

---

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

---

### SORPCE PAR NAFTALENU NA ORGANICKY MODIFIKOVANÝ VERMIKULIT

DANIELA PLACHÁ, GRAŽYNA SIMHA  
MARTYNKOVÁ a JANA KUKUTSCHOVÁ

*Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba  
daniela.placha@vsb.cz*

Došlo 23.7.09, přepracováno 21.5.10, přijato 27.5.10.

---

Klíčová slova: organický modifikovaný vermikulit, sorpce, naftalen

---

#### Úvod

Jílové minerály jsou ve své přírodní i modifikované formě považovány za materiály 21. století vzhledem k běžnému výskytu, nízké ceně a environmentální nezávadnosti<sup>1</sup>. Patří k nejvíce rozšířeným minerálům vyskytujícím se v zemské kůře a tvoří významnou část půdního horizontu<sup>2</sup>. Vzhledem ke svým vlastnostem, např. inertnosti, stabilitě, reaktivitě, katalytické aktivitě a rheologickým vlastnostem v disperzních roztocích mají velký technologický význam, a zároveň jsou důležitým materiálem v oblasti základního i aplikovaného výzkumu<sup>3</sup>.

Významnými zástupci jílových minerálů jsou planární fylosilikáty, pro které je charakteristická porézní vrstevnatá struktura. Struktury jsou vybudovány z koordinačních polyedrů, které jsou popsány v řadě publikací<sup>1,2,4,5</sup>. Podle typu silikátových vrstev, obsahu mezivrsteví a náboje na vrstvě jsou fylosilikáty rozděleny do skupin, kde vermikulity tvoří samostatnou skupinu. Vrstvy vermikulitu jsou složeny ze dvou tetraedrických a jedné oktaedrické sítě (2:1), mezivrstevní prostor je vyplněn různými anorganickými kationty<sup>2,4,5</sup>.

Vzhledem k schopnosti adsorbovat a imobilizovat cizorodé látky jsou některé fylosilikáty typu 2:1 používány v oblasti ochrany životního prostředí jako nosiče pesticidů, pro těsnění skládek odpadů, stabilizaci kalů, pro likvidaci radioaktivních odpadů apod.<sup>6,7</sup>. V přírodní formě jsou hydrofilní a nemají dobré sorpční schopnosti pro sorpci nepolárních organických látek. Modifikací, při které je do jejich mezivrstevního prostoru zabudována organická látka, vzniká anorganicko-organický komplex, který sorpci nepolárních organických látek umožňuje. Organicky modifi-

kované jílové minerály lze použít pro sorpci ropných látek a olejů, mono a polycyklických aromatických uhlovodíků a jejich nitroderivátů, fenolů a chlorovaných fenolů z kontaminovaných vod apod.<sup>6–21</sup>. V těchto aplikacích byly nejvíce popsány smektity, např. montmorillonit, nontronit, saponit, hektorit a beidellit, a dále jílová hornina bentonit, vzhledem k převládajícímu obsahu smektitů, zejména montmorillonitu<sup>2,6–23</sup>.

#### Organicky modifikované jíly

Organofilní jílové minerály jsou v současné době využívány např. pro přípravu kompozitních polymerních materiálů, rheologických činidel, barevných pigmentů, kosmetických přípravků, žáruvzdorných povlaků, thixotropních kapalin a sorpčních materiálů pro sorpci organických polutantů z ovzduší, vod i půd<sup>20–23</sup>. Modifikace vrstevnatého jílového minerálu organickými látkami může být provedena různými způsoby, např. iontovou výměnou anorganických kationtů obsažených v mezivrstvi za organické kationty – surfaktanty, např. kvartérní amoniové, fosfoniové nebo pyridinové soli s různě dlouhými alkylovými řetězci<sup>2,9,10</sup>. Z hydrofilního jílového minerálu vzniká hydrofobní – organofilní materiál schopný interakcí s neutrálními organickými látkami<sup>8</sup>.

Organicky modifikované jílové minerály vykazují relativně velkou chemickou a mechanickou stabilitu, jejich nezanedbatelnou výhodou je, že to jsou ekologicky nezávadné materiály a jsou připraveny z běžně dostupných surovin. Jako sorpční materiály mohou být alternativním materiálem k aktivnímu uhlí a jiným sorbentům, případně mohou být použity ve směsi s aktivním uhlím, a tím mohou vylepšit sorpční parametry aktivního uhlí a jeho životnost<sup>22</sup>. V environmentálních technologiích mohou být využívány při ochraně před znečištěním, nebo při remediačních technologiích, např. při čištění odpadních vod a plynů, podzemních vod, jako součást jílových bariér v odkalovacích nádržích, ve skládkách nebezpečných odpadů, při skladování motorových paliv a pro solidifikaci a stabilizaci odpadů<sup>6</sup>.

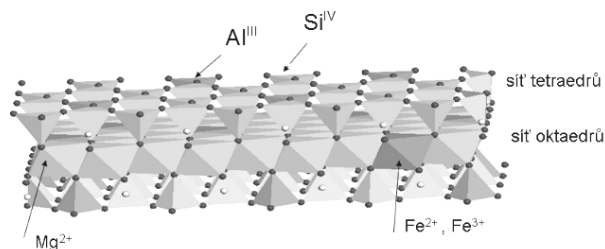
Sorpční kapacita a sorpční mechanismus organicky modifikovaného jílového minerálu, mimo jiné, závisí na typu použitého organického kationtu<sup>9,10</sup>. Organické kationty s krátkými uhlovodíkovými řetězci (např. tetramethylamoniový nebo trimethylbenzylamoniový kation) tvoří adsorpční organofilní jílový minerál s vysokou adsorpční schopností a kompetitivní adsorpcí, kde adsorpce hydrofobních organických látek z vodného roztoku odpovídá průběhu Langmuirovy nebo Freundlichovy isotermy<sup>24–26</sup>. Tyto organické kationty jsou v mezivrstevním prostoru modifikovaného jílového minerálu vzájemně izolovány a jsou obklopeny siloxanovým povrchem (SiO<sub>2</sub>) bez nábo-

je, který je ve své podstatě hydrofóbní a tvoří primární adsorpční místa pro neutrální organické látky<sup>8</sup>.

Organické kationty obsahující 1–2 dlouhé uhlovodíkové řetězce (např. hexadecyltrimethylamoniový nebo hexadecylpyridiniový kation) tvoří organofilní jílový minerál, v jehož případě sorpce organických látek probíhá na rozdělovacím principu, sorpce hydrofobních organických látek z vodného prostředí je nekompetitivní a odpovídá průběhu lineární isothermy v širokém koncentračním rozmezí<sup>9,10,27,28</sup>. Tyto organické kationty vyplní mezivrstevný prostor a tvoří v anorganické struktuře lipofilní prostředí pro nepolární organické látky. Modifikované jílové minerály obsahující krátké uhlovodíkové řetězce jsou dobrými sorbenty pro látky s nižší hodnotou rozdělovacího koeficientu  $K_{OW}$ , s dlouhými uhlovodíkovými řetězci jsou dobrými sorbenty pro látky s vyšší hodnotou  $K_{OW}$ <sup>10,27</sup>.

Pro charakterizaci organofilních jílových minerálů se mimo jiné používá prášková RTG difrakční analýza (XRD), při které se zjišťují změny hodnot bazální mezivrstevné vzdálenosti  $d_{001}$  (cit.<sup>2,27,29–31</sup>). Hodnoty  $d_{001}$  se mění v závislosti na typu a velikosti kationtu obsaženého v mezivrstvi<sup>2</sup>. Organické kationty obecně hodnotu  $d_{001}$  zvyšují. Uspořádání organických řetězců v mezivrstvi může být: paralelně s bazální plochou vrstev nebo tvoří tzv. parafinový typ, kdy jsou uloženy pod určitým úhlem vzhledem k bazální ploše. Navíc mohou v obou případech tvořit monovrstvy nebo dvojevrstvy<sup>29</sup>. Při výměně anorganických kationtů za organické dochází k jednoduché iontové výměně, avšak v případě smektitů je známo, že na výměněné organické kationty se mohou vázat pomocí van der Waalsových sil další organické kationty, takže celková koncentrace organické látky je vyšší než je hodnota kationtové výměnné kapacity (CEC) daného smektitu.

Cílem naší práce byla modifikace vermikulitu hexadecyltrimethylamoniovými (HDTMA) a hexadecylpyridiniovými (HDP) kationty za účelem přípravy sorbentu. Vermikulit se smektitům částečně podobá, není však v těchto aplikacích příliš využíván. Ve srovnání se smektity se vermikulit vyznačuje vyšším nábojem na vrstvách v rozmezí 0,60–0,90 e<sup>-</sup> a vyšší hodnotou CEC v rozmezí 130–210 cmol(+)/kg, v případě smektitů se tyto hodnoty pohybují v rozmezí 0,20–0,60 e<sup>-</sup> a 70–120 cmol(+)/kg (cit.<sup>2,5,8,32</sup>). Model silikátové vrstvy vermikulitu je znázorněn na obr. 1. Výměna kationtů v mezivrstvi vermikulitu



Obr. 1. Model silikátové vrstvy vermikulitu

proto probíhá v důsledku vyšších elektrostatických interakcí obtížněji a mobilita kationtů je nižší<sup>8</sup>. Vzhledem k tomu lze předpokládat, že v případě modifikace vermikulitu organickými látkami jsou interakce organických kationtů s negativním nábojem na vrstvách silnější než ve smektitech. Vzniklý sorpční materiál vykazuje podobné sorpční vlastnosti jako modifikované smektity, avšak stabilita anorganicko-organického komplexu je vyšší a rovněž manipulace s vermikulitem po styku s vodou je jednodušší vzhledem k jeho nižším bobtnajícím vlastnostem<sup>27,30</sup>.

Připravené organofilní vermikulity byly charakterizovány IČ spektrometrií, XRD analýzou, analýzou celkového organického uhlíku (TOC) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Materiál byl testován na sorpci par naftalenu v uzavřeném prostředí.

## Experimentální část

### Použitý materiál a metody

Pro přípravu modifikovaného jílového minerálu byl použit přírodní práškový Mg-vermikulit z české lokality Letovice, o velikosti frakce pod 40  $\mu\text{m}$ , který je popsán krystalochemickým vzorcem poloviční strukturální jednotky:  $(\text{Si}_{3,13}\text{Al}_{0,86}\text{Ti}_{0,02})(\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{0,45}\text{Al}_{0,1})\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg}_{0,19}\text{Ca}_{0,02}\text{K}_{0,01})$ .

Krystalochemický vzorec použité frakce byl odvozen na základě prvkové analýzy určené metodou fluorescenční spektrometrie. Hodnota CEC vermikulitu je 144 cmol(+)/kg, byla stanovena metodou atomové absorpční spektrometrie stanovením vyměněných  $\text{Cd}^{2+}$  kationtů<sup>29</sup>. Přírodní Mg-vermikulit byl převeden na monoionní sodnou formu (Na VERM) několikanásobným protřepáním s vodným roztokem 1 M-NaCl. Pro modifikaci sodného vermikulitu byly použity hexadecyltrimethylamonium-bromid (HDTMA) Sigma Aldrich, analytická čistota  $\geq 98\%$  a monohydrát hexadecylpyridinium-chloridu (HDP) Sigma Aldrich, analytická čistota  $\geq 97\%$ . Pro testování sorpční účinnosti byl použit naftalen Sigma Aldrich, analytické čistoty  $\geq 99\%$ .

Pro charakterizaci modifikovaného vermikulitu (HDTMA VERM a HDP VERM) před a po interakci s naftalénem byly použity metody: 1) XRD analýza na přístroji INEL (uspořádání Debye-Scherrer, pozičně citlivý detektor PSD 120, podmínky: reflexní mód, Gemonochromátor  $\text{CuK}\alpha_1$  radiace), záznamy byly pořízeny za normálních laboratorních podmínek (expoziční podmínky 2000 s, 35 kV, 20 mA) v pevném držáku; 2) IČ spektrometrie na IČ spektrometru FTIR 2000 PERKIN ELMER; 3) analýza TOC na přístroji MULTI N/C 3100 Carl Zeiss Jena, pec HT 1300; 4) mikroskopické pozorování změn morfologie částic modifikovaného vermikulitu metodou SEM na přístroji Philips XL 30 Series s detektory sekundárních a odražených elektronů.

Experimentální data získaná z XRD a TOC analýzy byla použita pro molekulární model, který byl vytvořen v softwarovém prostředí Material Studio Accelrys. Byl

využit modul Forcite s univerzálním silovým polem a dynamikou s NPT výpočtovým souborem (konstantní počet atomů N, tlak P a teplota T). Silikátové vrstvy byly v modelu zachovány stacionární, organická část byla vystavena silovým polím, a tím byl umožněn pohyb v rámci navržené super-buňky (desetinásobná buňka  $a = 2,6765$  nm,  $b = 1,8546$  nm,  $a c = 1,195$  nm s nábojem na vrstvě  $-16e$ ). Porovnání experimentálních a výpočtových difrakčních dat bylo uskutečněno s modulem Reflex.

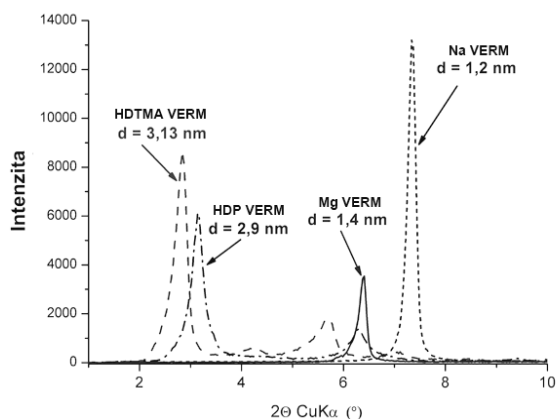
### Příprava organicky modifikovaných jílu

Pro přípravu organicky modifikovaného jílového minerálu byla použita monoionní forma vermikulitu obsahující v mezivrstvi převážně sodné kationty. Vermikulit sodný (10 g) byl mírně zahříván v odměrné baňce s vodnými roztoky HDTMA a HDP o koncentracích odpovídajících 50, 100 a 170 % výměně kationtů po dobu 2 h (cit.<sup>27,30</sup>). Účinnost sorpce par naftalenu byla sledována jednoduchým pokusem, při kterém byly modifikované vermikulity umístěny spolu s naftalenem do těsně uzavřené nádoby po dobu jednoho týdne. Po uplynutí této doby byly vzorky modifikovaných vermikulitů obsahující naftalen charakterizovány výše uvedenými metodami.

## Výsledky a diskuse

### Charakterizace organicky modifikovaných jílu

Při modifikaci vermikulitu bylo zjištěno, že na rozdíl od smektitů, které jsou schopny do mezivrstvi pojmout množství organických kationtů přesahujících hodnotu CEC, probíhá v případě vermikulitu kationtová výměna jen do určitého stupně<sup>27,30</sup>. Modifikace vermikulitu pomocí HDTMA a HDP kationtů byla provedena tak, aby



Obr. 2. XRD záznamy anorganických Na VERM a Mg VERM a organicky modifikovaných vermikulitů 100 % HDTMA a HDP VERM

v mezivrstvi vermikulitu proběhla kationtová výměna odpovídající cca 50, 100 a 170 %. Proces interkalace byl sledován XRD analýzou, viz obr. 2. Hodnoty první bazální difrakce  $d_{001}$  se zvyšovaly s rostoucím obsahem obou typů kationtů v mezivrstvi, přičemž v případě HDTMA symetrické a intenzivní píky bazálních difrakcí nasvědčovaly uspořádané struktuře vermikulitu s organickou modifikací a zvyšovaly se s rostoucím množstvím interkalovaného HDTMA. V případě HDP hodnocení profilů první bazální difrakce ukázalo, že interkalací kationtů do mezivrstvi vzniká neuspořádaná struktura, píky bazálních difrakcí nebyly úzké, ale rozšířené s asymetrií směrem k vyšším hodnotám<sup>27,30</sup>. O vzniklé neuspořádané struktuře vypovídá rovněž přítomnost dvou píků na záznamu XRD, odpovídajících hodnotám mezivrstevních vzdáleností  $d_{001} = 2,87$  a  $3,89$  nm (viz tab. I) a charakterizujících výskyt dvou různých domén s odlišným uspořádáním HDP řetězců v mezivrstvi krystalické struktury vermikulitu.

Vypočtené hodnoty mezivrstevních vzdáleností pomocí MS Reflex ( $d_{001}=3,1$  nm) souhlasí s hodnotami naměřenými pro 100% HDTMA vermikulit (tab. I). Interkalát představuje relativně souměrně uložené organické kationty v jílovém mezivrstvi vermikulitu.

### Tabulka I

Obsah celkového organického uhlíku (TOC), skutečné výměny kationtů (CEC) a hodnoty mezivrstevní vzdálenosti ( $d_{001}$ )

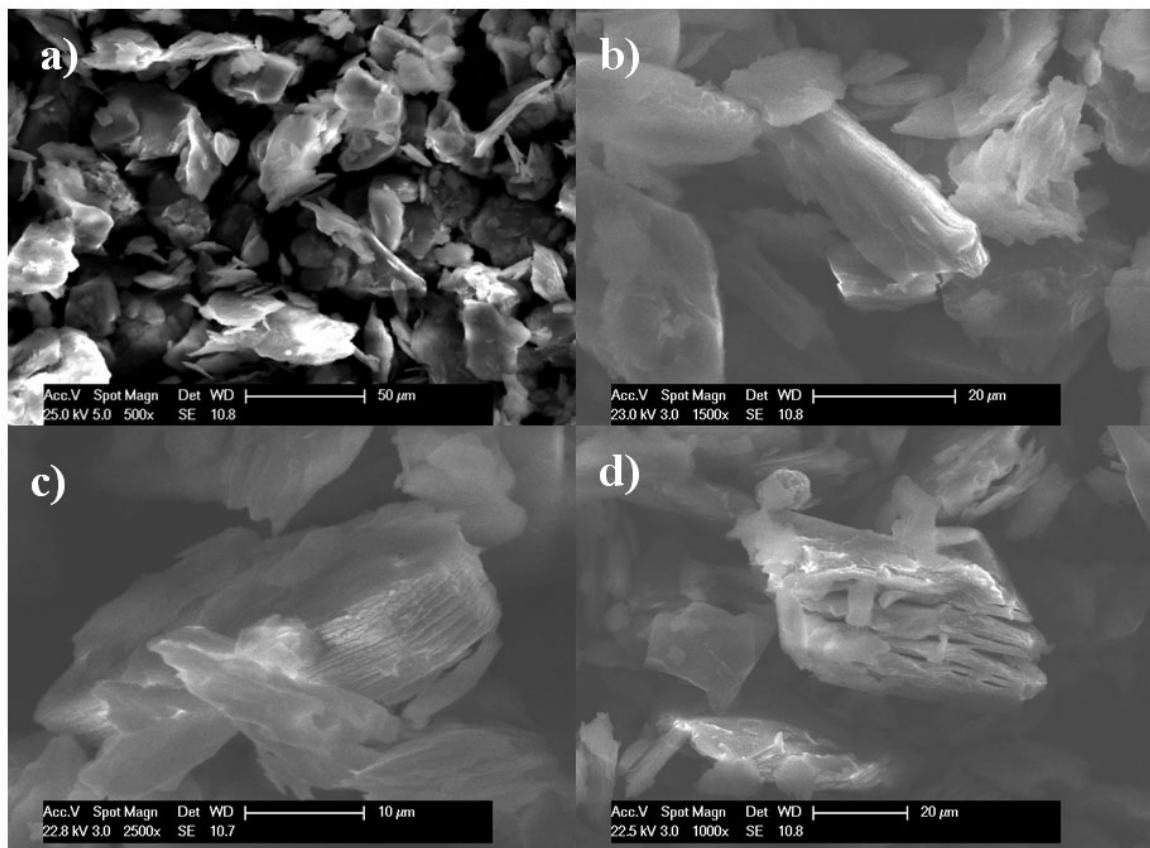
Vermikulit	Obsah TOC [mg g <sup>-1</sup> ]	CEC [%]	$d_{001}$ [nm]
Na VERM	0,4	0	1,2
50% HDTMA VERM	147	45	2,82
100% HDTMA VERM	289	88	3,13
170% HDTMA VERM	335	102	3,39
50% HDP VERM	190	55	3,11
100% HDP VERM	289	84	2,9
170% HDP VERM	290	84	2,87; 3,89

Z obsahu TOC vyplynulo, že výměna kationtů na rozdíl od smektitů je možná jen do určitého stupně. V případě požadované 50% kationtové výměny (za použití HDTMA i HDP) dosahuje skutečná výměna cca 50 %. V případě předpokládané 100 a 170% výměny došlo k výměně 88 % a 100 % kationtů v mezivrstvi v případě HDTMA a 84 % kationtů v případě HDP (viz tab. I). S rostoucím množstvím organických kationtů došlo k nasycení mezivrstevního prostoru a za podmínek použitých pro přípravu modifikovaného vermikulitu již k další výměně kationtů nedocházelo, ani se nezvyšoval jejich obsah v mezivrstvi. V případě HDP kationtů je množství interkalovaných kationtů nižší zřejmě ze sterických důvodů způsobených přítomností pyridinového kruhu a molekul vody obsažených v monohydrátu pyridiniové soli.

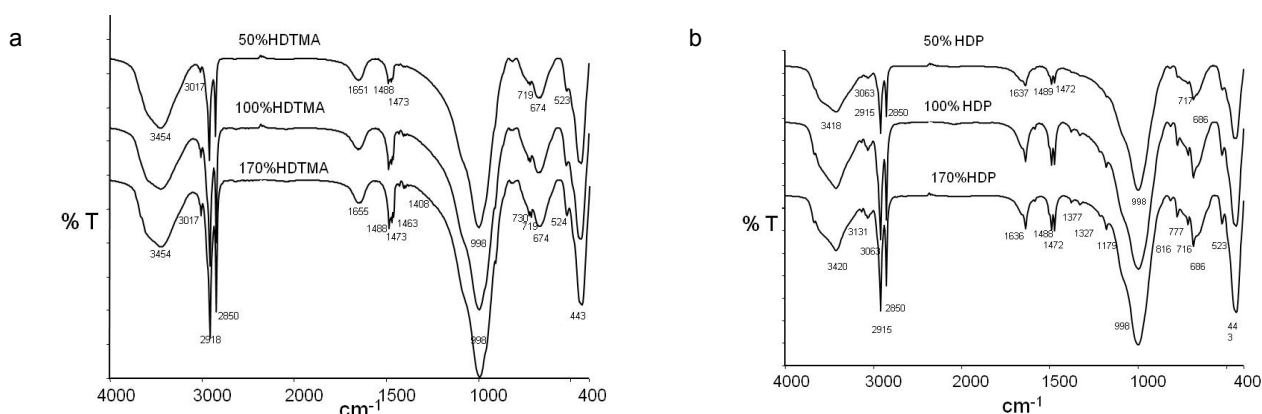
Zvýšení mezivrstevních vzdáleností, ke kterým došlo při interkalaci HDTMA a HDP do mezivrstev vermikulitu, bylo sledováno rovněž pomocí SEM. Mikroskopické záznamy změn morfologie částic vermikulitu modifikovaných HDTMA jsou znázorněny na obr. 3a,b,c,d. S rostoucím obsahem organických kationtů lze jednoznačně pozorovat zvyšování vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvami tvořícími částici. V případě nejvyšších obsahů organické fáze v mezivrstvi docházelo k částečnému rozpadu částice, tzv. delaminaci, která se využívá např. při výrobě nanokompozitních polymerních materiálů.

Přítomnost HDTMA i HDP kationtů v mezivrstvi byl potvrzen i záznamy IČ spekter ve střední oblasti 400 až 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací se běžně používá k odvození konfigurace adsorbovaných organických kationtů na povrchu a v mezivrstvi jílového minerálu<sup>33,34</sup>. Na obr. 4a,b jsou znázorněna spektra vermikulitu interkalovaného různým množstvím HDTMA a HDP kationtů odpovídajícímu 50%, 100% a 170% kationtové výměně. Byly zaznamenány typické absorpční pásy odpovídající organické fázi v anorganickém materiálu. Intenzita těchto pásů se zvyšuje

s rostoucím obsahem kationtů adsorbovaných na povrchu a v mezivrstvi vermikulitu. V případě HDTMA vermikulitu odpovídají přítomnosti organické látky absorpční pásy v oblasti 3017, 2918 a 2850, 1488, 1473, 1463, 730 a 719  $\text{cm}^{-1}$ . Absorpční pás v oblasti 3017  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá symetrické valenční vibraci vazby  $\nu(\text{CH}_3\text{-N})$  obsažené v HDTMA kationtu. Absorpční pásy v oblasti 2918 a 2850  $\text{cm}^{-1}$  jsou obvykle pásy s největší intenzitou a odpovídají symetrickým a asymetrickým valenčním vibracím vazeb  $\nu(\text{CH}_2)$ . Absorpční pásy v oblasti 1488, 1473 a 1463  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají deformačním nůžkovým vibracím methylenových skupin a umožňují předvídat uspořádání alkylových řetězců. Pásy v oblasti 730 a 719  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají deformačním kyvadlovým vibracím methylenových skupin, vyskytujícím se ve sloučeninách, které mají čtyři a více methylenových skupin. Ostatní výrazné absorpční pásy v oblasti 440 až 998  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají vibracím vazeb Si-O-Si a Si-O-Al. Pásy při 3445 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  jsou důkazem přítomnosti adsorbované molekulové vody. Intenzita těchto dvou pásů s interkalovaným množstvím HDTMA kationtů klesá.



Obr. 3. Záznam SEM znázorňující morfologii částic vermikulitu: a) Na VERM, b) modifikovaného 50% HDTMA VERM, c) modifikovaného 100% HDTMA VERM, d) modifikovaného 170% HDTMA VERM



Obr. 4. Srovnání IČ spekter modifikovaných vermikulitů obsahujících 50, 100 a 170 % vyměněných kationtů: a) vermikulity modifikované HDTMA kationty, b) vermikulity modifikované HDP kationty

V případě HDP vermikulitu je záznam IČ spektra složitější, což je dáno přítomností pyridinového kruhu v organickém kationtu. Ve srovnání s HDTMA vermikulitem se ve spektru navíc objevují absorpční pásy v oblasti 3131 a 3063  $\text{cm}^{-1}$ , 1377 a 1327  $\text{cm}^{-1}$ , 1179  $\text{cm}^{-1}$ , 815 a 776  $\text{cm}^{-1}$ . Absorpční pásy odpovídající valenčním (3418  $\text{cm}^{-1}$ ) a deformačním (1637  $\text{cm}^{-1}$ ) vibracím O-H vazby ve volné molekulové vodě potvrzují přítomnost této vody v HDP kationtu. Použitý organický kation byl monohydrát HDP, přítomnost monohydrátu je vysvětlením, proč se intenzita absorpčního pásu v oblasti 3420  $\text{cm}^{-1}$  zvyšuje se zvyšujícím se obsahem HDP ve vermikulitu. Intenzita absorpčních pásů odpovídajících přítomnosti HDP v případě 100% a 170% HDP vermikulitu vzrostla ve srovnání s 50% HDP vermikulitem, ale vzájemně se již neměnila, jelikož obsah kationtů v mezivrstvi byl konstantní. Přítomnost absorpčních pásů v oblasti 3131  $\text{cm}^{-1}$  a 3063  $\text{cm}^{-1}$  (valenční vibrace  $\nu(\text{C}=\text{H})$ ) v IČ spektru rovněž potvrzuje přítomnost HDP kationtu. Absorpční pás okolo 1636–1637  $\text{cm}^{-1}$  je složen ze dvou vibračních piků (deformační vibrace O-H skupiny a valenční vibrace  $\nu(\text{C}=\text{N})$  vyskytující se v pyridinovém kruhu). Tvar dubletu odpovídajícího vibracím v oblasti 1489 a 1472  $\text{cm}^{-1}$  je odlišný ve srovnání s HDTMA spektrem, protože vibrace aromatického kruhu se projevují i v oblasti 1500–1480  $\text{cm}^{-1}$ . Absorpční pásy v oblasti 1377, 1327 a 1179  $\text{cm}^{-1}$  rovněž odpovídají vibracím v aromatickém kruhu a valenčním vibracím vazby C–N (oblast 1350–1280 a 1250–1180  $\text{cm}^{-1}$ ). Absorpční pásy v oblasti 818, 783 a 716  $\text{cm}^{-1}$  potvrzují přítomnost deformačních vibrací vazeb C–H obsažených v aromatickém kruhu.

#### Sorpce par naftalenu

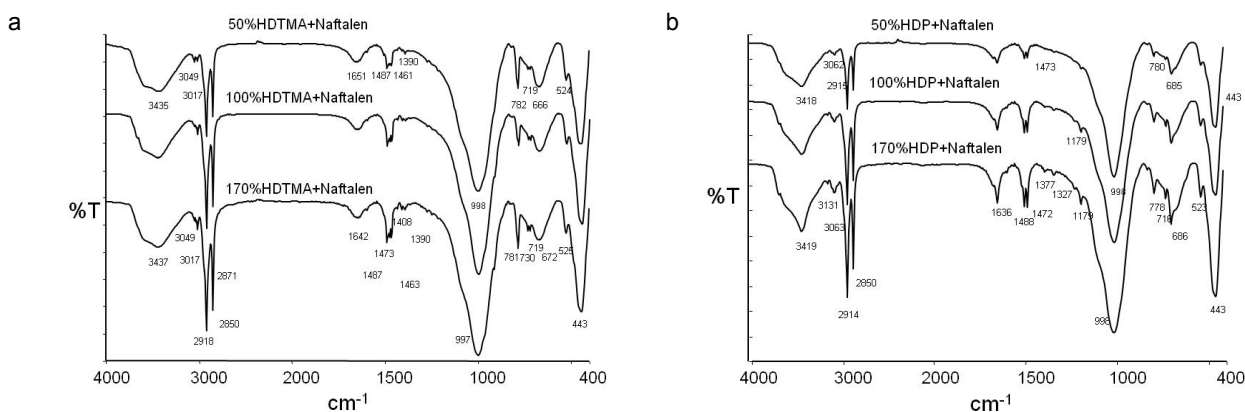
Účinnost modifikovaných jílových minerálů jako sorpčních materiálů je obvykle sledována pro sorpce nepolárních organických látek z vodných roztoků. V této práci byly modifikované vermikulity vystaveny účinku par

naftalenu v těsně uzavřené nádobě po dobu jednoho týdne s cílem zjistit maximální množství naftalenu, které bude absorbováno organickou fází v modifikovaném vermikulitu. Nejvyšší absorbované množství naftalenu bylo identifikováno za použití XRD, IČ a TOC analýzy, viz tab. II, bylo sledováno průběžně až do doby, kdy se výsledky analýz již neměnily (1 týden). XRD analýza ukázala zvýšení hodnot bazálních difrakcí  $d_{001}$ , které dosahovaly hodnot až 4,2 nm. Expanze mezivrstvi HDTMA vermikulitu byla vyšší než v HDP vermikulitu. Množství naftalenu, který interagoval s povrchem a mezivrstvím, bylo zjištěno z rozdílu v obsahu TOC původního modifikovaného vermikulitu a modifikovaného vermikulitu po vystavení účinkům par naftalenu (tab. II, obr. 2). Výsledky ukázaly, že vermikulit modifikovaný HDTMA je účinnějším sorbentem par naftalenu než modifikovaný HDP. Je to dáno zřejmě strukturou HDP a jeho neuspořádaností v mezivrstvi. Ze sterických důvodů do mezivrstvi pronikne méně molekul naftalenu než v případě uspořádaných lineárních řetězců HDTMA. Nejvíce naftalenu interagovalo s 50% a 100% HDTMA vermikulitem, v obou případech hodnoty bazálních difrakcí  $d_{001}$  dosáhly nejvyšších hodnot.

#### Tabulka II

Hodnoty bazálních difrakcí ( $d_{001}$ ), obsahů celkového organického uhlíku (TOC) a množství adsorbovaného naftalenu ( $m_N$ ) v modifikovaných vermikulitech

Vermikulit + naftalen	$d_{001}$ [nm]	Obsah TOC [mg g <sup>-1</sup> ]	$m_N$ [mg g <sup>-1</sup> ]
50% HDTMA VERM	4,26	261	119
100% HDTMA VERM	4,18	402	118
170% HDTMA VERM	4,20	400	70
50% HDP VERM	4,00	230	40
100% HDP VERM	3,50	340	51
170% HDP VERM	3,16; 4,10	334	44



Obr. 5. Srovnání IČ spekter modifikovaných vermikulitů obsahujících 50, 100 a 170 % vyměněných kationtů po sorpci par naftalenu: a) vermikulity modifikované HDTMA kationty, b) vermikulity modifikované HDP kationty

170% HDTMA vermikulit byl méně účinný, zřejmě ze sterických důvodů, kdy prostor mezivrstev byl již natolik zaplněn organickou fází, že průnik molekul naftalenu do mezivrstev byl méně snadný. V případě HDP vermikulitu bylo množství naftalenu daleko nižší, téměř poloviční. Důvodem může být jednak struktura pyridinového kruhu, a také molekul vody, které pronikají do mezivrstev spolu s kationtem, jak vyplynulo z IČ spekter HDP vermikulitu. XRD záznamy a následné molekulární modelování ukázalo, že HDP vytváří v mezivrstev méně uspořádanou strukturu než HDTMA, rovněž v tomto případě byl sledován výskyt dvou domén s různým uložením řetězců HDP v mezivrstev. Pro molekuly naftalenu je zde méně prostoru<sup>30</sup>.

IČ spektrometrie potvrdila sorpci par naftalenu přítomností absorpčních pásek odpovídajících aromatickému uhlovodíku ve struktuře organicky modifikovaných jílu (obr. 5a,b). Přítomnosti aromatického uhlovodíku odpovídají absorpční pásy v oblasti 3049, 1487, 1461, 1408 a 1390, 781, a 719  $\text{cm}^{-1}$ , které jsou viditelné zejména v IČ spektru HDTMA vermikulitu (obr. 5a). V případě HDP vermikulitu (obr. 5b) přítomnost naftalenu není tak zřejmá, protože dochází k překrytí absorpčních pásek vibrací vazeb obsažených v naftalenu s vazbami C-H obsaženými v pyridinovém kruhu. O nedostatečném prostoru pro molekuly naftalenu na povrchu a v mezivrstev HDP vermikulitu vypovídá absorpční pás s maximem při 3412  $\text{cm}^{-1}$ , který odpovídá adsorpci molekulové vody, intenzita tohoto pásu se zvyšuje s rostoucím množstvím organického kationtu v mezivrstev a vypovídá o přítomnosti molekuly vody v hydratovaném HDP kationtu.

## Závěr

Modifikace vermikulitu dvěma různými organickými kationty s jedním dlouhým uhlovodíkovým řetězcem prokázala, že do mezivrstevního prostoru vermikulitu, na rozdíl od smektitů, lze umístit pouze určité množství organických kationtů. Organické kationty jsou však

v mezivrstev stabilní a nedochází k jejich vymývání. Je to zřejmě dáno vyšším nábojem na vrstvách, který způsobuje, že mobilita kationtů v mezivrstev je nižší. Při sorpci par naftalenu bylo prokázáno, že v mezivrstev modifikovaných vermikulitů dochází k nasycení organické fáze naftalenum. Lineární řetězce HDTMA kationtů tvořících lépe uspořádanou vrstvu řetězců v mezivrstev umožňují průnik většího množství molekul naftalenu do mezivrstevního prostoru než HDP kationty, které vytvořily v prostoru mezivrstev méně uspořádanou organickou fází. Nedostatek prostoru pro molekuly naftalenu v případě modifikace HDP je patrně způsoben i přítomností molekul vody, která se do mezivrstev dostává ve formě monohydrátu pyridiniové soli.

*Práci podpořila Česká grantová agentura (GA ČR 205/09/0352) a Ministerstvo školství a mládeže ČR (MSM 6198910016).*

## Seznam zkratk

100% HDP	vermikulit obsahující 100 % hexadecylpyridiniových kationtů
100% HDTMA	vermikulit obsahující 100 % hexadecyltrimethylamoniových kationtů
170% HDP	vermikulit obsahující 170 % hexadecylpyridiniových kationtů
170% HDTMA	vermikulit obsahující 170 % hexadecyltrimethylamoniových kationtů
50% HDP	vermikulit obsahující 50 % hexadecylpyridiniových kationtů
50% HDTMA	vermikulit obsahující 50 % hexadecyltrimethylamoniových kationtů
CEC	kationtová výměnná kapacita
HDP VERM	vermikulit modifikovaný hexadecylpyridiniovými kationty
HDP	hexadecylpyridiniový kation
HDTMA VERM	vermikulit modifikovaný hexadecyltrimethylamoniovými kationty
HDTMA	hexadecyltrimethylamoniový kation

Mg VERM	vermikulit v hořečnaté formě
Na VERM	vermikulit v sodné formě
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TOC	celkový organický uhlík
XRD	prášková RTG difrakční analýza

## LITERATURA

- Bergaya F., Lagaly G., v knize: *Handbook of Clay Science* (Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G., ed.), kap. 1. Elsevier, Oxford 2006.
- Weiss Z., Kužvart M.: *Jilové minerály. Jejich nanostruktura a využití*. Karolinum, Praha 2005.
- Bergaya F., Lagaly G.: *Appl. Clay Sci.* 19, 1 (2001).
- Šucha V.: *Íly v geologických procesoch*. Acta Geologica Universitatis Comenianae, Bratislava 2001.
- Yariv S., Michaelian K. H., v knize: *Organo-Clay Complexes and Interactions* (Yariv S., Cross H., ed.), kap. 1. Marcel Dekker, New York 2002.
- Fuller M., Smith A. S., Burns S. E.: *J. Colloid Interface Sci.* 313, 405 (2007).
- Lee S. Y., Kim S. J., Chung S. J., Jeong C. H.: *Chemosphere* 55, 781 (2004).
- Perez Rodriguez J. L., v knize: *Organo-Clay Complexes and Interactions* (Yariv S., Cross H., ed.), kap. 3. Marcel Dekker, New York 2002.
- Gonen Y., Rytwo G.: *J. Colloid Interface Sci.* 299, 95 (2006).
- Groisman L., Rav-Achaa Ch., Zev G., Mingelgrinb U.: *J. Environ. Qual.* 33, 1930 (2004).
- Lawrence M. A. M., Kukkadapu R. K., Boyd S. A.: *Appl. Clay Sci.* 13, 13 (1998)
- Shen Y. H.: *Colloids Surf., A* 232, 143 (2004).
- Angioi S., Polati S., Roz M., Rinaudo C., Gianotti V., Gennaro M. C.: *Environ. Pollut.* 134, 35 (2005).
- Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M.: *Desalination* 206, 499 (2007).
- Lee S. Y., Kim S. J.: *Clays Clay Miner.* 22, 435 (2002).
- Karapanagioti H. K., Sabatini D. A., Bowman R. S.: *Water. Res.* 39, 699 (2005).
- Zhu L., Zhu R.: *Colloids Surf., A* 320, 19 (2008).
- Slade P. G., Gates W. P.: *Appl. Clay Sci.* 25, 93 (2004).
- Smith J. A., Bartelt-Hunt S. L., Burns S. E.: *J. Hazard. Mat. B* 96, 91 (2003).
- Betega de Paiva L., Morales A. R., Valenzuela Diaz F. R.: *Appl. Clay Sci.* 42, 8 (2008).
- Annabi-Bergaya F.: *Microporous Mesoporous Mat.* 107, 141 (2008).
- Alther G.: *Environ. Eng. Geosci.* 10, 4 (2004).
- Carrado C.A.: *Appl. Clay Sci.* 17, 1 (2000).
- Rawajfih Z., Nsour N.: *J. Colloid Interface Sci.* 298, 39 (2006).
- Borisover M., Graber E.R., Bercovich F., Gerstl Z.: *Chemosphere* 44, 1033 (2001).
- Bartelt-Hunt S.L., Burns S. E., Smith J.A.: *J. Colloid Interface Sci.* 266, 251 (2003).
- Plachá D., Simha Martynková G., Rummeli M. H.: *J. Colloid Interface Sci.* 327, 341 (2008).
- Ónal M., Sarikaya Y.: *Colloids Surf., A* 296, 216 (2007).
- Simha Martynková G., Valášková M., Čapková P., Matějka M.: *J. Colloid Interface Sci.* 313, 281 (2007).
- Plachá D., Simha Martynková G., Rummeli M. H.: *J. Sci. Conference Proceed.* 2, 36 (2010).
- Xi Y., Ding Z., He H., Frost R. L.: *J. Colloid Interface Sci.* 277, 116 (2004).
- Czurda K., v knize: *Handbook of Clay Science* (Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G., ed.), str. 697. Elsevier, Oxford 2006.
- Madejová J.: *Vib. Spectrosc.* 31, 1 (2003).
- Li Z., Jiang W. T., Hong H.: *Spectrochim. Acta, Part A* 71, 1525 (2008).

**D. Plachá, G. Simha Martynková, and J. Kukušková** (*Nanotechnology Centre, University of Mining, Technical University, Ostrava*): **Sorption of Naphthalene Vapor on Organomodified Vermiculite**

Organomodified clays are widely used in many applications, among others as sorption materials for nonpolar organic compounds from soils and aqueous media. Vermiculite is a clay that is still little utilized. Its structure is similar to smectites with layered structure and interlayer space filled with inorganic cations. Vermiculites are known for their high negative charge in the layers and high cation exchange capacity. Therefore, natural vermiculites were organomodified by exchanging inorganic for organic cations. Vermiculites modified with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) and 1-hexadecylpyridinium (HDP) cations were prepared, characterized and tested in naphthalene vapor sorption. HDTMA vermiculite was a better sorbent for naphthalene vapor than the HDP analog. The HDTMA cations formed a well ordered organic phase in the inner vermiculite gallery with sufficient space for naphthalene molecules. In contrast, the HDP cations formed disordered structure due to bulky pyridinium rings and the presence of water from the monohydrate salt.