysis of perlite

Constituent	Typical	According to literature
SiO ₂	70-75%	75.22
Al ₂ O ₃	12-15%	13.08
Na ₂ O	3-4%	3.00
K ₂ O	3-5%	4.95
Fe ₂ O ₃	0.5-2%	1.83
MgO	0.2-0.7%	0.10
CaO	0.5-1.5%	1.43
Chemically bound H ₂ O	3-5%	

Trebuie reținut că perlita extinsă este un silicat de aluminiu natural; în special bogată în SiO₂ și Al₂O₃. Bentonita (CAS № 67479-91-8 formula chimică: Al₂H₂O₁₂Si₄ masa empirică 359.83, masa moleculară 360.31 g/mol este un filosilicat de aluminiu. În general, se găsește în argila impură care este alcătuită în special din montmorillonit. Există diverse tipuri de bentonite, iar denumirile lor depind de elementele dominante, cum ar fi potasiu (K), sodiu (Na), calciu (Ca). În scopuri industriale, există două clase principale de bentonită: bentonită de sodiu și calciu. Bentonita propriu-zisă se formează din dezagregarea cenușii vulcanice, cel mai adesea în prezența apei. Cei trei compuși investigați aici se pot găsi în minerale care apar în mod natural în Munții Rodopi de Est din Bulgaria și depozitele pentru clinoptilolit (de la Beli Plast), perlită

It is noteworthy that the expanded perlite is a natural aluminosilicate; particularly rich in SiO₂ and Al₂O₃. Bentonite (CAS № 67479-91-8 chemical formula: Al₂H₂O₁₂Si₄ empirical mass 359.83, molecular weight 360.31 g/mol is an aluminium phyllosilicate. In general, it can be found in impure clay consisting mostly of montmorillonite. There are different types of bentonites, and their names depend on the dominant elements, such as potassium (K), sodium (Na), calcium (Ca). For industrial purposes, two main classes of bentonite exist: sodium and calcium bentonite. Bentonite itself usually forms from weathering of volcanic ash, most often in the presence of water. The three compounds investigated here can be found as naturally occurring minerals in the East Rhodope Mountains of Bulgaria and the deposits for clinoptilolite (from Beli Plast),

(de la Vodenicharsko) și bentonită (de la Enchets) sunt asigurate de Bentonit AD (Kurdjali, Bulgaria) pentru folosirea viitoare a acestor minerale. De asemenea, conform cercetărilor anterioare ale colegilor noștri, Ag încărcat pe unii silicați și materiale cu alumino-silicați a fost considerat adecvat pentru descompunerea catalitică a ozonului în condiții ambientale. În Kumar *et al.* se precizează că pentru alumino-silicații cu Ag modificat, zeoliții Beta și MCM-41 au indicat o descompunere ridicată a ozonului (~ 98 % conversie pentru 5 wt % Ag/MCM-41 catalizator și ca. 44 % pentru 5 wt % zeolit Beta cu Ag modificat). Această lucrare prezintă noi date de analiză pentru clinoptilolit, perlita extinsă și bentonită, atunci când sunt încărcate sau schimbate cu argint.

perlite (from Vodenicharsko) and bentonite (from Enchets) are provided by Bentonit AD (Kurdjali, Bulgaria) for further use of these minerals. Also, according to the previous investigation of our colleagues, the Ag loaded on some silicates and alumino-silicates materials were deemed suitable for catalytic decomposition of ozone under ambient conditions. In Kumar *et al.* it is reported that for Ag-modified alumino-silicates, Beta and MCM-41 zeolites all showed a very high decomposition of ozone (~ 98 % conversation for the 5 wt % Ag/MCM-41 catalyst and ca. 44 % for 5 wt % Ag-modified Beta zeolite). This work present some new analysis data for the clinoptilolite, expanded perlite and bentonite, when they are loaded or exchanged with silver.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Analiza DC arc – AES a mostrelor (“obținute” în formă nederivată) și pentru mostre de Ag⁺/CL, Ag⁺/P, Ag⁺/B, Ag⁰/P și Ag⁰/B indică faptul că argintul a fost încărcat cu succes sau schimbat la suprafață. Liniile caracteristice de Al, Si, și Ag sunt redată în Tabelul 3. În plus, metoda DC arc AEX a descoperit de asemenea Mg și Pb preyente ca elemente chimice în clinoptilolitul nostru, în mostrele de perlită și bentonită – aceasta corespunde unui procent specific de aprox. 17 % de impurități date de Bentonita AD. O imagine tipică a unui silicat de aluminiu este redată în Figura 2.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The DC arc – AES analysis of samples for interrogation (“as obtained” in underivatized form) and for Ag⁺/CL, Ag⁺/P, Ag⁺/B, Ag⁰/P and Ag⁰/B samples shows that silver was successfully loaded or exchanged over the surface. The characteristic Al, Si, and Ag lines are given in Table 3. Additionally, the DC arc AEX method also found Mg and Pb to be present as chemical elements in our clinoptilolite, perlite and bentonite samples – this correspond to the specific ca. 17 % of impurities given by the Bentonite AD. A typical photographic plate of one alumino-silicate is given in Figure 2.

Tabelul 3. Liniile corespunzătoare de rezonanță pentru Si, Al și respectiv Ag, care au fost obținute de la DC arc AES.

Table 3. Corresponding resonance lines for Si, Al and Ag, respectively, which were obtained from DC arc AES.

Lines as one is shown in plate [nm]	Correspond to:	According to: characteristic lines on cards [pm]
575	Si	288 157
615 and 620	Al	308 215 and 309 271
655 and 675	Ag	328 068 and 338 289

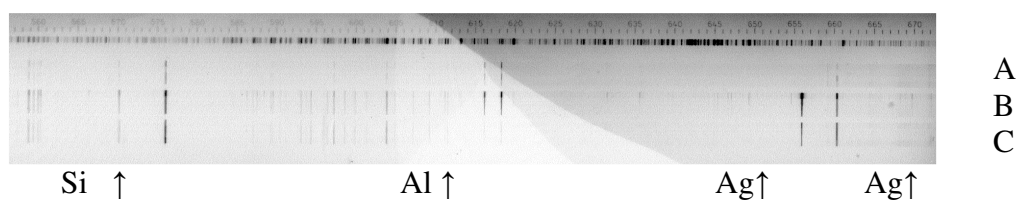


Figura 2. Analiza emisiilor atomice a silicaților de aluminiu, unde mostrele au fost; A) – “forma nemodificată obținută”, B) încărcată cu Ag⁰ (prin reacția în oglindă a argintului) și C) încărcată cu Ag⁺ (prin metoda de impregnare la umezeală).

Figure 2. Atomic emission analysis of one alumino-silicates, where samples were; A) – “unmodified form as obtained”, B) loaded with loaded with Ag⁰ (via silver-mirror reaction) and C) loaded with Ag⁺ (via the wetness impregnation method).

Datele de la razele X prezentate în Fig. 3 arată că structura de tip cristalin cu conținut ridicat de uraniu a formei naturale de CL este stabilă după schimbul de ioni. Analiza XRD continuă pentru a arăta că forma naturală de clinoptilolit bulgar conține impurități de cristobalit, cuarț, albită și microclinie (de asemenea mai puțin de 17 %), și vârful de difracție la 22° (2θ), crescut pentru mostra de Ag/CL. Semnalele Ag nu au fost observate, probabil implicit deoarece toate particulele de Ag⁺ au fost incorporate în sistemul poros al zeolitului sau cantitatea de mostră nu a fost “măsurabilă”.

The X-ray data presented in Fig. 3 show that the HEU-type crystalline structure of the CL natural form is stable after ion exchange. XRD analysis also goes on to show that the natural form of Bulgarian clinoptilolite contains impurities of cristobalite, quartz, albite and microcline (also less than 17 %), and the diffraction peak at 22° (2θ), increased for the Ag/CL sample. Ag signals were not observed, probably implicitly because all Ag⁺ particles were incorporated into the porous system of zeolite or the quantity of sample was not “measurable”.

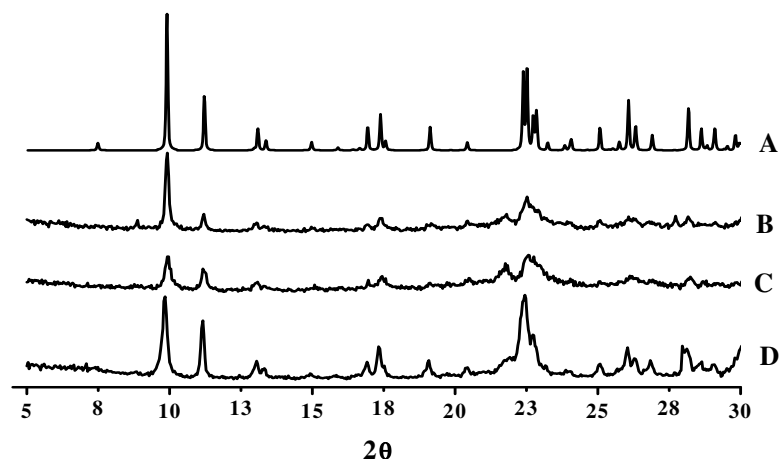


Figura 3. Spectrul XRD al structurii cu conținut ridicat de uraniu generat la <http://www.iza-structure.org/databases> - (A) și pentru mostrele ‘de lucru’: forma naturală a clinoptilolitului bulgar (B), clinoptilolite cu schimb de (C) și Ag/CL (D).

Figure 3. XRD spectra of the HEU structure generated on <http://www.iza-structure.org/databases> - (A) and for ‘working’ samples: the natural form of Bulgarian clinoptilolite (B), H-exchanged clinoptilolite (C) and Ag/CL (D).

Difracograma prezentată în Figura 4 indică structura sticloasă amorfă a formei de perlită extinsă (A), care este de asemenea stabilă după încărcarea cu ioni și ciorchine de Ag^0 și Ag^+ . Analiza XRD indică în plus, că această formă de mineral bulgar conține impurități cu o anumită structură de cristal de SiO_2 , care este probabil cristobalită, (la cel puțin 17 %). Difracograma XR a mostrei de 5% wt Ag^+/P înainte de spălare și calcinare este de asemenea prezentată (B). Se poate observa clar o prezență definită a AgNO_3 confirmat în difracții (b).

The diffractogram presented in Figure 4 shows the amorphous glassy structure of the expanded perlite form (A), which is also stable after Ag^0 and Ag^+ ion and cluster loading. XRD analysis also shows, in addition, that this form of Bulgarian mineral contains the impurity of some SiO_2 crystal structure, which is possibly cristobalite, (at less then 17 %). The XR diffractogram of the 5% wt Ag^+/P sample before washing and calcination is also presented (B). One can clearly see a defined presence of AgNO_3 confirmed in diffractions (b).

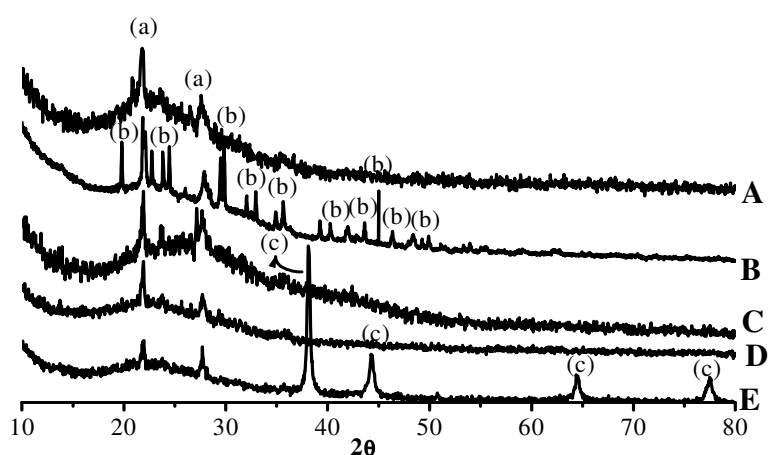


Figura 4. Spectrul XRD al perlitiei extinse (A) și perlitiei cu conținut de argint (Ag^+/P), (B); mostra 5 % wt înainte de calcinări (C); 2% wt (D) și 5 % wt (E) după calcinare și încărcare cu reagent Tolle și reacția în oglindă a argintului (Ag^0/P). Puncte subliniate: (a) – structură de cristal SiO_2 (probabil α -cristobalită), (b) AgNO_3 - ICDD-PDF-2# 43-649 și (c) Ag-3C - PDF# 04-0783.

Figure 4. The XRD spectra of expanded perlite (A) and silver-loaded perlite (Ag^+/P), (B); 5 % wt sample before calcinations (C); 2% wt (D) and 5 % wt (E) after calcination and loaded with Tollen's reagent and silver-mirror reaction (Ag^0/P). Highlighted points: (a) - some crystal SiO_2 structure (possible α -cristobalite), (b) AgNO_3 - ICDD-PDF-2# 43-649 and (c) Ag-3C - PDF# 04-0783.

După spălare și calcinare, aceste vârfuri de difracție nu au fost observate pe difracțograme (C și D). Ultima 'formă' (E) a prezentat semnale de Ag^0 foarte clar, ceea ce demonstrează că mostrele au avut o încărcătură de argint elementar pe 'sticla' înseși, obținută prin reacția în oglindă a argintului (mostra Ag^0/P). Argintul de pe suprafața zeolitului a fost sub limita de detecție a aparatului. Un

After washing and calcinations these diffraction peaks were not observed on diffractograms (C and D). The last 'form' (E) presented the Ag^0 signals very clearly, which further proves the samples contained an elemental silver load on the 'glass' itself, achieved by using the silver mirror reaction (sample Ag^0/P). Silver on the surface of zeolite was below the detection limit of the

contrast interesant este furnizat în difractogramele XR ale bentonitei. Așa cum se poate observa, aceste mostre au conținut de asemenea cristobalit ca impuritate. Semnalele de Ag în acest caz nu au fost observate, probabil deoarece toate particulele de Ag⁺ au fost incorporate în sistemul poros de acest tip de minerale. Cu alte cuvinte, au fost observate numai vârfulurile slabe de Ag⁰ pentru mostrele corespunzătoare. În spectrometria UV-VIS toate mostrele au prezentat un vârf tipic pentru silicații de aluminiu la 230 nm. Acest vârf apare numai pentru sistemul amorf sub formă de geluri de siliciu (aluminiu), dar există de asemenea în structurile de cristal de silicat de aluminiu cum ar fi bentonita și zeolitul (crește ușor la 250 nm). Mostrele cu conținut de argint indică un alt vârf la 400-450 nm, care crește pentru mostrele calcinate de Ag⁺/CL, Ag⁰/P și Ag/B și un posibil motiv pentru acest vârf ar putea fi particulele și ciorchinele de Ag⁺ și/sau Ag⁰, formate pe suprafața mineralelor. Aceasta este în conformitate cu literatura de specialitate (Concepcion-Rosabal *et al.*, 2005). În spectroscopia IR toate mostrele indică benzi vibraționale tipice de silicat de aluminiu prezente în tabelul 4. Trebuie reținut faptul că pentru Ag⁺/P (înainte de calcinări) care este conținut, banda la 1384 cm⁻¹, care este tipică pentru NO₃⁻ (mod de întindere asimetrică). Deși datele contrastante XRD nu indică prezența a AgNO₃ (sau a grupărilor NO₃⁻) după calcinare, banda nu mai este prezentă.

apparatus. An interesting contrast is provided in the XR diffractograms of bentonite. As one can see, these samples also contained cristobalite as impurity. Ag signals in this case were not observed, probably due to the fact that all Ag⁺ particles were incorporated into the porous system of this type of mineral. In other words only the weak Ag⁰ peaks were observed for corresponding samples. In UV-VIS spectrometry all samples presented the typical peak for alumino-silicates at 230 nm. This peak appears not only for the amorphous system as (alumino) silica gels, but also exists in all crystal (alumino)-silicate structures such as bentonite and zeolite (shifts slightly to 250 nm). The samples loaded with the silver exhibit another peak at 400-450 nm, which increases for the calcined Ag⁺/CL, Ag⁰/P and Ag/B samples and one possible reason for this peak's appearance could be the Ag⁺ and/or Ag⁰ particles and clusters, formed over the minerals surface. This is fully in accordance with the relevant literature (Concepcion-Rosabal *et al.*, 2005). In IR spectroscopy all the samples exhibit the typical alumino-silicate vibrational bands present in Table 4. Noteworthy, is the fact specifically for Ag⁺/P (before calcinations) that it contained the band at 1384 cm⁻¹, which is typical for NO₃⁻ (asymmetric stretching mode). Although contrasting XRD data do not show the presence of AgNO₃ (or NO₃⁻ groups) after calcination the band is no longer present.

Tabelul 4. Benzile IR de silicați de aluminiu (zeolit și perlită).
Table 4. IR bands of alumino-silicates (zeolite and perlite).

Wavelength cm ⁻¹	Assignment
1200, 1070	v _{as} (Si-O-Si)
950	v (Si-OH)
798	v _s (Si-O-Si)
570	v (Si-OH)
450	δ (Si-O-Si)

Porțiunea de la 600 la 850 cm⁻¹ este importantă pentru Ag/CL (vezi Fig. 6).

The region from 600 to 850 cm⁻¹ is important for Ag/CL (see Fig. 6).

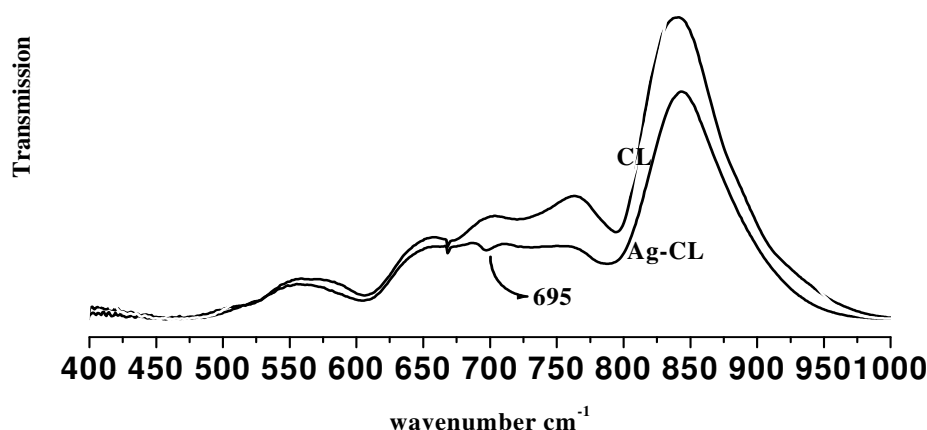


Figura 6. Spectrul IR pentru CL și AgCL, care indică un semnal vibrațional semnificativ la 695 cm^{-1} .

Figure 6. IR spectra for CL and AgCL, showing a significant vibrational signal at 695 cm^{-1}

Aceste rezultate sunt regăsite în literatura științifică contemporană (Mozgawa *et al.*, 2009; Mozgawa *et al.*, 2006), unde s-a descoperit existența a două benzi care apar în acest interval la cca. 675 cm^{-1} (care se referă la vibrațiile inelului cu 5 membre) și 695 cm^{-1} (care își au originea în vibrațiile de îndoire a două inele cu 4 membre care vibrează alternativ). Aceste benzi pot fi înregistrate numai în mostrele cu conținut de Ag. În spectre a apărut numai banda, la 695 cm^{-1} (cu Ag^+/CL). O posibilă explicație pentru aceasta este procesul prin care au fost pregătite mostrele, unde a apărut levigarea posibilă a argintului din orificiile inelului cu 5 membre relativ “mari” prin spălare cu apă distilată sau prin calcinări. Pe de altă parte, toți atomii de Al din clinoptilolitul bulgar pot fi distribuiți într-o modalitate limitată numai în locurile inelului cu 4 membre “mai mici” din cristal și acesta este locația pentru schimbul de ioni T. Demonstrarea acestei ipoteze este făcută de asemenea de datele din literatură (Mozgawa *et al.*, 2006), acolo unde se menționează că o mostră din SUA nu indică un vârf mare la 675 cm^{-1} și în mod asemănător, această mostră din Slovacia nu indică de asemenea absorbție la 695 cm^{-1} .

Efectul bactericid al zeolitului investigat a fost demonstrat cu ajutorul bacteriilor reducătoare de sulfat. Efectul letal este peste

These results are congruous with the pertinent contemporary scientific literature (Mozgawa *et al.*, 2009; Mozgawa *et al.*, 2006), where the existence of two bands appearing in this range at ca. 675 cm^{-1} (which is related to 5-membered ring vibrations) and 695 cm^{-1} (originating from bending vibrations of two 4-membered rings, vibrating alternately) was found. These bands can only be recorded in our Ag-loaded samples. In spectra only the band however, at 695 cm^{-1} (by Ag^+/CL) occurred. A possible explanation of this is the process by which the samples were prepared, where the possible leaching of silver from a relatively “bigger” 5-membered ring holes by washing with distilled water or by calcinations occurred. On the other hand the Al atoms in Bulgarian clinoptilolite can be distributed in a limited manner somewhere only in the “smaller” 4-membered ring places within the crystal and this is the site for exchange of the T-ions. The demonstration of this hypothesis is also demonstrated in literature data (Mozgawa *et al.*, 2006), where it has been mentioned that a sample from USA does not show a large peak at 675 cm^{-1} and similarly, this sample from Slovakia also does not show the adsorbance at 695 cm^{-1} .

The bactericidal effect of investigated zeolite was demonstrated by sulphate-reducing bacteria. The lethal effect is over 99 % due to

99 % datorat conținutului de argint din zeolit (datele nu sunt indicate).

the silver content in the zeolite (data not shown).

4. CONCLUZIE

Metoda DC arc – AES de cuantificare indică în mod clar existența argintului, încărcat pentru perlită sau bentonită sau pentru schimbul de ioni pentru clinoptilolite a fost demonstrată Bentonita AD. Difractogramele XR indică că, conținutul ridicat de uraniu, structura de bentonită amorfă nu au fost întrerupte în procesul de încărcare în primul rând de NH_4^+ apoi de Ag^+ . Analiza ulterioară cu UV-VIS indică faptul că argintul care a fost încărcat inițial ca ion (atomul T) sau ciorchine de ioni în cadrul de zeolit și prin reacția în oglindă a argintului este transformat sub formă de particule de Ag^0 colidal peste cristalele de zeolit. O bandă importantă la 675 cm^{-1} nu a fost observată la spectroscopia IR. Cu toate acestea, banda 695 cm^{-1} este prezentă dar numai în mostrele de Ag/CL, și în acest caz putem concluziona că argintul a fost încărcat în inelele cu 4 membre (nu cu 5 membre). În lumina acestor descoperiri interesante, investigațiile viitoare referitoare la activitatea antibacteriană și catalitică ale clinoptilolitului cu schimb de Ag și silicați de aluminiu cu încărcătură de Ag se află în desfășurare.

5. MULȚUMIRI

Această lucrare s-a realizat în colaborare cu Laboratorul de Nanotehnologie Interfacială al Școlii de Farmacie și Științe Biomoleculare, Universitatea Brighton. Autorii mulțumesc UNION project (№ DO-02-82/2008) și Project CBP.EAP.RIG.981670.

BIBLIOGRAFIE

Behrman, A. (1927) *Chimia Ingineriei Industriale* **19**, 445-447.

Chakir A., Bessiere J., Kacemi K. El., Marouf, B. (2002) *J. Hazard. Mater.* **95**, 29-46.

4. CONCLUSION

The DC arc – AES method of quantification clearly shows the existence of silver, loaded for perlite or bentonite or the ion-exchanged for clinoptilolite form Bentonite AD were proved. XR diffractograms show that the HEU, amorphous or bentonite structure was not disrupted in the process of loading first with NH_4^+ and then with Ag^+ . Subsequent UV-VIS analysis shows that the silver is first loaded as ion (T-atom) or ion clusters into the zeolite framework and via the silver-mirror reaction is transformed to colloidal Ag^0 particles over the zeolite crystals. An important band at 675 cm^{-1} was not observed by IR spectroscopy. However, the band at 695 cm^{-1} is present but only in Ag/CL samples, and in this case one can conclude that silver was loaded only into the 4-membered rings (not in 5-membered). In light of these interesting findings future investigation work concerning the antibacterial and catalytic activity of Ag-exchanged clinoptilolite and Ag-loaded aluminosilicates is in progress.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work is in collaboration with the Interfacial Nanotechnology Laboratory of the School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, the University of Brighton. The authors are grateful to UNION project (№ DO-02-82/2008) and Project CBP.EAP.RIG.981670.

REFERENCES

Behrman, A. (1927) *Ind. Eng. Chem.* **19**, 445-447.

Chakir A., Bessiere J., Kacemi K. El., Marouf, B. (2002) *J. Hazard. Mater.* **95**, 29-46.

Concepcion-Rosabal, B., Rodríguez-Fuentes, G., Bogdanchikova, N., Bosch, P., Avalos, M., Lara, V.H. (2005) *Micro. Meso. Mat.* **86**, 249.

De la Rosa-Gomez I., Olguin M.T., Alcantara D. (2008) *Managementul Mediului* **88**, 853.

Kovacheva-Ninova V., Dimitrova D. (2002) Anuarul Universității de Mine și Geologie “St. Ivan Rilski”, 101.

Kumar N., Konova P., Naydenov A., Salmi T., Murzin D.Yu., Heikillä T., Lehto V.-P. (2007) *Catal. Azi* **119**, 342.

Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O., Tzvetanova, Y. (2010) *Micropor. Mesopor. Mater* **130**, 32.

Lim, D.C., Lopez-Salido, I., Kim, Y.D. (2006) *Appl. Surf. Sci.* **253**, 959.

Mozgawa, W., Bajda, T. (2006) *J. Mol. Struct.* 170.

Mozgawa, W., Król, M., Bajda T. (2009) *J. Mol. Struct.*, 427.

Naydenov A., Konova P., Nikolov P., Klingstedt, F., Kumar, N., Kovacheva, D., Stefanov, P., Stoyanova, R., Mehandjiev, D. (2008) *Catal. Azi* **137**, 471.

Nikolov P., Milenova K., Genov K., Boevski I. (2009) *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **62**, 1393.

Petrov, O., Karamaneva, T., Kirov, G. (1984) *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **37**, 88.

Wróblewska A. (2006) *Appl. Catal. A: General* **309**, 192.

Wróblewska A. (2005) *J. Mol Catal. A: Chem* **229**, 207.

Wróblewska A., Fajdek A. (2010) *J. Hazard. Mater.* **179**, 25.

Wróblewska A., Ławro E., Milchert E. (2007) *Jurnalul Polonez de Tehnologie Chimică* **9**, 1.

Wróblewska A., Wajzberg J., Fajdek A., Milchert E. (2009) *J Hazard. Mater.* **163**, 1303.

Concepcion-Rosabal, B., Rodríguez-Fuentes, G., Bogdanchikova, N., Bosch, P., Avalos, M., Lara, V.H. (2005) *Micro. Meso. Mat.* **86**, 249.

De la Rosa-Gomez I., Olguin M.T., Alcantara D. (2008) *J. Environ. Manag.* **88**, 853.

Kovacheva-Ninova V., Dimitrova D. (2002) Annual of the University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 101.

Kumar N., Konova P., Naydenov A., Salmi T., Murzin D.Yu., Heikillä T., Lehto V.-P. (2007) *Catal. Today* **119**, 342.

Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O., Tzvetanova, Y. (2010) *Micropor. Mesopor. Mater* **130**, 32.

Lim, D.C., Lopez-Salido, I., Kim, Y.D. (2006) *Appl. Surf. Sci.* **253**, 959.

Mozgawa, W., Bajda, T. (2006) *J. Mol. Struct.* 170.

Mozgawa, W., Król, M., Bajda T. (2009) *J. Mol. Struct.*, 427.

Naydenov A., Konova P., Nikolov P., Klingstedt, F., Kumar, N., Kovacheva, D., Stefanov, P., Stoyanova, R., Mehandjiev, D. (2008) *Catal. Today* **137**, 471.

Nikolov P., Milenova K., Genov K., Boevski I. (2009) *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **62**, 1393.

Petrov, O., Karamaneva, T., Kirov, G. (1984) *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **37**, 88.

Wróblewska A. (2006) *Appl. Catal. A: General* **309**, 192.

Wróblewska A. (2005) *J. Mol Catal. A: Chem* **229**, 207.

Wróblewska A., Fajdek A. (2010) *J. Hazard. Mater.* **179**, 25.

Wróblewska A., Ławro E., Milchert E. (2007) *Polish Journal of Chemical Technology* **9**, 1.

Wróblewska A., Wajzberg J., Fajdek A., Milchert E. (2009) *J Hazard. Mater.* **163**, 1303.