

Wybrane zastosowania skał, minerałów oraz nowoczesnych nanomateriałów w biotechnologii

ALEKSANDRA ODROBINA

Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński

ANNA PAJDAK 

Instytut Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk

Streszczenie

W artykule zaprezentowano wybrane zastosowania materiałów pochodzenia naturalnego oraz antropogenicznego w kilku gałęziach biotechnologii. Wśród materiałów naturalnych uwzględniono zeolity pochodzące z węgla kamiennego, węgiel brunatny, kalcyt, kwarc, piryty, hydroksyapatyt i żel krzemionkowy. Wśród materiałów syntetycznych opisano zastosowanie w biotechnologii struktur metaloorganicznych MOF, węgla aktywnego i nanorurek węglowych. Przykłady zastosowań wzbogacono o wyniki analiz strukturalnych tych materiałów, które przeprowadzono w ramach prac badawczych Instytutu Mechaniki Górotworu PAN.

Słowa kluczowe: zeolity, minerały, żel krzemionkowy, węgiel aktywny, MOF, biotechnologia

1. Wstęp

Biotechnologia jest interdyscyplinarną dziedziną nauk, a metody z jej zakresu wykorzystywane są od tysięcy lat. Przykładami najstarszych jej przejawów jest produkcja piwa, wina lub chleba z użyciem drożdży lub produkcja jogurtu i sera z wykorzystaniem bakterii produkujących kwas chlebowy.

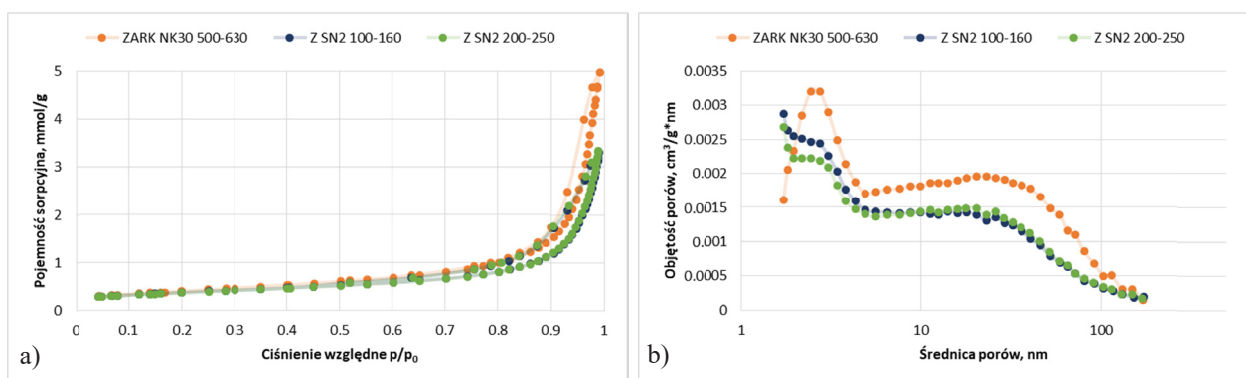
Powszechnie procesy biotechnologiczne kojarzą się głównie z biotechnologią klasyczną, tzw. biotechnologią zieloną, dotyczącą ulepszania produkcji rolnych i zwierzęcych oraz biotechnologią żółtą, służącą produkcji żywności i pasz. Najintensywniej rozwijana obecnie jest natomiast tzw. biotechnologia czerwona, dotycząca ochrony zdrowia, diagnostyki genetycznej oraz produkcji nowych biofarmaceutyków. Z uwagi na zastosowanie rozwiązań biotechnologicznych w wielu dziedzinach nauki i życia, stały się one narzędziem, które służy przeróżnym celom i wykorzystuje szeroki zakres materiałów, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego.

Artykuł prezentuje przykłady zastosowania w biotechnologii wybranych materiałów, które były lub są obiektem zainteresowań badawczych Instytutu Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk (IMG PAN) w kontekście właściwości strukturalnych i sorpcyjnych.

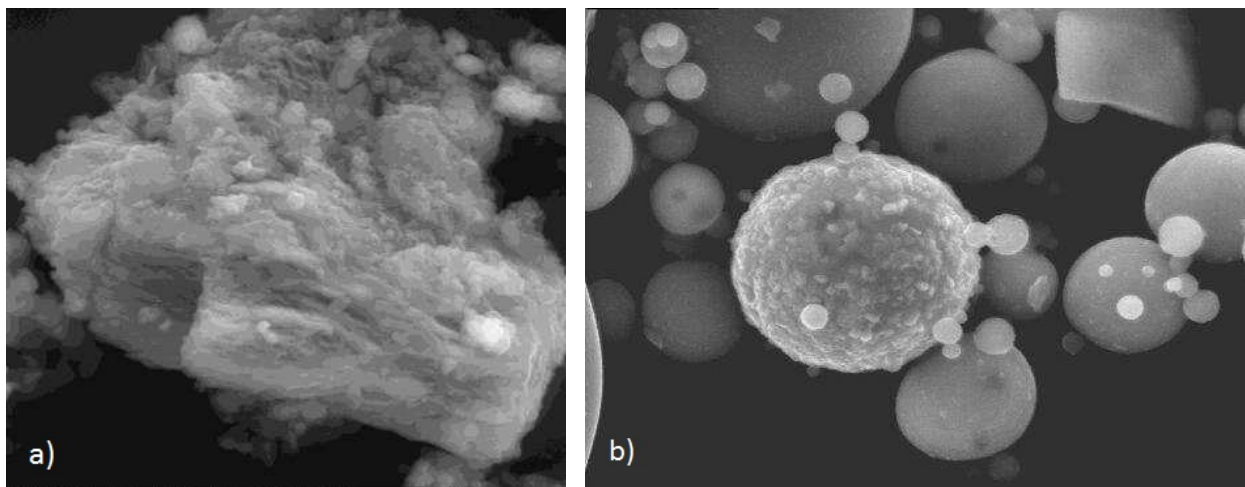
2. Materiały pochodzenia naturalnego

Węgiel kamienny od lat wykorzystywany jest jako naturalny surowiec w energetyce konwencjonalnej. Jego konwersja w kotłach fluidalnych prowadzi do powstania między innymi popiołu lotnego, będącego pozostałością po procesie spalania. Popiół ten ma główne zastosowanie w produkcji cementu i betonu. Drugorzędными produktami są wyselekcjonowane z niego zeolity, które mają zastosowanie w tzw. biotechnologii białej, dotyczącej systemów biologicznych w ochronie środowiska.

Zeolity to duża grupa minerałów glinokrzemianowych o różnym składzie chemicznym, właściwościach, występujących w postaci kryształów. Można je łatwo syntetyzować z popiołu lotnego za pomocą stosunkowo tanich i szybkich procesów konwersji. Jak wynika z badań strukturalnych, przeprowadzonych na różnych zeolitach o średnicach od 100 nm do 600 nm, mają one powierzchnię właściwą BET rzędu kilkudziesięciu m^2/g oraz pojemność sorpcyjną rzędu kilku mmol/g . Są to materiały zazwyczaj mezo- i makroporowate, posiadają pory o średnicach od kilku do kilkuset nm. Na rysunku 1 zaprezentowano izotermy adsorpcji azotu (N_2 , 77 K, 0-0,1 MPa) na zeolitach oraz rozkłady objętości ich porów, wykonane w IMG PAN na analizatorze ASAP 2020 zgodnie z procedurą zawartą w artykule [Pajdak i in., 2019]. Na rysunku 2 zamieszczono zdjęcia SEM popiołu lotnego i zeolitów.



Rys. 1. Badania strukturalne adsorpcji azotu na zeolitach a) izotermy adsorpcji N_2 ; b) rozkład objętości porów zgodnie z teorią BJH



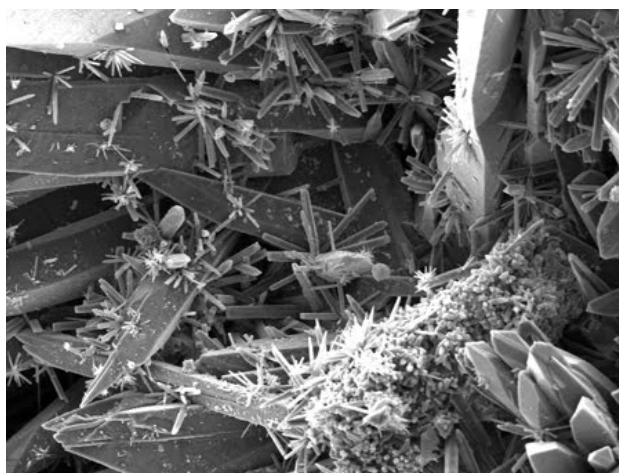
Rys. 2. Zdjęcia SEM ziaren popiołu lotnego a) ze spalania w warstwie fluidalnej; b) kulista forma szkliva glinokrzemianowego, pow. 12 000 \times [Łaskawiec i in., 2011]

Parametry strukturalne zeolitów wpływają na ich zdolności do akumulacji płynów. Mają one duży potencjał do zastosowania w odkazaniu wody. W pracach [Moreno i in., 2001; Patane i in., 1996] testowano przy ich użyciu usuwanie metali ciężkich i amoniaku z roztworów. W szeregu prac badano również możliwość wykorzystania zeolitów jako sit molekularnych w technologii oczyszczania gazów [Srinivasan i Grutzech, 1999]. Zeolity pochodzące z popiołu lotnego, aktywowane jonami niklu zostały wykorzystane do immobilizacji enzymów. Proces ten zapewnił ich stabilność podczas zmiany warunków środowiska, dłuższy cykl życia oraz pozwolił na ich wielokrotne stosowanie. Tak wytworzone aktywowane enzymy znalazły zastosowanie przy m.in.: oczyszczaniu środowiska czy produkcji antybiotyków [Lim i in., 2020]. Innym zastosowaniem zeolitów wytworzonych z popiołu lotnego węgla kamiennego w biotechnologii jest katalizowanie reakcji transestryfikacji oleju słonecznikowego do estrów metylowych, które są wykorzystywane do produkcji biodiesla. Jak wykazano w pracy [Babajide i in., 2012] zeolity pochodzenia węglowego są około pięć razy tańsze do wyprodukowania dla tej technologii niż zeolity produkowane komercyjnie.

Zeolity o powierzchni zmodyfikowanej za pomocą skorupki jaj oraz węgla brunatnego w technologii ELMZ (*Eggshell and Lignite Modified Zeolite*), są wykorzystywane do sorpcji amoniaku, ze względu na doskonałe właściwości sorpcyjne względem tego związku, który jest produktem ubocznym beztlenowej biodegradacji. Stosowanie tej technologii jest bardzo korzystne ze względu na usuwanie amoniaku ze środowiska oraz wykorzystanie węgla brunatnego oraz skorupki jaj jako odpadu [Zhang i in., 2019; Li i in., 2011].

W pracy [Serati-Nouri i in., 2020] badano różne grupy zeolitów, które stosowane były do adsorpcji toksyn oraz kationów, ze względu na swoją porowatą strukturę i selektywność. Zeolity mogą być wykorzystywane również jako nośniki niezbędnych minerałów przy leczeniu niedożywionych pacjentów, do regulacji objętości płynów ustrojowych oraz do poprawy właściwości antybakteryjnych i jako nośniki leków [Sadeghi-Soureh i in., 2020; Fatouros i in., 2011].

Jednym z minerałów z powodzeniem wykorzystywanych w ochronie środowiska i białej biotechnologii jest kalcyt (Rys. 3). Stosowany jest on do oczyszczania wód gruntowych i gleby z jonów chromu. Jony te zostają włączone w strukturę minerału podczas jego tworzenia, a im bardziej zanieczyszczona jest woda tym proces zachodzi łatwiej. Wytrąca się kompleks, który ma większą stabilność i jest trudniejszy do rozpuszczenia niż czysty kalcyt, co skutecznie zabezpiecza zakumulowane zanieczyszczenia [Guren i in., 2020; Tang i in., 2007]. Minerał kalcytu jako półprzewodnik nadaje się również do wykorzystania w jednej z nowszych metod oczyszczania powietrza – *charge modulated method*. Stosowany w tej metodzie kalcyt efektywnie adsorbuje zanieczyszczenia, jest bardzo stabilny termicznie i można go wykorzystać jako adsorbent CO₂ [Tao i in., 2020]. Wśród procesów biotechnologicznych przyjaznych dla środowiska i naturalnie występujących w przyrodzie, badany był proces MICP (*Microbially Induced Calcite Precipitation*), wykorzystujący metaboliczne zdolności bakterii do wytworzenia kalcytu, który następnie używany jest do produkcji cementu. Proces zachodzi w środowisku bogatym w wapń i jest przeprowadzany przez bakterie ureolityczne. Dodatkowo proces ten, poza ulepszeniem sposobu wytwarzania materiałów budowlanych, znalazł zastosowanie w remediacji czy usuwaniu szkodliwych kationów ze środowiska naturalnego [Cheng i in., 2020; Bernardi i in., 2014].



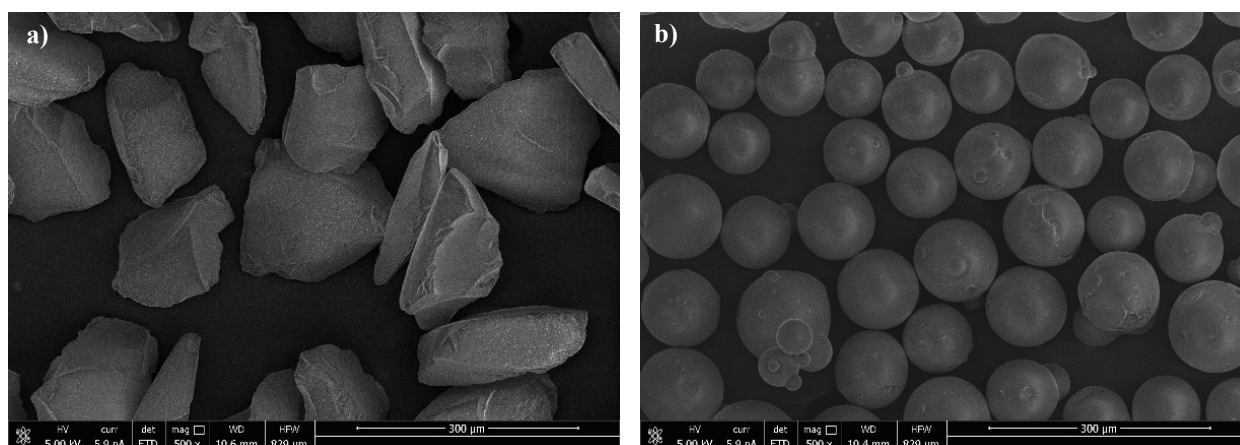
Rys. 3. Kryształ kalcytu [blog mikrofotografianaukowa]

W biotechnologii czerwonej, wykorzystywany jest minerał kwarc. Stosowany jest on w technologii QCM (*Quartz Crystal Microbalance*), do budowy układu służącego badaniu adhezji komórek oraz ich dystrybucji na stałych powierzchniach. Minerał kwarcu jest umiejscowiony pomiędzy dwiema metalowymi elektrodami, w postaci cienkiej warstwy oscylujących kryształów. Pokrywając kwarc warstwą bioaktywnego polimeru można badać jego właściwości inhibicyjne względem adhezji i proliferacji komórek. Badania z użyciem takiego układu pozwalają na odtwarzanie zachowania komórek w organizmie przy zetknięciu z implantem [Le Guillou-Buffello i in., 2005]. Również hydroksyapatyt jest minerałem, który ma szerokie i ugruntowane zastosowanie w biotechnologii. Jest on strukturalnie bardzo podobny do fazy mineralnej tworzącej kości, ma do nich wysokie powinowactwo oraz jest bio-kompatybilny, stąd od lat wykorzystywany jest do leczenia i diagnozowania chorób kostnych. Dodatkowo cząsteczki hydroksyapatytu są łatwe do wyznakowania za pomocą radioizotopów, co umożliwia diagnozowanie patologii strukturalnych. Minerał

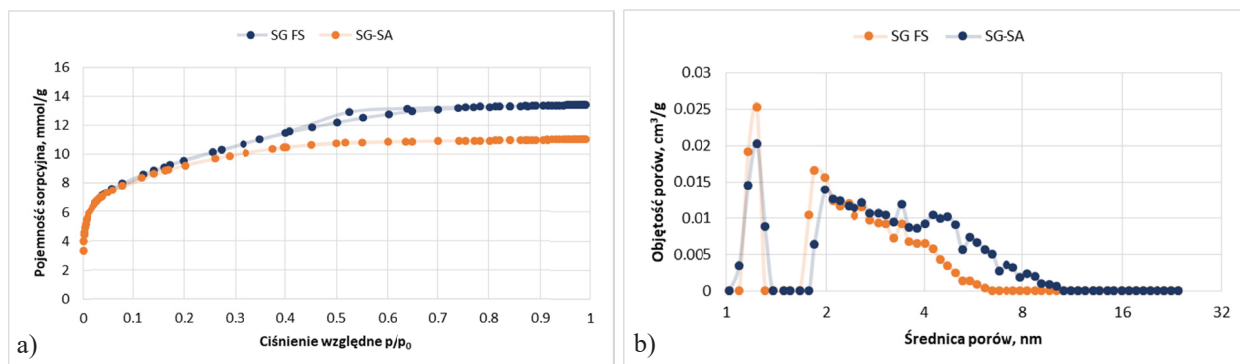
ten jest wykorzystywany również jako nośnik leków [Cipreste i in., 2020; Leea i in., 2019; Suresh Kumar i in., 2010]. W pracy [Clavijo-Mejía i in., 2020] badano możliwość zabezpieczenia elementów ze stali nierdzewnej stosowanych do pokrywania metalowych implantów. Eksperymenty przeprowadzono poprzez natrysk w wysokiej temperaturze hydroksyapatytu oraz bio-hydroksyapatytu – minerału występującego w tkance łącznej i kostnej.

W pracach [Mateo-Martí i in., 2007; 2008] prowadzone były badania nad oddziaływaniem pomiędzy minerałem pirytu a kwasami nukleinowymi (DNA). Wykazano, że DNA tworzyło na powierzchni metalu samorzutnie monowarstwy, niezależnie od sekwencji czy stopnia komplementarności. Oddziaływania pomiędzy minerałem pirytu a DNA były na tyle silne, że kwasy charakteryzowały się większym powinowactwem do minerału niż do siebie nawzajem. Celem prowadzonych badań były wartości poznawcze oraz symulacja początków życia na Ziemi.

Żele krzemionkowe SG (*Silica Gel*) znalazły zastosowanie w praktyce do kapsułkowania materiałów biologicznych, takich jak: komórki, wirusy i enzymy. Żele te są przygotowywane według specjalnej procedury, która prowadzi następnie do tworzenia sieci oraz zamknięcia cząsteczek biologicznych w porach żelu. Zakumulowane komórki mikroorganizmów mogą funkcjonować w postaci żywej lub martwej, służąc jako magazyn enzymów. Bioenkapsulacja bakterii jest wykorzystywana do usuwania herbicydów, metali ciężkich, niezmetylizowanych leków, węglowodorów czy odpadów radioaktywnych. W aplikacyjnych zastosowaniach silica żele wykorzystywane są głównie w chłodzeniu adsorpcyjnym, suszeniu i odsalaniu, z uwagi na bardzo dobre zdolności adsorpcyjne względem par. Mają one zróżnicowane wielkości i kształty cząstek (Rys. 4) oraz charakteryzują się powierzchnią właściwą BET rzędu kilkuset m^2/g . Na rysunku 5 przedstawiono rezultaty badań izotermi sorpcji wybranych silica żeli i rozkłady objętości ich porów wykonane w IMG PAN.



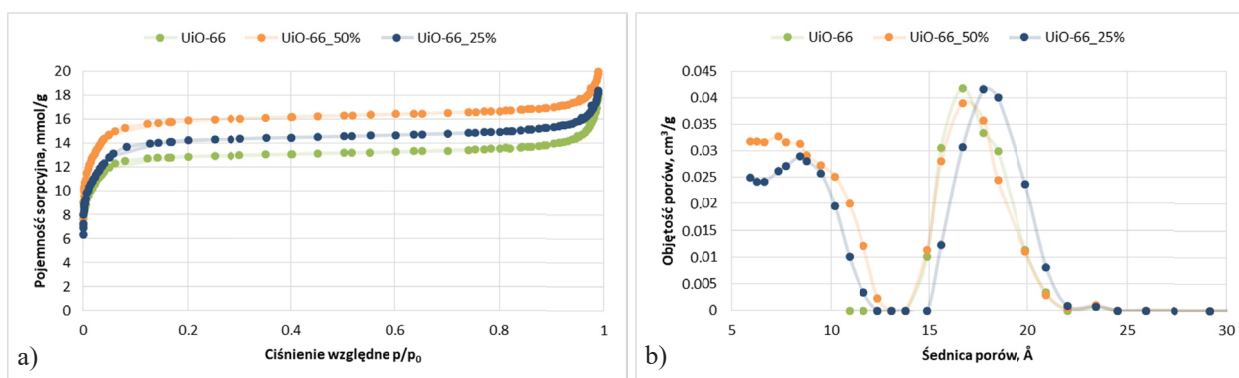
Rys. 4. Zdjęcia SEM silica żeli a) SG-SA, b) SG-FS



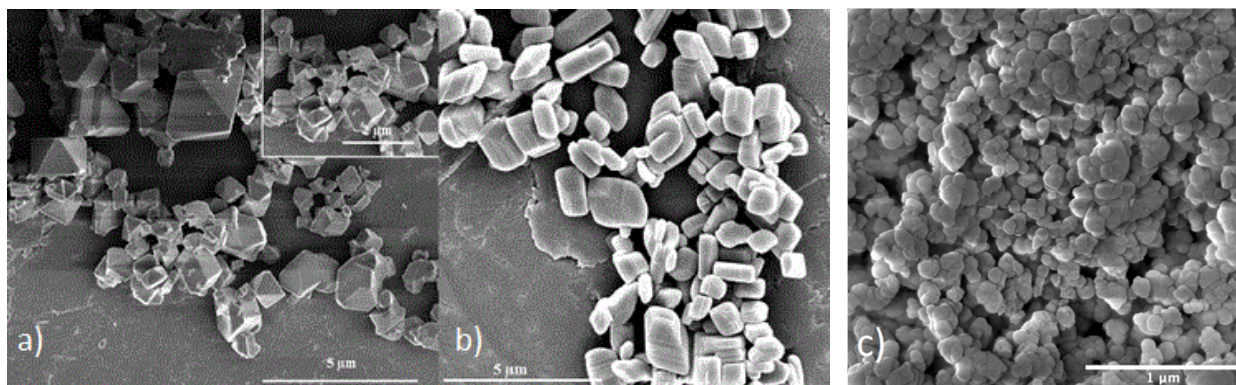
Rys. 5. Badania strukturalne adsorpcji azotu na żelu krzemionkowym a) izotermi adsorpcji N_2 ; b) rozkład objętości porów zgodnie z teorią NLDFT

3. Nanomateriały syntetyczne

Perspektywy rozwoju biotechnologii są bardzo duże. Aktualnie obiecujące wydaje się być wykorzystanie w tej dziedzinie coraz bardziej nowoczesnych nanomateriałów. Wśród tych materiałów struktury metaloorganiczne MOF (*Metal-organic framework*) są grupą związków, które znajdują szerokie zastosowanie (Rys. 7). MOFy posiadają rozwiniętą powierzchnię właściwą, powyżej $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ i pojemność sorpcyjną rzędu kilkudziesięciu mmol/g co sprawia, że posiadają doskonałe zdolności do akumulacji sorbatów. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki badań strukturalnych MOFów UiO-66 (N_2 , 77 K, 0-0,1 MPa) przeprowadzonych w IMG PAN.



Rys. 6. Badania strukturalne adsorpcji azotu na MOFach UiO-66 przed i po modyfikacji a) izotermy adsorpcji N_2 ; b) rozkład objętości porów zgodnie z teorią NLDFT



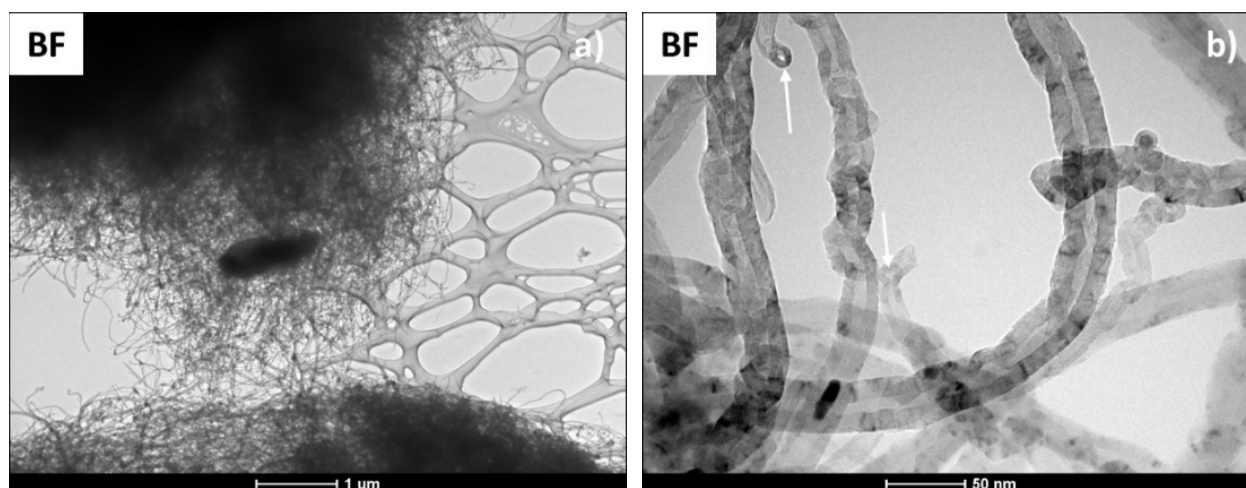
Rys. 7. Zdjęcia SEM a, b) Cu-MOF [Sarawade i in., 2013]; c) MOF UiO-66 [Jodłowski i in., 2021]

W biotechnologii medycznej MOFy mogą być wykorzystywane jako nośniki leków w konkretne miejsca w organizmie, dzięki czemu minimalizowane są skutki uboczne ich stosowania. MOFy są w stanie uwalniać zmagazynowane leki stopniowo, co stanowi dodatkową zaletę ich użycia. W tym celu odpowiednio optymalizuje się strukturę porową MOFów na etapie ich wytwarzania, modelując dystrybucję ich porów [Abánades Lázaro i Forgan, 2019; Huxford i in., 2010; Giménez-Marqués i in., 2016; Pander i in., 2018; Pandey i in., 2020; Jodłowski i in., 2021]. MOFy są stosowane do detekcji różnego rodzaju związków, takich jak chrom i miedź [Swaidana i in., 2019; Lia i in., 2014] oraz wykrywania wirusów [Lin i in., 2020] czy komórek nowotworowych [Ou i in., 2019; Wanga i in., 2018; Chen i in., 2019].

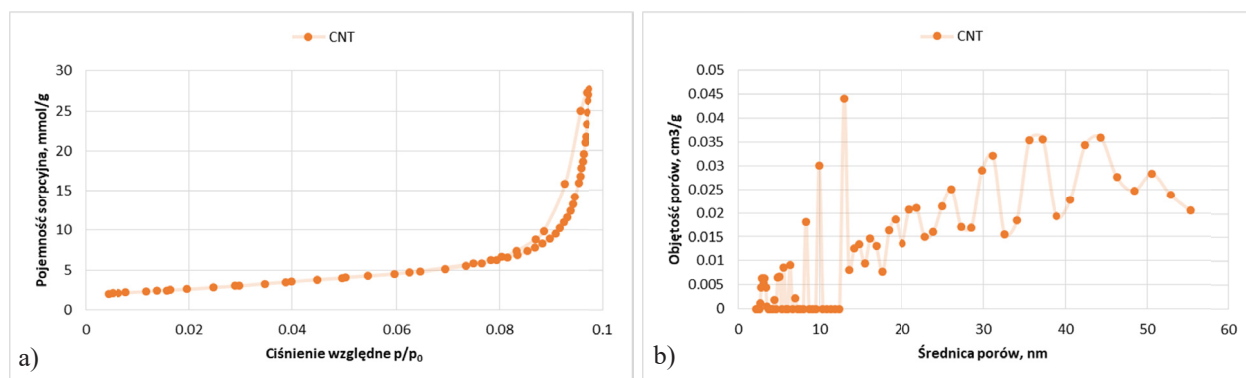
Struktury metaloorganiczne MOF są również wykorzystywane jako warstwa ochronna dla implantów wykonanych ze stopów magnezu, wspomagających regenerację kostną. Szybka degradacja (korozja) implantów ze stopów magnezu po umieszczeniu w ciele pacjenta uniemożliwia ich powszechne zastosowanie. Powłoka ochronna z MOFów znacznie przedłuża ich żywotność, ponieważ MOFy w swoich porach mogą magazynować substancje antybakteryjne, biologicznie czynne czy antykorozyjne. Są one biodegradowalne oraz wykazują wysoką biogodność. Ponadto ze względu na swój ujemny ładunek, MOFy mogą poprawiać absorpcję jonów wapnia do kości, co również przyspiesza proces regeneracji [Liu i in., 2019; Liu i in., 2018].

Nowoczesne metody uzdatniania wody bazują na biologicznie czynnym węglu, a proces ten polega na przepuszczaniu wody przez granulowany węgiel aktywny. Węgiel aktywny jest powszechnie stosowanym sorbentem węglowym. Cechuje się rozwiniętą powierzchnią właściwą, rzędu kilku tysięcy m^2/g i dużą zdolnością do regeneracji. W procesie filtracji fizycznej większe cząstki zanieczyszczeń, takie jak mikroorganizmy, materia organiczna i nieorganiczna, są zatrzymywane na złożu. Gdy złożo węglowe ulegnie wysyceniu, na jego powierzchni tworzy się biofilm z mikroorganizmów, które są w stanie biodegradować zanieczyszczenia zgromadzone w porach węglowych. Taka kompozycja mikroorganizmów i węgla aktywnego jest bardzo przyjazna dla środowiska, ze względu na samo-odnawialność oraz brak wykorzystywanych związków chemicznych [Simpson, 2008; Scholz i Martin; 1997].

W pracach [Zhang i in., 2018; Liew i in., 2014; Sharma i in., 2008; Erbay i in., 2015; Liu i in., 2010] wykorzystano grafitowe i węglowe anody w urządzeniu MFCs (*Microbial Fuel Cells*) do gromadzenia energii elektrycznej, w którą przekształcana jest energia chemiczna pozyskiwana z rozkładu materii organicznej przez elektrochemicznie czynne komórki bakteryjne. Materiał z jakiego zbudowana była anoda, jego właściwości elektrochemiczne oraz struktura, miały zasadniczy wpływ na efektywność pracy całego układu. Grafitowe i węglowe anody poddawane były również modyfikacjom polegającym na przyłączeniu nanorurek węglowych i platyny, w celu zwiększenia wydajności produkcji energii. Nanomateriały węglowe takie jak grafit i nanorurki węglowe (Rys. 8), cechują się bardzo dobrą przewodnością ciepła i energii elektrycznej. Posiadają rozbudowaną powierzchnię właściwą (Rys. 9), a odpowiednie ich domieszkowanie powoduje dalsze polepszenie właściwości sorpcyjnych względem gazów [Pajdak i in., 2019].



Rys. 8. Zdjęcia TEM wielościennych nanorurek węglowych [Pajdak i in., 2019]



Rys. 9. Badania strukturalne adsorpcji azotu na nanorurkach węglowych a) izotermy adsorpcji N_2 ; b) rozkład objętości porów zgodnie z teorią NLDFT

4. Podsumowanie

W biotechnologii istnieje możliwość zastosowania szerokiego spektrum materiałów, od minerałów i skał po nowoczesne nanostruktury. Mimo, że jest ona stosunkowo młodą dziedziną naukową, jej elementy towarzyszyły człowiekowi już w czasach najstarszej aktywności gospodarczej. Jej dynamiczny rozwój sprawił, że towarzyszy nam obecnie na każdym etapie funkcjonowania. Panuje przekonanie, że jest ona również jednym z czynników decydującym o rozwoju gospodarczym świata w XXI wieku.

Praca powstała w ramach miesięcznej praktyki studenckiej pani Aleksandry Odrobina, studentki Wydziału Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Literatura

- Abánades Lázaro I., Forgan R.S., 2019: *Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine*. Coordination Chemistry Reviews **380**, 230-259.
- Babajide O., Musyoka N., Petrik L., Ameer F., 2012: *Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production*. Catalysis Today **190** (1), 54-60.
- Bernardi D., DeJong J.T., Montoya B.M., Martinez B.C., 2014: *Bio-bricks: Biologically cemented sandstone bricks*. Construction and Building Materials **55**, 462-469.
- Chen Y., Meng X.Z., Gu H.W., Yi H.C., Sun W.Y., 2019: *A dual-response biosensor for electrochemical and glucometer detection of DNA methyltransferase activity based on functionalized metal-organic framework amplification*. Biosensors and Bioelectronics **134**, 117-122.
- Cheng L., Kobayashi T., Shahin M.A., 2020: *Microbially induced calcite precipitation for production of "bio-bricks" treated at partial saturation condition*. Construction and Building Materials **231**, 117095.
- Cipreste M.F., Da Nova Mussel W., Batista da Silva J., Betânia de Freitas Marques M., Campos Batista R.J., Lana Gasteloes P., De Almeida Macedoa W.A., Martins Barros de Sousa E., 2020: *A new theranostic system for bone disorders: Functionalized folate-MDP hydroxyapatite nanoparticles with radiolabeled copper-64*. Materials Chemistry and Physics **254**, 123265.
- Clavijo-Mejía G.A., Hermann-Muñoz J.A., Rincón-López J.A., Ageorges H., Muñoz-Saldaña J., 2020: *Bovine-derived hydroxyapatite coatings deposited by high-velocity oxygen-fuel and atmospheric plasma spray processes: A comparative study*. Surface and Coatings Technology **381**, 125193.
- Erbay C., Pu X., Choi W., Choi M.J., Ryu Y., Hou H., Lin F., Figueiredo P., Yu C., Han A., 2015: *Control of geometrical properties of carbon nanotube electrode towards high-performance microbial fuel cells*. Journal of Power Sources **280**, 347-354.
- Fatouros D.G., Douroumis D., Nikolakis V., Ntais S., Moschovi A.M., Trivedi V., Khima B., Roldo M., Nazar H., Cox. J. P.A., 2011: *Materials Chemistry* **21**, 7789-7794.
- Giménez-Marqués M., Hidalgo T., Serre C., Horcajada P., 2016: *Nanostructured metal-organic frameworks and their bio-related applications*. Coordination Chemistry Reviews **307** (2), 342-360.
- Guren M.G., Putnis C.V., Montes-Hernandez G., King H.E., Renard F., 2020: *Direct imaging of coupled dissolution-precipitation and growth processes on calcite exposed to chromium-rich fluids*. Chemical Geology **552**, 119770
<http://mikrografianaukowa.blogspot.com/>
- Huxford R.C., Della Rocca J., Lin W., 2010: *Metal-organic frameworks as potential drug carriers*. Current Opinion in Chemical Biology **14** (2), 262-268
- Jodłowski P.J., Kurowski G., Boguszewska-Czubara A., Kuterasiński Ł., Sitarz M., Jaśkowska J., Kołodziej A., Pajdak A., 2021: *Cracking the chloroquine conundrum: the application of defective UiO-66 metal-organic framework materials to prevent the onset of heart defects – in vivo and in vitro*. ACS Applied Materials & Interfaces. **13** (1), 312-323.
- Łaskawiec K., Gębarowski P., Zapotoczna-Sytek G., Małolepszy J., 2011: *Fly ashes of new generation as a raw material to the problem of autoclaved aerated concrete (AAC)*. „Securing a sustainable future”: 5th international conference on Autoclaved Aerated Concrete 119-128.
- Le Guillou-Buffello D., Hélyary G., Gindre M., Pavon-Djavid G., Laugier P., Migonney V., 2005: *Monitoring cell adhesion processes on bioactive polymers with the quartz crystal resonator technique*. Biomaterials **26** (19), 4197-4205.
- Leea W.H., Looa C.Y., Rohanizadeh R., 2019: *Functionalizing the surface of hydroxyapatite drug carrier with carboxylic acid groups to modulate the loading and release of curcumin nanoparticles*. Materials Science and Engineering: C **99**, 929-939.
- Li M., Zhu X., Zhu F., Ren G., Cao G., Song L., 2011: *Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water*. Desalination **271** (1-3), 295-300.

- Lia W., Chena B., Zhanga H., Sunb Y., Wangb J., Zhanga J., Fu Y., 2014: *BSA-stabilized Pt nanozyme for peroxidase mimetics and its application on colorimetric detection of mercury(II) ions*. *Biosensors & Bioelectronics* **66**, 251-258.
- Liew K.B., WanDaud W.R., Ghasemi M., Leong J.X., Lim S.S., Ismail M., 2014: *Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review*. *International Journal of Hydrogen Energy* **39** (10), 4870-4883.
- Lim Y., Yu J., Park S., Kim M., Chen S., Aziemah N., Bakri B., Izzati N., Binti A., Sabri M., Bae S., Kim H.S., 2020: *Development of biocatalysts immobilized on coal ash-derived Ni-zeolite for facilitating 4-chlorophenol degradation*. *Bioresource Technology* **307**, 123201.
- Lin X., Lian X., Luo B., Huang X.C., 2020: *A highly sensitive and stable electrochemical HBV DNA biosensor based on ErGO-supported Cu-MOF*. *Inorganic Chemistry Communications* **119**, 108095.
- Liu W., Yan Z., Zhang Z., Zhang Y., Cai G., Li Z., 2019: *Bioactive and anti-corrosive bio-MOF-1 coating on magnesium alloy for bone repair application*. *Journal of Alloys and Compounds* **788**, 705-711.
- Liu W., Zhijie Y., Ma X., Geng T., Wu H., Li Z., 2018: *Mg-MOF-74/MgF₂ Composite Coating for Improving the Properties of Magnesium Alloy Implants: Hydrophilicity and Corrosion Resistance*. *Materials (Basel)* **11** (3), 396.
- Liu Y., Harnisch F., Fricke K., Schröder U., Climent V., Feliu J.M., 2010: *The study of electrochemically active microbial biofilms on different carbon-based anode materials in microbial fuel cells*. *Biosensors and Bioelectronics* **25** (9), 2167-2171.
- Mateo-Martí E., Briones C., Rogero C., Gomez-Navarro C., Methivier Ch., Pradier C.M., Martín-Gago J.A., 2008: *Nucleic acid interactions with pyrite surfaces*. *Chemical Physics* **352** (1-3), 11-18.
- Mateo-Martí E., Rogero C., Briones C., Martín-Gago J.A., 2007: *Do peptide nucleic acids form self-assembled monolayers on pyrite surfaces?* *Surface Science* **601** (18), 4195-4199.
- Moreno N., Querol X., Ayora C., 2001: *Utilisation of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters*. *Environmental Science Technology* **35**, 3526-3534.
- Ou D., Sun D., Liang Z., Chen B., Lin X., Chen Z., 2019: *A novel cytosensor for capture, detection and release of breast cancer cells based on metal organic framework PCN-224 and DNA tetrahedron linked dual-aptamer*. *Sensors and Actuators B: Chemical* **285**, 398-404.
- Pajdak A., Skoczylas N., Dębski A., Grzegorek J., Maziarz W., Kudasik M. 2019: *CO₂ and CH₄ sorption on carbon nano-materials and coals – Comparative characteristics*. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **72**, 103003.
- Pander M., Żelichowska A., Bury W., 2018: *Probing mesoporous Zr-MOF as drug delivery system for carboxylate functionalized molecules*. *Polyhedron* **156**, 131-137.
- Pandey A., Dhas N., Deshmukh P., Caro C., Patil P., García-Martín M.L., Padya B., Nikam A., Mehta T., Mutalik S., 2020: *Heterogeneous surface architected metal-organic frameworks for cancer therapy, imaging, and biosensing: A state-of-the-art review*. *Coordination Chemistry Reviews* **409**, 213212.
- Patane G., Mavillia L., Corigliano F., 1996: *Chromium removal from wastewater by zeolitized waste materials*. *Materials Engineering* **7**, 509-519.
- Sadeghi-Soureh S., Jafari R., Gholikhani-Darbroud R., Pilehvar-Soltanahmadi Y., 2020: *Potential of Chrysin-loaded PCL/gelatin nanofibers for modulation of macrophage functional polarity towards anti-inflammatory/pro-regenerative phenotype*. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **58**, 101802.
- Sarawade P., Tan H., Polshettiwar V., 2013: *Shape- and Morphology-Controlled Sustainable Synthesis of Cu, Co, and In Metal Organic Frameworks with High CO₂ Capture Capacity*. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **1**, 1, 66-74.
- Scholz M., Martin R.J., 1997: *Ecological equilibrium on biological activated carbon*. *Water Research* **31** (12), 2959-2968.
- Serati-Nouri H., Jafari A., Roshangar L., Dadashpour M., Pilehvar-Soltanahmadi Y., Zarghami N., 2020: *Biomedical applications of zeolite-based materials: A review*. *Materials Science and Engineering: C* **116**, 111225.
- Sharma T., Reddy L.M., Ramaprabhu C., 2008: *Development of carbon nanotubes and nanofluids based microbial fuel cell*. *International Journal of Hydrogen Energy* **33** (22), 6749-6754.
- Simpson D., 2008: *Biofilm processes in biologically active carbon water purification*. *Water Research* **42** (12), 2839-2848.
- Srinivasan A., Grutzech M.W., 1999: *The adsorption of SO₂ by zeolites synthesized from fly ash*. *Environmental Science Technology* **33**, 1464-1469.
- Suresh Kumar G., Girija E.K., Thamizhavel A., Yokogawa Y., Narayana Kalkura S., 2010: *Synthesis and characterization of bioactive hydroxyapatite-calcite nanocomposite for biomedical applications*. *Journal of Colloid and Interface Science* **349**, 56-62.
- Swaidana A., Borthakur P., Boruah P.K., Dasc M.R., Barrasa A., Hamiehb S., Toufailyb J., Hamiehb T., Szuneritsa S., Boukherroub R., 2019: *A facile preparation of CuS-BSA nanocomposite as enzyme mimics: Application for selective and sensitive sensing of Cr(VI) ions*. *Sensors and Actuators B: Chemical* **294**, 253-262.
- Tang Y., Elzinga E. J., Lee Y.J., Reeder R.J., 2007: *Coprecipitation of chromate with calcite: Batch experiments and X-ray absorption spectroscopy*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** (6), 1480-1493.
- Tao L., Huang J., Dastan D., Wang T., Li J., Yin X., Wang Q., 2020: *CO₂ capture and separation on charge-modulated calcite*. *Applied Surface Science* **530**, 147265.

- Wanga H., Jiana Y., Konga Q., Liua H., Lana F., Lianga L., Gea S., Yu J., 2018: *Ultrasensitive electrochemical paper-based biosensor for microRNA via strand displacement reaction and metal-organic frameworks*. *Sensors and Actuators B* **257**, 561-569.
- Zhang N., Zheng H., Hu X., Zhu Q., Stanislaus M.S., Li S., Zhao C., Wang Q., Yang Y., 2019: *Enhanced bio-methane production from ammonium-rich waste using eggshell-and lignite-modified zeolite (ELMZ) as a bio-adsorbent during anaerobic digestion*. *Process Biochemistry* **81**, 148-155.
- Zhang Y., Chen X., Yuan Y., Lu X., Yang Z., Wang Y., Sun J., 2018: *Long-term effect of carbon nanotubes on electrochemical properties and microbial community of electrochemically active biofilms in microbial fuel cells*. *International Journal of Hydrogen Energy* **43** (33), 16240-16247.

Selected applications of rocks, minerals and modern nanomaterials in biotechnology

Abstract

The article presents selected applications of materials of natural and anthropogenic origin in several branches of biotechnology. Natural materials include zeolites derived from hard coal, lignite, calcite, quartz, pyrite, hydroxyapatite and silica gel. Synthetic materials include the use of metal-organic framework MOF, active carbon and carbon nanotubes in the biotechnology. Examples of applications were enriched with the results of structural analyzes of these materials, which were carried out as part of the research work of the Strata Mechanics Research Institute of the Polish Academy of Sciences.

Keywords: zeolites, minerals, silica gel, active carbon, MOF, biotechnology