

MOŽNOSTI PŘÍPRAVY MATERIÁLŮ NA BÁZI JÍL-HUMINOVÁ LÁTKA

MARTIN MUCHA^a, JIŘÍ PAVLOVSKÝ^a,
LENKA HERECOVÁ^b, DALIBOR MÍČEK^b
a HANA VĚŽNÍKOVÁ^c

^a Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Studentská 1767, 708 33 Ostrava-Poruba, ^b Katedra požární ochrany a ochrany obyvatelstva, ^c Katedra bezpečnostního managementu, Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 13/630, 700 30 Ostrava-Výškovice martin.mucha@vsb.cz

Došlo 24.1.11, přepracováno 7.11.11, přijato 15.12.11.

Klíčová slova: huminová kyselina, huminová látka, jílový minerál, montmorillonit, interkalace, sorpce, RTG prášková difrakce, IČ spektroskopie

Úvod

Jílové minerály (nejčastěji skupiny montmorillonit-beidellit) jsou často užívány jako sorbenty pro čištění odpadních plynů, vod a kalů a také k likvidaci radioaktivních odpadů¹. K sorpčním účelům jsou užívány jak přírodní, tak modifikované formy jílu. Modifikované formy se vyznačují lepšími vlastnostmi, např. vyšší sorpční kapacitou. Modifikace může spočívat v převedení jílu na monoiontovou formu nebo v interkalaci velkých anorganických (např. Kegginův kation²) nebo organických (různé alkylationiové soli^{3,4}) molekul, kdy dochází ke značnému rozšíření mezivrstev a nárůstu specifického povrchu. Modifikaci jílových minerálů lze provést také huminovými látkami (HL), které tvoří základní složku půdy. HL vznikají chemickým a biologickým rozkladem živé hmoty. Podle rozpustnosti v kyselinách a zásadách se dělí na fulvové kyseliny (FK, rozpustné v kyselinách i zásadách), huminové kyseliny (HK, rozpustné jen v zásadách) a nerozpustné huminy⁵. HL jsou strukturně velmi složité, obsahují aromatické a alifatické řetězce, včetně různých funkčních skupin (karboxylová, fenolická a alkoholová atd.)⁶.

Bylo zjištěno, že HL mají, při hodnotě pH vyšší než 4, velkou afinitu k iontům kovů⁷ včetně Pb²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ a dalších⁸. Možnost využití HL k zachytávání těchto polutantů však naráží na problém jejich rozpustnosti při vyšších hodnotách pH. Z tohoto důvodu je zkoumána interakce mezi HL a jílovými minerály. Dojde-li k uchycení HL na jíly, mohou pak následně plnit svou funkci jako sorbenty iontů těžkých kovů, a zároveň je interkalát jílu-HL poté nerozpustný v širokém rozsahu hodnot pH (cit.⁷). HL tak nacházejí využití např. v oblasti ochrany přírody, ale též v medicíně a v zemědělství⁵. Na sorpci HL na jílu(y) má vliv velké množství faktorů (hodnota pH, iontová síla a typ

kationu v roztoku). Byl zjištěn nárůst adsorpce HL s klesající hodnotou pH a s rostoucí hodnotou iontové síly. Velký vliv na adsorpci HL má přítomnost multivalentních kationtů v roztoku, např. Ca²⁺ a Al³⁺ (cit.⁹). Vápenaté ionty jsou schopné vytvářet můstky mezi povrchem jílu a aniontovými funkčními skupinami HL (cit.¹⁰).

Tato práce se zabývá možnostmi interakce HL s pěti druhy jílových minerálů pomocí dvou postupů sycení s ohledem na co nejvyšší zachycené množství HK, event. FK, navázaných na jíly, a co nejpevnější vazbu HL na jílové minerály. Dále je diskutován mechanismus sorpce.

Experimentální část

Vzorková základna

Sycení HL (Serva) probíhalo na pěti druzích jílových materiálů. Označení SWy-2 je pro sodnou formu MMT (SWy-2 Crook County, Wyoming, USA, složení: 60,4 hm.% SiO₂, 18,10 hm.% Al₂O₃, 3,90 hm.% Fe₂O₃, 0,28 hm.% CaO, 1,47 hm.% Na₂O, 0,24 hm.% K₂O, 2,02 hm.% MgO; kationtová výměnná kapacita (CEC) 1,21 meq/g, hodnota bazální difrakce (*d*₀₀₁) 1,21 nm, specifický povrch (*S*) 27,4 m² g⁻¹, vlhkost (110 °C) 13,35 %, označení SAZ-1 nese vápenatá forma MMT (SAZ-1, Arizona, USA, složení: 56,75 hm.% SiO₂, 14,54 hm.% Al₂O₃, 1,48 hm.% Fe₂O₃, 1,37 hm.% CaO, 0,16 hm.% Na₂O, 0,14 hm.% K₂O, 4,96 hm.% MgO; CEC: 1,23 meq/g, *d*₀₀₁: 1,51 nm, *S*: 24,3 m² g⁻¹, vlhkost (110 °C) 8,32 %). Vermikulit Letovice je illitická forma jílu s vyšším obsahem Mg²⁺ (ČR), označená jako Ver (složení: 38,1 hm.% SiO₂, 10,51 hm.% Al₂O₃, 7,49 hm.% Fe₂O₃, 0,10 hm.% CaO, <0,67 hm.% Na₂O, 0,05 hm.% K₂O, 33,93 hm.% MgO; CEC: 1,44 meq/g, *d*₀₀₁: 1,41 nm, *S*: 15,1 m² g⁻¹, vlhkost (110 °C) 8,73 %). Označení Ben nese slévárenský jíl typu Bentonit 75 (neaktivovaný), přírodní materiál s minimálně 70% obsahem MMT (složení: 44,15 hm.% SiO₂, 10,37 hm.% Al₂O₃, 11,31 hm.% Fe₂O₃, 5,34 hm.% CaO, <0,24 hm.% Na₂O, 0,92 hm.% K₂O, 2,87 hm.% MgO; CEC: 2,54 meq/g, *d*₀₀₁: 1,47 nm, *S*: 71,9 m² g⁻¹, vlhkost (110 °C) 21,45 %), a slévárenský jíl Sabenil typu C 30 je natrifikovaný přírodní bentonit s vyšším obsahem lesklého uhlíku (1,5 %), označený jako Sab (složení: 42,63 hm.% SiO₂, 9,80 hm.% Al₂O₃, 12,66 hm.% Fe₂O₃, 6,81 hm.% CaO, <0,25 hm.% Na₂O, 0,89 hm.% K₂O, 2,28 hm.% MgO; CEC: 2,81 meq/g, *d*₀₀₁: 1,37 nm, *S*: 87,6 m² g⁻¹, vlhkost (110 °C) 19,42 %), oba firma Keramost, a.s.¹¹, ČR. Všechny jíly měly frakci <5 μm a byly vysušeny při teplotě 40 °C.

Jako HL k jednotlivým experimentům byl použit vzorek obchodního názvu Serva. Jednalo se o sodnou sůl dodanou firmou Serva, molekulové hmotnosti 600–1000, připravenou z oxyhumolitu (lokality Bílina, Severočeské doly, a.s.¹²). K následným experimentům byla použita tato sodná sůl bez jakýchkoliv dalších úprav, jen vysušená při teplotě 40 °C. Byla provedena elementární analýza a byl stanoven obsah kyselých skupin ve vzorku dle studie¹³. Složení HL: 40,90 hm.% C, 4,23 hm.% H, 0,48 hm.% N,

0,59 hm.% S, 28,12 hm.% O. Celkový obsah kyselých skupin činí 11,28 mmol g⁻¹, z toho obsah karboxylových skupin představuje 4,01 mmol g⁻¹ a obsah fenolických -OH skupin 7,27 mmol g⁻¹.

Dále byly používány CaCl₂ · 2 H₂O, NaCl a HCl (ředění 1:1), vše v čistotě p.a. (firma Merci Ostrava, s.r.o.) a demineralizovaná voda.

Použité analytické metody

IR spektra všech materiálů byla měřena technikou KBr tablet, chemické složení jílu bylo stanoveno metodou XRFS. Pro určení bazálních difrakčních linií d_{001} u jílu a jejich interkalátů byla použita RTG prášková difrakce. Specifický povrch jílu byl stanoven metodou nízkoteplotní adsorpce N₂. Pro stanovení koncentrací sytících i promývacích roztoků byl použit dvoupaprskový UV-VIS spektrofotometr. Demineralizovaná voda byla připravována reverzní osmózou. Prvková analýza HL Serva byla stanovena na Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR v laboratoři Chemické analýzy na Oddělení geochemie. U jílu byla stanovena hodnota CEC dle Madejové¹⁴ a hodnota měrného povrchu metodou BET¹⁵.

Postupy sycení a stanovení sorbovaného množství HL

Všechny experimenty se vzorky vysušenými při 40 °C byly provedeny za laboratorní teploty. Byly ustanoveny dva různé postupy sycení, označené jako *A* a *B*. Tyto postupy byly provedeny pro dvě hodnoty pH (3 a 6). HL mohou vytvářet především anionty (karboxyláty a fenoláty). Ionty Ca²⁺ mohou zprostředkovat navázání molekuly HL na záporně nabitý povrch jílu^{9,16}. Postupy byly ustanoveny tak, aby bylo možno zjistit, zda je výhodnější použít vápenatý humát (Ca-HL), nebo stačí mít vápenatými ionty nasycený povrch jílu. K přípravě Ca-HL byla použita sodná sůl HL (Serva) (Na-HL), která byla sycena roztokem CaCl₂ · 2 H₂O vysušeném při 110 °C koncentrace 100 mg l⁻¹.

Postup A

Příprava Ca-HL z Na-HL o koncentraci 100 mg l⁻¹, následné sycení jílu tímto roztokem (200 ml roztoku Ca-HL) na navážku 3 g jílu, úprava pH pomocí HCl (ředění 1:1), třepání směsi 20 hodin a odstředění. Sycení probíhala celkem třikrát. Po sycení následovalo promývání těmito roztoky (200 ml): CaCl₂ (0,1 mol l⁻¹), poté NaCl (0,1 mol l⁻¹) a následně demineralizovanou vodou (vždy 20 hodin třepání, odstředění).

Postup B

Naváženo po 3 g jílu, příprava CaCl₂ (koncentrace 0,1 mol l⁻¹), rozpipetování tohoto roztoku k jílu (200 ml), třepání 20 hodin, odstředění, poté pipetace 200 ml Na-HL o koncentraci 100 mg l⁻¹, třepání 20 hodin, odstředění. Celý proces sycení byl proveden třikrát. Následovalo promytí shodnými roztoky jako v případě postupu A. Všechny interkaláty (postup A a B) byly vysušeny při teplotě 40 °C.

Celkové nasorbované množství (filtráty ze všech sycení a promytí) bylo stanovováno UV/VIS spektroskopii, metodou kalibrační křivky při vlnové délce 400 nm, zvláště pro Na-HL (postup B) a Ca-HL (postup A).

Výsledky a diskuse

Nejvyšší množství HL bylo zachyceno na jílu SWy-2, postup A, pH 3 (17,33 mg g⁻¹ jílu). Při použití postupu B se na tomto jílu nezachytily žádné HL. To může být způsobeno vyšší afinitou jílu k Na⁺ než k Ca²⁺ a přítomností H⁺ iontů v roztoku. Při použití jílu SAz-1 bylo zachyceno nejvyšší množství HL při použití postupu A, pH 6 (15,35 mg g⁻¹). Tento jíl zachytil HL i při použití postupu B, při pH 3 to bylo 4,66 mg g⁻¹ a při pH 6 pak 3,01 mg g⁻¹ jílu. V interkalátech typu HL-Sab a HL-Ben, s výjimkou interkalátů připravených postupem A, pH 6 (10,14 mg g⁻¹ pro Ben a 10,19 mg g⁻¹ pro Sab), nezůstaly žádné HL zachyceny. Tento fakt může být způsoben i znečištěním jílu (jedná se o přírodní neupravované materiály). Velmi dobré sorpční schopnosti HL má vermikulit a to při použití kteréhokoliv z uváděných postupů (15,31 mg g⁻¹ pro postup A, pH 3, 14,36 mg g⁻¹ pro A, pH 6, 14,46 mg g⁻¹ pro B, pH 3 a 8,83 mg g⁻¹ pro B, pH 6), což lze vysvětlit vyšším obsahem bivalentních iontů v mezivrstvi (Mg²⁺, Ca²⁺) a jiným uspořádáním silikátových vrstev než je tomu u MMT (SWy-2 a SAz-1). Promytí interkalátů demineralizovanou vodou má významný vliv na sorpci HL na jíly, protože je porušena iontová síla a jsou vymývány HL, které nejsou dobře zachyceny na jílech. Uvedené Ca²⁺ ionty mohou mít poslední pozitivní vliv na sorpci HL na jíly, především u jílu typu SWy-2.

K dalšímu popisu materiálů z pohledu sorpce HL byla použita metoda RTG práškové difrakce. K nejvyššímu nárůstu hodnoty d_{001} došlo u interkalátu na bázi SWy-2, postup A, pH 6 (o 0,27 nm). Obecně bylo zjištěno, že při přípravě interkalátů na jíl typu SWy-2, a to kterýmkoliv postupem při obou hodnotách pH, byl indikován nárůst hodnoty bazální difrakce: 0,27 nm (A, pH 6), 0,18 nm (A, pH 3), 0,22 nm (B, pH 6) a 0,13 nm (B, pH 3). Z UV-VIS analýz vyplývá, že na tomto jílu nezůstaly, při použití postupu B, po promytí navázány žádné HL, přesto došlo k nárůstu hodnoty d_{001} . To je možné vysvětlit např. náhradou malého množství Na⁺ iontů (poloměr 0,097 nm) v mezivrstvi Ca²⁺ ionty (poloměr 0,198 nm) během sycení jílu roztokem CaCl₂. Ke vniknutí vody, kdy se vytvoří jedna monovrstva, nemůže dojít z důvodu rozměru molekuly H₂O (poloměr 0,15 nm). K mírnému nárůstu hodnoty bazální difrakce došlo také u vermikulitu (do 0,05 nm, postup A pH 6) a sabenilu (do 0,1 nm, postup A, obě pH). U sabenilu, který u většiny postupů nenavázal pevně žádné HL, může být nárůst způsoben, podobně jako u SWy-2, Ca²⁺ ionty, příp. zde již i molekulami vody, které se dostaly do mezivrstvi.

Pro všechny interkaláty na bázi SWy-2, připravené oběma postupy při obou hodnotách pH, dochází k nárůstu mezivrstevné vzdálenosti od 0,13 do 0,27 nm, což je způsobeno úbytkem obsahu mezivrstevné vody (výsledky IČ

spektroskopie) a současným nárůstem obsahu Ca^{2+} iontů v mezivrstvi, kdy tyto ionty mohou zprostředkovávat vazebné můstky s HL. U interkalátů na bázi SAz-1, také připravených oběma postupy pro obě pH, nebyl ovšem pozorován žádný nárůst hodnoty bazální difrakce. I u těchto interkalátů bylo stanoveno snížení obsahu vody v mezivrstvi. Nasorbované HL jsou vázány jen na povrchu jílu pomocí Ca^{2+} můstků. Pro interkaláty HL-Ver pro oba postupy přípravy a obě pH hodnoty byl zjištěn velmi mírný nárůst hodnoty bazální difrakce, který může souviset s výměnou mezivrstevních Mg^{2+} (poloměr 0,066 nm) iontů za Ca^{2+} kationty. Interkaláty na bázi HL-Ben mají obdobné chování jako již zmíněné interkaláty na bázi SAz-1. Materiály HL-Sab a HL-Ben se liší od ostatních interkalátů vyšším obsahem Fe^{3+} . Nahrazování těchto Fe^{3+} iontů (poloměr 0,064 nm) Ca^{2+} kationty může vést k mírnému nárůstu hodnoty d_{001} .

HL by tedy mohly případně pronikat okrajovými skupinami do mezivrstvi jílu, ale jen přes Ca^{2+} kation. Takto navázaná molekula HL je pak dostatečně pevně zachycena na jílech, a zároveň jsou k dispozici volné reaktivní skupiny HK, příp. FK.

O sorpci HL na jíly lze usuzovat také ze změn IČ spekter. Srovnáním IČ spekter interkalátů HL-jíl pro postup přípravy A i B se všemi původními jíly vyplývají změny vibrační týkající se spojené vazby Al-O a Si-O (křemen) a velmi nepatrné rozšíření pásů při vlnočtech 465, 525, 621, 1004, 1049, 1120 a 1165 cm^{-1} . To upozorňuje na sorpci HL. Zjevné je to především u interkalátů na bázi SWy-2 a Vermikulitu, kde dochází k sorpci HL přes Ca^{2+} kationty, jak bylo již zmíněno. Výrazné snížení intenzity pásů je hlavně v oblasti skupin -OH při vlnočtu 3200 až 3600 cm^{-1} a pásu volné vody při 1648 cm^{-1} , což souvisí s uvolněním vody při sycení (především interkaláty na bázi SWy-2). Vermikulit váže HL jen povrchově, uplatňuje se nejspíše iontovýměna.

Závěr

Byl zkoumán proces interakce mezi HL, jílovými minerály a jíly. Bylo zjištěno, že k pevnému zachycení HL dochází při použití původních jílových minerálů (standardů) SWy-2, SAz-1 a vermikulitu. Při použití přírodních jílových materiálů (Bentonit a Sabenil) nedošlo kromě postupu A při pH 6, k zachycení HL. Z IČ spekter byly zjištěny změny u Si-O-Al, Si-O vibrační, což ukazuje na proces sorpce HL. Dále byla sledována změna -OH vibrační u interkalátů na bázi SAz-1, bentonitu a vermikulitu. Vermikulit váže HL pravděpodobně jen povrchově, uplatňuje se iontovýměna.

Z RTG difrakce plyne, že rozšíření mezivrstvi pomocí HL probíhá u interkalátů na bázi SWy-2 a u sabenilu přes Ca^{2+} kation. Na ostatních jílech jsou HL vázány povrchově.

Pro případné praktické využití sorbovaných materiálů pomocí HL mají význam hlavně přírodní jílové materiály (Sab a Ben). Z tohoto důvodu se bude další výzkum ubírat směrem k nalezení postupu sycení, při němž by se na bentonitu a sabenilu pevně zachytilo co nejvyšší množství HL.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky, která institucionálně podpořila POST-DOC projekt GA ČR č. 104/08/P274 a projektu RMTVC (projekt CZ.1.05/2.1.00/01.0040).

LITERATURA

1. Weiss Z., Kužvart M.: *Jílové minerály jejich nanostruktura a využití*. Karolinum, Praha 2005.
2. Pavlovský J., Herecová L., Míček D., Věžníková H., Mucha M., Študentová S., Doležalová Weissmannová H.: *Spektrum* 9, 68 (2009).
3. Pospíšil M., Čapková P., Weiss Z., Maláč Z., Šimoník J.: *J. Colloid Interface Sci.* 245, 126 (2002).
4. Jaynes N. F., Boyd S. A.: *Clays Clay Miner.* 35, 428 (1991).
5. Skokanová M., Dercová K.: *Chem. Listy* 102, 262 (2008).
6. <http://www.fch.vutbr.cz/home/kucerik/frame1.htm>, staženo 2. ledna 2011.
7. Salman M., El-Eswed B., Khalili F.: *Appl. Clay Sci.* 38, 51 (2007).
8. Kerndorff H., Schnitzer M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1701 (1980).
9. Arnarson T. S., Keil R. G.: *Mar. Chem.* 71, 209 (2000).
10. Theng B. K. G.: *Clays Clay Miner.* 30, 1 (1982).
11. <http://www.keramost.cz/>, staženo 2. ledna 2011.
12. <http://www.sdas.cz/>, staženo 2. ledna 2011.
13. Ying L., Qinyan Y., Baoyu G., Qian L., Chunling L.: *Colloids Surf., B* 65, 25 (2008).
14. Madejová J., Arvaiová B., Komadel P.: *Spectrochim. Acta, Part A* 55, 2467 (1999).
15. Brunauer S., Emmet, P. H., Teller, E. J.: *Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
16. Feng X., Simpson A. J., Simpson M. J.: *Org. Geochem.* 36, 1553 (2005).

M. Mucha^a, J. Pavlovský^a, L. Herecová^b, D. Míček^b, and H. Věžníková^c (^a Department of Analytical Chemistry and Materials Testing, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, ^b Department of Fire Protection and Civil Protection, ^c Department of Safety Management, Faculty of Safety Engineering, VŠB-Technical University, Ostrava): **Possibilities of Preparation of Materials Based on Clay – Humic Acids**

This paper deals with sorption of humic acids (HA) in the form of Na- or Ca- salt on the clay minerals (SWy-2, SAz-1 and vermiculite) and on the 2 foundry clays (trade names Sabenil C30, partially natrified montmorillonitic (MMT) bentonite and Bentonit 75, Ca form MMT bentonite). The clay based materials were prepared by saturation of clays by HA solution and then by washing steps. The amount of HA in the solutions after sorption was determined by UV-VIS spectroscopy. The stable deposition of HA was observed only on clay minerals (for example max. 17.33 mg of HA/g of SWy-2 clay or 15.31 mg of HA/g of vermiculite). Potential partial intercalation via Ca^{2+} ions was observed on the SWy-2 clay (increase of basal diffraction).