

CHARAKTERIZACE A SORPČNÍ VLASTNOSTI ORGANO-MONTMORILLONITŮ

Plačková Adriana¹, Navrátilová Zuzana

¹*Katedra chemie, PŘF, Ostravská univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 33 Ostrava, ČR,
plackovaa@seznam.cz*

Abstrakt

V této práci jsou jílové minerály - montmorillonity SWy-2 a SAz-1 a jejich modifikované formy použity jako sorbenty k odstranění Cu^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} z vodných roztoků. Připravené organoderiváty vznikly interakcí hexadecylpyridiniového, hexadecyltrimethylamoniového a benzyldimethylhexadecylamoniového kationtu o koncentraci $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ s montmorillonity a byly charakterizovány rentgenovou analýzou a infračervenou spektroskopií. Infračervená spektroskopie potvrdila přítomnost solí v minerálech a rentgenová analýza prokázala jejich interkalaci do mezivrstev. Sorpční experimenty byly prováděny pomocí vodných roztoků kovů a adsorbované množství kovů bylo detekováno pomocí atomové absorpční spektrometrie. V případě původních jílu bylo zjištěno, že montmorillonit SWy-2 má vyšší sorpční kapacitu pro studované kovy než SAz-1. Modifikace snížila sorpční vlastnosti obou montmorillonitů díky obsazení iontovýměnných míst alkylamoniovými kationty.

Klíčová slova: *montmorillonit; sorpce; surfaktanty; kovy.*

Úvod

Mnohonásobný nárůst používání těžkých kovů a povrchově aktivních látek v posledních letech vedl ke zvýšení koncentrace těchto kovů v životním prostředí. Mezi takové kovy patří měď, která způsobuje problémy zažívacího traktu, kadmium může stát za vznikem plicní nedostatečnosti a zinek vyvolává nedostatek mědi v organismu. Velice účinnou metodou odstranění kovů a kationtově aktivních látek z vodných roztoků je adsorpce na jílové minerály, uhlí, popel, kaly a další. Povrchově aktivní látky mohou způsobovat po svém navázání na jíly inhibici sorpce kovů.

V předložené studii byl k odstranění kovů využit jílový minerál montmorillonit (mmt) a jeho organoderiváty, které vznikly interakcí alkyamoniového kationtu a montmorillonitu. Montmorillonit je vrstevnatý silikát složený z dvou tetraedrických sítí, mezi kterými se nachází oktaedrická síť. Tetraedrická síť může být tvořena kationty Si^{4+} , Fe^{3+} nebo Al^{3+} oktaedrická pak Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} . Uvedené ionty mohou být substituovány, přičemž rozsah substituce Al^{3+} za Si^{4+} u tetraedrů bývá maximálně 15 %, zatímco u oktaedrů může dojít k úplné náhradě Al^{3+} za Fe^{3+} , Fe^{2+} nebo Mg^{2+} . Vznikající záporný náboj je vyrovnáván vyměnitelnými kationty, které jsou umístěny v mezivrsteví a okolo vnějších ploch krystalu v tzv. výměnných centrech [1].

Materiál a metody

Použité montmorillonity byly dvojího typu SAz-1 (Apache County, USA) a SWy-2 (Wyoming, USA) a byly získány ze Společnosti pro jílové minerály. Charakterizace obou vzorků byla provedena pomocí infračervené spektroskopie a rentgenostrukturní analýzy. Rentgenová difrakce byla změřena Centrem nanotechnologií VŠB-TUO na přístroji INEL CPS 120.

Infračervená spektra byla zaznamenána na FTIR spektrometru Avatar 320, firmy ThermoNicolet využívající 64 scanů, rozlišení 4 cm^{-1} .

Hexadecyltrimethylamonium bromid (HDTMA) (cetyltrimethylamonium bromid) (Sigma – Aldrich), benzyldimethylhexadecylamonium chlorid (BDHA) (Fluka Chemica) a hexadecylpyridinium chlorid (HDP) monohydrát (Sigma – Aldrich) byly využity k úpravě montmorillonitů.

Nejdříve byla provedena sorpce organického kationtu na mmt, k 0,1 g jílu byl přidán roztok BDHA nebo HDP o koncentracích v rozsahu $0,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ až $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ a směs byla 24 hodin třepána. Po uplynutí doby třepání byla směs zfiltrována a kapalný podíl analyzován UV-spektrometrií.

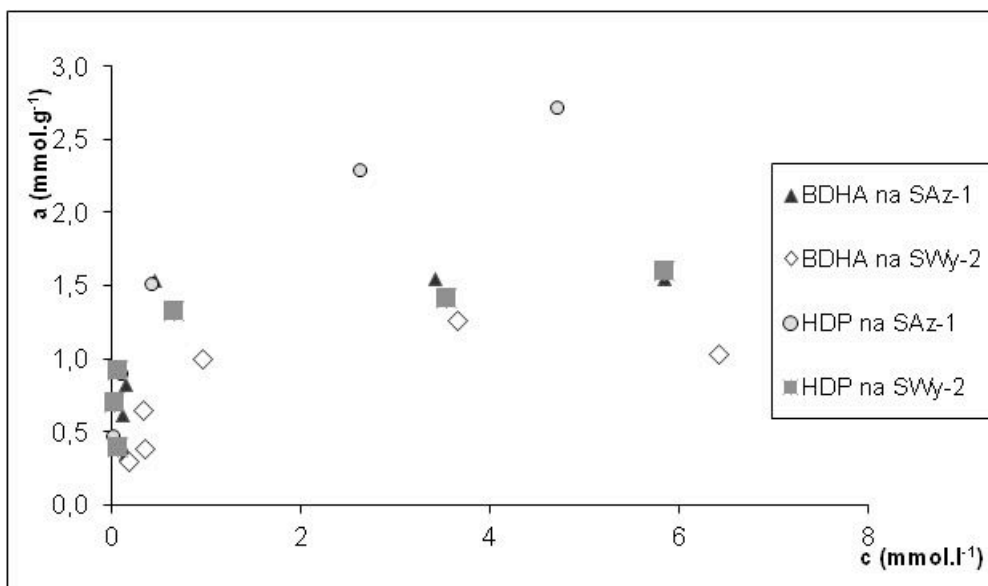
Modifikace byla provedena přidáním 100 ml roztoku organické soli ($c=7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$) k 1 g mmt, následovalo 2,5 hod. třepání při laboratorní teplotě, centrifugace při 9000 ot. za min., opětovná centrifugace v 5 ml etanolu-voda (2:1) a v 5 ml ethanolu. Vzniklé organo-montmorillonity (BDHA–SAz, BDHA–SWy, HDP–SAz, HDP–SWy, HDTMA–SAz, HDTMA–SWy) byly po vysušení naváženy pro sorpční experimenty. K sorbentu bylo přidáno takové množství roztoku, aby poměr jílu a kovu byl 1:100 [2]. Po sorpci byla suspenze přefiltrována a filtrát analyzován na atomovém absorpčním spektrometru AA 240 FS firmy Varian. Pro stanovení koncentrace mědi a kadmia byla použita šířka štěrby 0,5 nm a pro zinek 1 nm. Analýzy vzorků obsahujících měď probíhaly při vlnové délce 249,2 nm; při 326,1 nm byly proměřovány roztoky kadmia a zinek byl detekován při 307,6 nm.

Výsledky a diskuse

Sorpční izotermu alkylamoniových kationtů (BDHA, HDP) znázorňuje obrázek 1. Z grafu je patrné, že nejvyššího naadsorbovaného množství bylo dosaženo pro sorpci HDP kationtu a BDHA na SAz-1 při počáteční koncentraci $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$, sorpce BDHA na SWy-2 byla nejvyšší při 5 mmol.l^{-1} . Podle Liu a kol. [3] rozvrstvení montmorillonitu roste se zvyšující se koncentrací surfaktantu, proto byla pro interkalaci byla zvolena koncentrace $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$.

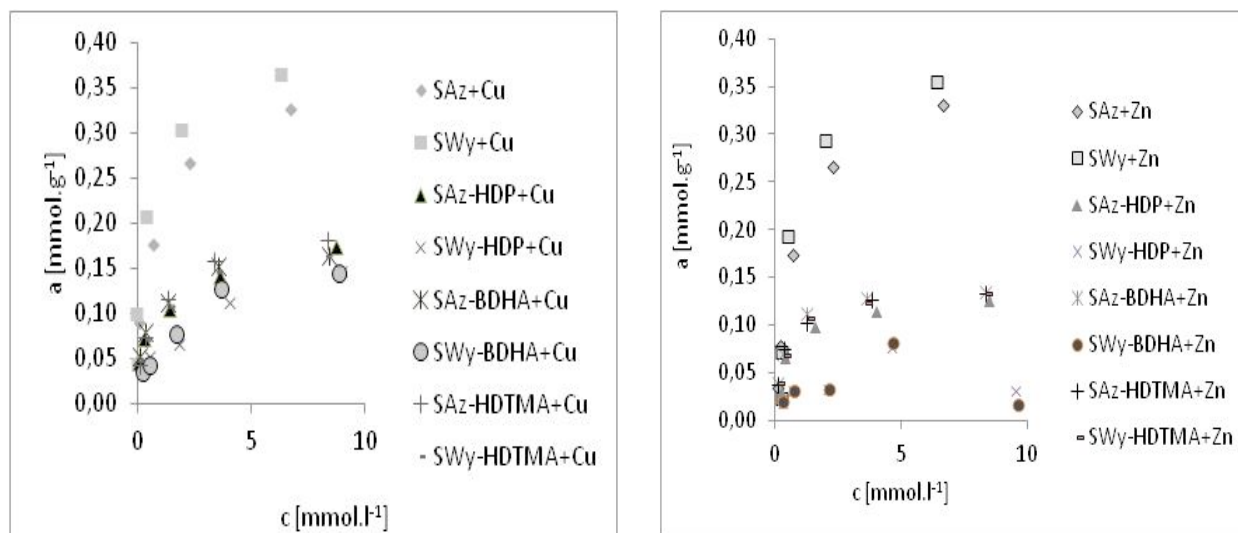
Z porovnání spekter modifikovaných a původních jílu je zřetelné, že po modifikaci se ve spektru objevily další pásy, které odpovídají organickému kationtu. Přítomnost benzenového kruhu se projevila silnými absorpčními pásy nad 3000 cm^{-1} charakteristických pro valenční C-H vibrace a v oblasti mezi $1500\text{--}1440 \text{ cm}^{-1}$ se objevily dublety vzniklé skeletální vibrací jádra. V oblasti těsně pod 3000 cm^{-1} se projevily vibrace dlouhých alkylových řetězců.

Z RTG záznamů bylo zjišťováno, zda se kationty nasorbovaly pouze na vnější plochy nebo se dostaly i do mezivrstev. Měření na difraktometru prokázala u upravených jílu oproti původním (SAz-1= $14,67\text{Å}$, SWy-2= $13,60\text{Å}$) zvýšení mezivrstevné vzdálenosti (d_{001}), z čehož se dá usoudit, že se rozměrné organické kationty dostaly ve všech případech i do mezivrstev. První pík byl u HDTMA-SWy ($16,81\text{Å}$ a $24,35\text{Å}$), HDP-SAz ($16,87\text{Å}$ a $22,00\text{Å}$), BDHA-SAz ($17,83\text{Å}$ a $24,35\text{Å}$) rozdvojený v důsledku vzniku smíšené struktury dvou v různém stupni interkalovaných domén. Pro odstranění tohoto jevu by bylo potřeba postup opakovat nebo použít silnější koncentrace, což by se projevilo píkem s vyšší hodnotou d_{001} . Hodnoty bazální difrakce pro interkaláty BDHA-SWy, HDP-SWy a HDTMA-SAz byly $17,86\text{Å}$, $17,20\text{Å}$ a $16,54\text{Å}$.

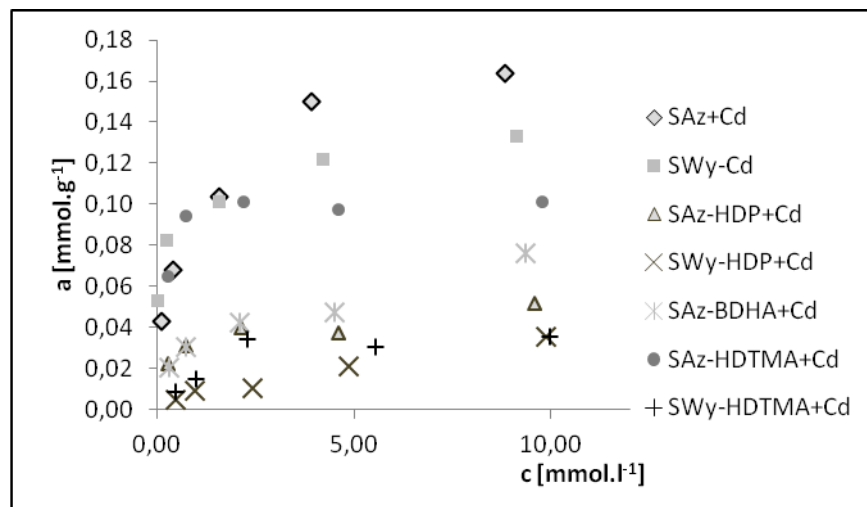


Obrázek 1. - Adsorpční izotermy alkyalmoniových kationtů na montmorillonitech.

Z porovnávání naadsorbovaných množství na původní a modifikované jíly (Obrázek 2., 3., 4.) vychází, že původní jíly jsou lepšími sorbenty, protože zřejmě došlo k tomu, že rozměrný organický kation zaplnil výměnná centra a kov se nebyl schopen navázat do výměnných center. Dalším důvodem by mohlo být, že na montmorillonit se při modifikaci navázal kladný hydrofilní konec alkylamoniového řetězce a hydrofobní konec odpuzuje kovové kationty. Kationtové výměnné kapacity modifikovaných jílu v porovnání s neupravenými klesly o 95 %, avšak maximální naadsorbovaná množství byla snížena asi jen o 50 %. Mírně vyšší kationtové výměnné kapacity (asi o 1%) mají interkaláty z SWy-MMT, protože má nižší záporný náboj a nedokázal zachytit a vytvořit tolik vazeb jako SAz-MMT.



Obrázek 2. a 3. – Srovnání sorpčních schopností použitých adsorbentů.



Obrázek 4.- Adsorpční izotermy sorpce Cd na použité adsorbenty.

Závěr

Cílem této práce bylo provést sorpci mědi, zinku a kadmia na montmorillonit a montmorillonit modifikovaný povrchově aktivními látkami. Zvýšení mezivrstevné vzdálenosti prokázalo interkalaci studovaných organických kationtů do mezivrstev, avšak ani interkalace nepřispěla ke zvýšení sorpční schopnosti montmorillonitů.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu sgs18/PrF/201 specifického VŠ výzkumu, OU Ostrava a projektu Institutu environmentálních technologií CZ.1.05/2.1.00/03.0100, OU Ostrava.

Literatura

- [1.] ČÍČEL, B., et al. *Mineralógi a kryštalochémia ílov*. 1. vyd. Bratislava: Veda, 1981.
- [2.] MARŠÁLEK, R., et al. *Comparative study of CTAB adsorption on bituminous coal and clay mineral*. Chem. Pap. 2011, roč. 65 č. 1, s. 77–84.
- [3.] LIU, Y., et al. *Heavy Metal Removal from Water by Adsorption Using Pillared Montmorillonite*. Acta Geologica Sinica 2006, č. 80, s. 219–225

Abstract

In this work, the clay minerals montmorillonites (types SAz-1 and SWy-2) and their modifications were used as adsorbents for removal of metals Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution. Prepared organoclays were created by the interaction of hexadecylpyridinium, hexadecyltrimethylammonium and benzyltrimethylhexadecylammonium cations (concentration $7,5 \text{ mmol.l}^{-1}$) with the montmorillonites. They were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The infrared spectroscopy showed the presence of salts in the minerals and the X-ray diffraction demonstrated the intercalation of alkylammonium cations to interlayer. Sorption experiments were carried out in the aqueous solution of metals and an adsorbed amount was detected by means of atomic absorption spectroscopy. Montmorillonite SWy-2 had a higher sorption capacity than SAz-1. Modification didn't contribute to increased uptake amount of both ions due to occupation of the active centres with the organic cations.