

Badania spektralne (FTIR, UV-Vis) montmorylonitu modyfikowanego ultradźwiękami i kationami potasu

Spectral study (FTIR, UV-Vis) of montmorillonite modified by ultrasound and potassium cations

Beata Grabowska¹, Żaneta Kurlęto-Kozioł¹

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

¹ AGH University of Science and Technology, Faculty of Foundry Engineering, Department of Foundry Processes Engineering, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: kurlęto@agh.edu.pl

Received: 12.10.2016. Accepted in revised form: 30.06.2017.

© 2017 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/ioid.2017.12

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań spektralnych (FTIR, UV-Vis) przeprowadzonych dla próbek nieaktywowanego bentonitu (wapniowego) posiadającego w swym składzie główny składnik mineralny montmorylonit (MMT). MMT, jako składnik bentonitu zawierający jony wapnia (Ca-MMT), poddano modyfikacji na drodze fizycznej i chemicznej. Proces aktywacji fizycznej zainicjowano działaniem pola ultradźwięków (40 kHz). Modyfikację chemiczną Ca-MMT, poprzez wymianę jonową kationów wapnia na kationy potasu, przeprowadzono z udziałem modyfikatora w postaci węgla potasu, przy czasie aktywacji równym 1 h. W celu określenia efektywności przeprowadzonej modyfikacji dla zmodyfikowanych fizycznie i chemicznie próbek montmorylonitu (K-MMT) w bentonicie przeprowadzono cykl badań analitycznych, w tym strukturalnych (FTIR) oraz spektrofotometrycznych (UV-Vis). Stwierdzono, że rodzaj i sposób prowadzenia modyfikacji, w tym zmiana czasu działania czynnika fizycznego na nieaktywowany bentonit, wpływa na zdolność do wymiany jonowej montmorylonitu (CEC). Zarówno zmodyfikowany fizycznie (ultradźwięki), jak i chemicznie (kationy potasu) MMT w bentonicie wapniowym wykazuje CEC na nieco niższym poziomie od CEC wyznaczonego dla stosowanego w technologii mas formierskich bentonitu sodowego. Zmodyfikowany MMT może więc stanowić alternatywny materiał wiążący do zastosowania w masach klasycznych.

Słowa kluczowe: montmorylonit, modyfikacja montmorylonitu, wymiana jonowa, CEC, pole ultradźwięków

Abstract

This paper presented the spectral study (FTIR, UV-Vis) for samples of non-activated bentonite (calcium) which has in its composition a main mineral resource, montmorillonite (MMT). MMT, as a component which contains calcium ions (Ca-MMT), was modified physically and chemically. The process of physical activations was initiated by an ultrasound field (40 kHz) with the use of a modifier in the form of potassium carbonate with an activation time of 1 h. To measure the efficiency of the modification for modified physically and chemically samples of montmorillonite (K-MMT) in bentonite there was performed a cycle of test including structural (FTIR) and spectrophotometric (UV-Vis) analysis. It was stated that the type and method of making the modification including change of time in which physical factors are influencing the non-activated bentonite influences on the change of ion exchange of montmorillonite (CEC). Both modified physically (ultrasound) and chemically (potassium cations) MMT in calcium bentonite exhibits CEC on a slightly lower level than CEC used in the moulding sand technology of sodium bentonite. Modified MMT can be therefore used as an alternative material for green sand.

Keywords: montmorillonite, montmorillonite modification, ion exchange, CEC, ultrasound field

1. Wstęp

Głównym i najważniejszym składnikiem bentonitu jest montmorylonit (MMT). Montmorylonit posiada budowę, która determinuje jego właściwości fizykochemiczne, w tym ma wpływ na aktywność MMT w procesach modyfikacji [1]. Fakt ten ma ogromne przełożenie aplikacyjne.

Montmorylonit zaliczany jest do glinokrzemianów warstwowych o strukturze trzech warstw w pakiecie 2 : 1. W strukturze warstw znajdują się 2 podwarstwy tetraedryczne (T) i 1 podwarstwa oktaedryczna (O). Grubość pakietu T:O:T wynosi około 0,96 nm, natomiast długości pozostałych jego wymiarów mieszczą się w zakresie 200–1000 nm. Poszczególne pakiety są ze sobą wzajemnie powiązane siłami van der Waalsa. Pomiedzy poszczególnymi pakietami znajduje się przestrzeń, w której występują, oprócz wody, wymienne kationy metali, w tym: Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} oraz Al^{3+} . Przestrzeń ta ma szerokość około 0,3 nm [2,3]. Kationy metali można stosunkowo łatwo podstawić innymi kationami metali poprzez wymianę jonową, zmieniając przy tym określone właściwości montmorylonitu. Zdolność do wymiany międzypakietowych kationów (CEC – *cation exchange capacity*) jest jedną z najważniejszych cech materiałów ilastych, w tym glinokrzemianów warstwowych. W montmorylonicie rozmiar podstawienia jest wyrażony w milirównoważnikach międzywarstwowego kationu na 100 g materiału ilastego (meq/100 g). W oznaczeniach CEC stosowana jest też jednostka mmol/100 g materiału ilastego. Ogólnie pojęcie „CEC” można rozumieć jako liczbę miejsc na powierzchni minerału, które mogą wiązać kationy w wyniku działania sił elektrostatycznych. Dodatkowo hydrofilowy charakter powierzchni kryształitów powoduje, że glinokrzemiany warstwowe są podatne na modyfikacje związkami nieorganicznymi i organicznymi.

Montmorylonit zawierający w przestrzeni międzywarstwowej kationy wapnia (Ca-MMT) występuje w naturze jako składnik bentonitu wapniowego [4]. Należy mieć jednak na uwadze fakt, że bentonit jako surowiec pochodzenia mineralnego zawiera też inne domieszki. W jego składzie mogą znajdować się nie tylko zdolne do wymiany kationy wapnia, ale też innych metali. W literaturze przedmiotu bentonit w takiej mineralnej postaci nazywany jest również „bentonitem nieaktywowanym”. Kationy wapnia są jednak w przewadze, stąd też przywoływana jest w niniejszej publikacji nazwa „bentonit wapniowy”. Ponadto nazwy: „nieaktywowany” (zamiennie: „wapniowy”) i „aktywowany” (zamiennie: „sodowy” – zmodyfikowany kationami sodu) są szeroko używane w literaturze fachowej w odniesieniu do ich przetwarzania w technologii mas odlewniczych [5,6].

Ze względu na swoją budowę i właściwości fizykochemiczne montmorylonit znajduje szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach. Najczęściej wykorzystuje się go w przemyśle: rolniczym, wiertniczym, chemicznym,

1. Introduction

The main and most important component of bentonite is montmorillonite (MMT). Montmorillonite has a structure, which determines its physicochemical properties, including affecting activity of MMT in modification processes [1]. This fact is important for bentonite applications.

Montmorillonite is one of the layered aluminosilicates with structure consists of three layers in packet 2 : 1. The structure of the layers are 2 sub-layers of tetrahedral (T), and one sub-layer to octahedral (O). The thickness of the packet, T:O:T is around 0.96 nm, and the length of its other dimensions are in the range of 200–1000 nm. The individual packets are linked together by van der Waals forces. Between the individual packets there is a space, in which there are, in addition to water, exchangeable metal cations including Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Ca^{2+} and Al^{3+} . This space has a width of about 0.3 nm [2,3]. The metal cations can be relatively easily substituted by other metal cations by ion exchange, altering the specific properties of the montmorillonite. The ability to exchange interlayer cations (CEC – *cation exchange capacity*) is one of the most important characteristics of clay materials, including layered silicates. The montmorillonite resolution of the substitution is expressed as the interlayer cation milliequivalents per 100 grams of clay material (meq/100 g). The assays are also used CEC unit mmole/100 g of clay material. In general, the conception of “CEC” can be understood as the number of places on the mineral surface, which can bind cations by electrostatic forces. Additionally, the hydrophilic nature of the surface of the crystallites causes the layered aluminosilicates to be susceptible to modifications of inorganic and organic acids.

Montmorillonite containing the interlayer cations of calcium (Ca-MMT) occurs naturally as a component of calcium bentonite [4]. It should also be borne in mind, however, that the bentonite as a raw material of mineral origin contains other additives. In its composition there can be found not only cations of calcium able to exchange, but also other metals. In the literature, the bentonite mineral form is also called “non-activated bentonite.” Calcium cations are however dominant, and therefore the term “calcium bentonite” is also used in this paper. Furthermore, the terms “non-activated” (interchangeably, “calcium”), and “activated” (interchangeably, “sodium” – modified with sodium cations) are also widely used in the literature in respect of their processing in moulding sands technology [5,6].

Because of its structure and physicochemical properties montmorillonite is widely used in various fields. Most often it is used in industry: agriculture, drilling, chemical, construction and cosmetics [7,8]. It is also widely used as an adsorbent, catalytic carrier, tackifier, additive for food and drugs, and as a nanofiller of polymers [9–12].

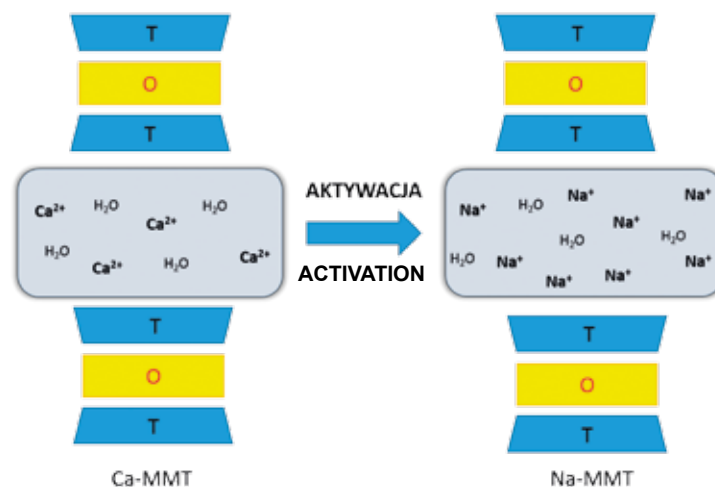
budowlanym oraz kosmetycznym [7,8]. Szeroko stosowany jest również jako adsorbent, nośnik katalityczny, środek adhezyjny, dodatek do żywności i leków oraz jako nanonapełniacz polimerów [9–12].

Istnieje wiele możliwości prowadzenia modyfikacji struktury MMT na drodze fizycznej lub chemicznej [9–11,13], których głównym celem jest poprawa właściwości adhezyjnych i termostabilnych minerału oraz zwiększenie jego zdolności sorpcyjnych [9,10,13]. Do najważniejszych metod modyfikacji należą: wymiana jonowa z nieorganicznymi lub organicznymi kationami, wymiana jonowa z kompleksowymi kationami oraz reakcje z kwasami. W celu modyfikacji stosuje się również operacje fizyczne, takie jak: liofilizacja, działanie plazmy lub ultradźwięków [9–11,13].

W technologii odlewniczej, jako składnik mas klasycznych, stosuje się bentonit aktywowany zawierający w swym składzie montmorylonit modyfikowany kationami sodu (Na-MMT). Modyfikacja prowadzona jest na drodze wymiany jonowej międzypakietowych kationów (rys. 1). Zmodyfikowany Na-MMT wykazuje większe właściwości adhezyjne, w tym zdolności do wiązania ziaren osnowy, co jest istotne pod kątem jego zastosowania jako materiału wiążącego w technologii mas formierskich [14–16].

There are many possibilities for modifying the structure of MMT by physical or chemical means [9–11,13]; the main objective is to improve the adhesion properties and thermostable mineral and improve its sorption capacity [9,10,13]. The most important modification methods include ion exchange with inorganic or organic cations, ion exchange with complex cations and reactions with acids. To modify the used physical operations, such as freeze-drying, plasma operation or ultrasounds [9–11,13].

In the casting technology activated bentonite comprising of modified montmorillonite modified by sodium cations (Na-MMT) is used as component of green sands. The modification is made out by ion exchange interlayer cations (Fig. 1). The modified Na-MMT has higher adhesive properties, including the ability to bind to the matrix grains, which is important for its use as a binding material for moulding sands technology [14–16].



Rys. 1. Schemat procesu aktywacji montmorylonitu kationami sodu [17]

Fig. 1. Diagram of the montmorillonite activation process by sodium cations [17]

Opisany w niniejszej publikacji cykl badań związany jest z otrzymaniem w procesie fizycznej i chemicznej modyfikacji bentonitu wykazującego właściwości zbliżone do stosowanego powszechnie jako składnik mas klasycznych bentonitu sodowego. Modyfikację prowadzono przy udziale czynnika fizycznego (pole ultradźwięków), jak też przy udziale substancji chemicznej o budowie jonowej zawierającej kationy potasu (węglan potasu). Dla zmodyfikowanego fizycznie, jak i chemicznie MMT w bentonicie wapniowym wykonano analizę strukturalną (FTIR) oraz wyznaczono spektrofotometrycznie CEC, a otrzymane wyniki porównano z wynikami badań otrzy-

Described in this paper is a test cycle associated with the receipt in the physical and chemical modification of bentonite showing properties similar to those commonly used as a component of the green sands of sodium bentonite. Modification was made involving physical (ultrasonic field), as well as involving a chemical ionic structure comprising potassium cations (potassium carbonate). For the physically and chemically modified MMT in calcium bentonite were made by the structural analysis (FTIR) and CEC was determined spectrophotometrically and the results were compared with the results obtained for the calcium bentonite and

many dla wapniowego bentonitu i sodowego bentonitu stosowanego jako materiał wiążący w technologii mas formierskich.

2. Metodyka badań

2.1. Stosowane materiały

W badaniach zastosowano następujące materiały i odczynniki:

- bentonit wapniowy, nieaktywowany (SN) firmy ZGM „Zębiec”,
- bentonit sodowy, aktywowany (Specjal) firmy ZGM „Zębiec”,
- węglan potasu (K_2CO_3) firmy POCH,
- trietylenotetraamina firmy Aldrich,
- siarczan (VI) miedzi(II), $CuSO_4$ firmy MERCK,
- bromek potasu (KBr) firmy ACROS ORGANICS,
- woda destylowana firmy POCH.

2.2. Aparatura

W badaniach wykorzystano następujące urządzenia:

- spektrofotometr VIS ODYSSEY DR/2500 firmy HACH, długość fali 620 nm,
- spektrometr IR typu Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS firmy Bio-Rad,
- urządzenie ultradźwiękowe Sonic-3 firmy POLSONIC, częstotliwość – 40 kHz; moc ultradźwiękowa (max/okres) – 2×160 W.

2.3. Metody badawcze

W badaniach zastosowano dwie metody analityczne:

- 1) badania strukturalne wykonano za pomocą metody spektrometrii w podczerwieni (FTIR) – do odważonej ilości KBr (200 mg) dodano określoną ilość badanego bentonitu (2 mg). Następnie całość dokładnie wymieszano, utarło w moździerzu agatowym i umieszczono pod prasą hydrauliczną (ciśnienie 20 MPa). Po sprasowaniu dla otrzymanej sprasowanej pastylki zawierającej badaną próbkę materiału przeprowadzono za pomocą spektrometru badania spektralne (FTIR). Widma IR dla badanych próbek bentonitów otrzymywano względem widma

sodium bentonite as a binding material used in the moulding sands technology.

2. Research methodology

2.1. Used materials

In the studies, the following materials and reagents were used:

- calcium bentonite, non-activated (SN) from ZGM “Zębiec” company,
- sodium bentonite, activated (Specjal) from ZGM “Zębiec” company,
- potassium carbonate (K_2CO_3) from POCH company,
- triethylenetetramine from Aldrich company,
- copper (II) sulphate, $CuSO_4$ from MERCK company,
- potassium bromide (KBr) from ACROS ORGANICS company,
- distilled water from POCH company.

2.2. Apparatus

The study used the following equipment:

- VIS spectrophotometer ODYSSEY DR/2500 HACH, wavelength 620 nm,
- IR spectrometer type Digilab Excalibur FTS 3000 Mx detector DTGS Bio-Rad,
- Ultrasound device Sonic-3's POLSONIC frequency – 40 kHz; Ultrasonic power (max/period) – 2×160 W.

2.3. Research methods

The study used two analytical methods:

- 1) The structural studies performed by the method of infrared spectrometry (FTIR) – to a weighed amount of KBr (200 mg) was added a predetermined amount of test bentonite (2 mg). The mixture is then mixed thoroughly triturated in an agate mortar and placed under a hydraulic press (pressure 20 MPa). After compression, the resulting compressed pellet containing the test sample of the material was carried out using spectral analysis spectrometer (FTIR). IR spectra for the studied samples of bentonite obtained relative to the refer-

odniesienia (widmo IR uformowanej pastylki z czystego KBr),

- 2) badania spektrofotometryczne UV-Vis – do odważonej ilości próbki bentonitu (200 mg) dodano wodę (35 ml), a następnie całość dyspergowano ultradźwiękami. Do tak otrzymanej wpcnsji dodano 10 ml 0,01M roztworu Cu(II)-trietylenotetraminy, a kolbę dopełniono wodą do objętości 50 ml. Całość odwirowywano do momentu uzyskania klarownego roztworu wymaganego przy pomiarze fotometrycznym. Oznaczenie spektrofotometryczne otrzymanego roztworu prowadzono w 10 mm kuwecie przy długości fali 620 nm, względem wody jako próby zerowej [18].

3. Wyniki badań

3.1. Proces modyfikacji

Modyfikację montmorylonitu w nieaktywowanym bentonicie (wapniowym) przeprowadzono w trojaki sposób:

- 1) na drodze fizycznej (działanie ultradźwięków),
- 2) na drodze chemicznej (wymiana kationów metali, głównie wapnia, obecnych w przestrzeniach międzypakietowych na kationy potasu),
- 3) na drodze fizycznej (działanie ultradźwięków) i chemicznej (wymiana kationów metali, głównie wapnia, obecnych w przestrzeniach międzypakietowych na kationy potasu).

W celu przeprowadzenia modyfikacji fizycznej trzy próbki nieaktywowanego bentonitu w ilości 15 g poddano działaniu pola ultradźwięków (40 kHz) w zadanym przedziale czasu: 1. próbka Ca-MMT: 5 min; 2. próbka Ca-MMT: 10 min; 3. próbka Ca-MMT: 15 min.

Modyfikację chemiczną zrealizowano, sporządzając trójskładnikową mieszaninę złożoną z nieaktywowanego bentonitu (wapniowego) w ilości 15 g, wody destylowanej (3 g) oraz węglanu potasu (0,607 g), a następnie poddając procesowi homogenizacji (mieszadło magnetyczne). Podane ilości składników wynikały z danych zawartych w patencie dotyczącym aktywacji bentonitu wapniowego [19]. Czas aktywacji, podczas którego zachodzi wymiana jonowa wynosił 1 h. Po aktywacji całość próbki przeniesiono do tygli ceramicznych i skierowano do suszenia (105°C, 1 h). Po wysuszeniu próbkę rozdrobniono w moździerz i skierowano do badań analitycznych.

Proces modyfikacji trzecim sposobem przebiegał w taki sam sposób, jak opisano powyżej, tj. sporządzono trójskładnikową mieszaninę złożoną z bentonitu wapniowego (15 g), wody destylowanej (3 g) oraz węglanu potasu (0,67 g). Uzyskaną mieszaninę wstępnie

ence spectrum (IR spectrum formed pellets from pure KBr),

- 2) The measurements UV-Vis – to a weighed amount of sample of bentonite (200 mg) water (35 ml), was added, which was then ultrasonically dispersed. To the received suspension there was added 10 ml of 0.01M solution of Cu(II)-trietylenotetramine and refilled with water to a volume of 50 ml. The whole was centrifuged until a clear solution required in the photometric measurement was made. Spectrophotometric assay of the resulting solution was carried out in a 10 mm cell at a wavelength of 620 nm against water as a blank test [18].

3. Results

3.1. The modification process

The modification of montmorillonite in the non-activated bentonite (calcium bentonite) was made in three ways:

- 1) by physical method (ultrasound),
- 2) by chemical method (exchange of metal cations, mainly calcium, which are present in the interlayer spaces of the potassium cations),
- 3) by physical (ultrasound) and chemical (exchange of metal cations, mainly calcium, present in the interlayer spaces of the potassium cations) methods.

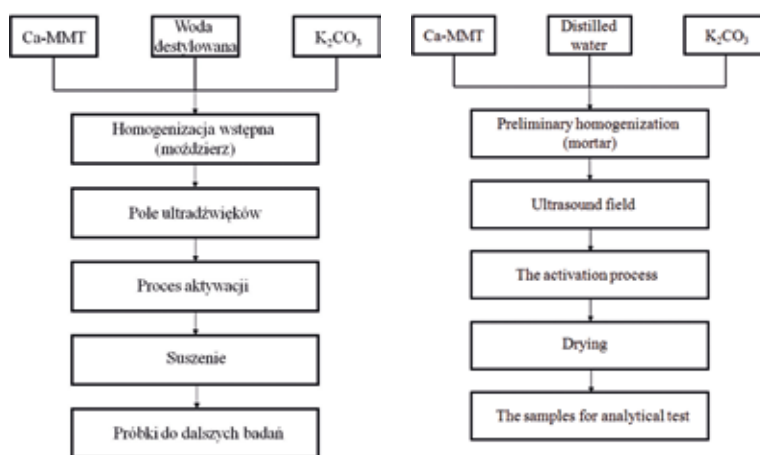
To perform the physical modification of three samples of non-activated bentonite in an amount of 15 g were treated with an ultrasonic field (40 kHz) in a predetermined time: 1. The sample Ca-MMT: 5 min; 2. The sample Ca-MMT 10 min; 3. sample of the Ca-MMT: 15 min.

Chemical modification was completed by preparing a ternary mixture which had a non-activated bentonite (calcium) in an amount of 15 g, distilled water (3 g) and potassium carbonate (0.607 g), and then subjecting the mixture to a process of homogenization (magnetic stirrer). The amounts of the components resulted from data contained in the patent regarding the activation of calcium bentonite [19]. Activation time during which the ion exchange takes place was 1 h. After activation, the entire sample was transferred to a ceramic crucible and into a dryer (105°C, 1 h). After drying, the sample was pounded in a mortar and then sent for analytical testing.

Modifications with the use of the third method was conducted in the same manner as described above, i.e. ternary mixture was prepared consisting of calcium bentonite (15 g), distilled water (3 g) and potassium carbonate (0.67 g). The resulting mixture was pre-homogenized. The mixture was separated into three parts.

zhomogenizowano. Z mieszaniny wydzielono trzy części. Następnie umieszczono je kolejno w urządzeniu ultradźwiękowym i poddano działaniu pola ultradźwięków w zadanym okresie czasu (1. część mieszaniny – 5 min; 2. część mieszaniny – 10 min; 3. część mieszaniny – 15 min). Po ustaniu działania pola ultradźwięków próbki mieszanin pozostawiono w warunkach pokojowych na 1 h, wydłużając tym samym czas aktywacji, podczas którego zachodzi wymiana jonowa. Następnie próbki mieszanin przeniesiono do tygli ceramicznych i skierowano do suszenia (105°C, 1 h). Po wysuszeniu zmodyfikowane próbki mieszanin rozdrobnilo w moździerzu i skierowano do badań analitycznych. Schemat postępowania podczas modyfikacji chemicznej MMT w bentonicie wapniowym wobec działania pola ultradźwięków przedstawiono na [rysunku 2](#).

They were then placed sequentially in the ultrasonic device and subjected to an ultrasonic field in a given period of time (the first part of the mixture – 5 min; the second part of the mixture – 10 min; 3. part of the mixture – 15 min). Upon removal of the ultrasonic field of the sample mixtures were left at ambient conditions for 1 h, thereby extending the activation time during which the ion exchange takes place. Then, the sample mixture was transferred to a ceramic crucible and into a dryer (105°C, 1 h). After drying, the modified sample mixtures were ground in a mortar and were sent for analytical testing. The steps during the chemical modification of MMT in calcium bentonite to the action of ultrasonic field are shown in [Figure 2](#).



Rys. 2. Schemat procesu modyfikacji chemicznej MMT w bentonicie wapniowym wobec pola ultradźwięków
Fig. 2. Diagram of the process of chemical modification of MMT in calcium bentonite to the field of ultrasound

3.2. Badania strukturalne

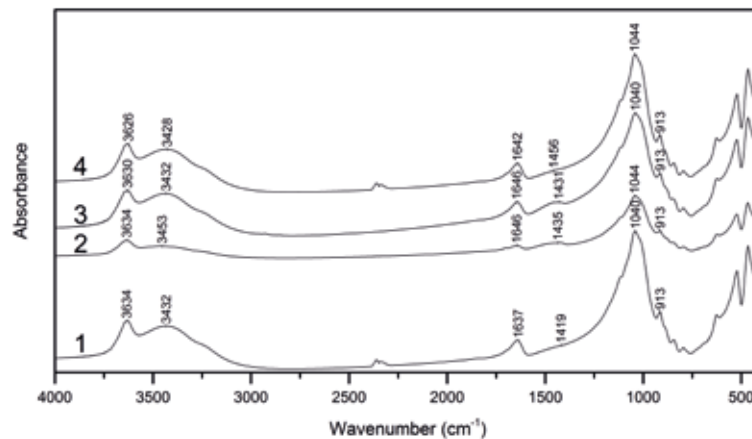
W celu określenia zmian w strukturze MMT, wywołanych procesem modyfikacji na drodze fizycznej oraz chemicznej, wykonano badania spektroskopowe w podczerwieni (FTIR). Zestawiono i porównano ze sobą dwie serie widm IR:

- I seria ([rys. 3](#)) – dla bentonitu wapniowego (zawierającego w strukturze MMT kationy wapnia, Ca-MMT) oraz dla próbek bentonitu wapniowego poddanych działaniu czynnika fizycznego, tj. pola ultradźwięków w przedziale czasu: 5–15 minut,
- II seria ([rys. 4](#)) – dla zmodyfikowanej chemicznie (kationy potasu) próbki bentonitu wapniowego kationami potasu (K-MMT), dla zmodyfikowanych chemicznie i fizycznie próbek K-MMT(5 min), K-MMT(10 min), K-MMT(15 min) oraz dla komercyjnego, aktywowanego bentonitu zawierającego w strukturze MMT kationy sodu Na-MMT(Specjal).

3.2. Structural studies

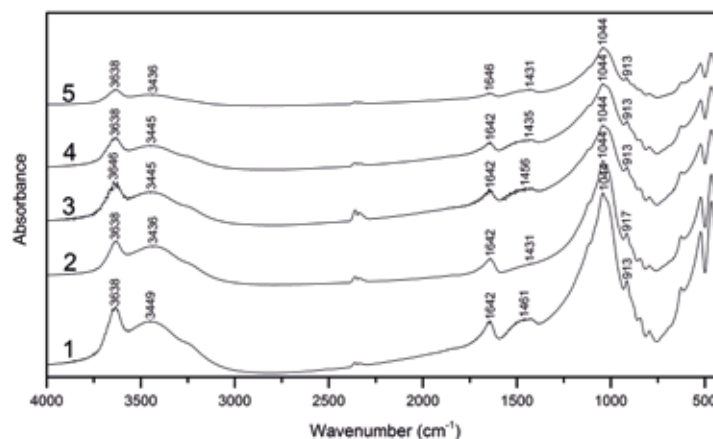
In order to determine the changes in the structure of MMT caused by the process of modification by physical and chemical tests infrared spectroscopy was performed (FTIR). Next, two series of IR spectra were compared:

- Series I ([Fig. 3](#)) – to the calcium bentonite (containing structure MMT calcium cations, Ca-MMT) and for the samples treated with calcium bentonite physical factor, i.e. an ultrasonic field in the time interval 5–15 minutes.
- Series II ([Fig. 4](#)) – for the chemically modified (potassium cations) samples of calcium bentonite, potassium cations (K-MMT) for physically and chemically modified samples K-MMT (5 min), K-MMT (10 min), and K-MMT (15 min) and for commercial activated bentonite structure MMT sodium cations Na-MMT (Specjal).



Rys. 3. Widma IR otrzymane dla próbek: 1 – bentonit z Ca-MMT oraz poddanych działaniu pola ultradźwięków w zadanym przedziale czasu: 2 – bentonit z Ca-MMT (5 min), 3 – bentonit z Ca-MMT (10 min), 4 – bentonit z Ca-MMT (15 min)

Fig. 3. The IR spectra obtained for samples: 1 – bentonite with Ca-MMT and treated with an ultrasonic field in a predetermined time interval: 2 – bentonite with Ca-MMT (5 min), 3 – bentonite with Ca-MMT (10 min), 4 – bentonite with Ca-MMT (15 min)



Rys. 4. Widma IR otrzymane dla próbek: 1 – bentonit z K-MMT oraz poddanych działaniu pola ultradźwięków w zadanym przedziale czasu: 2 – bentonit K-MMT (5 min), 3 – bentonit z K-MMT (10 min), 4 – bentonit z K-MMT (15 min), 5 – bentonit Na-MMT (Specjal)

Fig. 4. The IR spectra obtained for samples: 1 – bentonite K-MMT and treated with an ultrasonic field in a predetermined time interval: 2 – bentonite K-MMT (5 min), 3 – bentonite K-MMT (10 min), 4 – bentonite K-MMT (15 min), 5 – bentonite Na-MMT (Specjal)

Na **rysunku 3** zamieszczono widma IR dla próbek bentonitu wapniowego zawierającego w strukturze MMT kationy wapnia (Ca-MMT) oraz widma IR otrzymane dla próbek poddanych działaniu pola ultradźwięków w zadanym przedziale czasu: Ca-MMT (5 min), Ca-MMT (10 min), Ca-MMT (15 min).

Na **rysunku 4** przedstawiono widma IR dla zmodyfikowanych próbek K-MMT oraz próbki komercyjnego aktywowanego bentonitu kationami sodu Na-MMT (Specjal).

Na podstawie analizy otrzymanych widm IR można stwierdzić, że w rejonie liczb falowych 3600–3400 cm^{-1} dochodzi do istotnych zmian w strukturze rozpatrywanych próbek MMT. Pasma w zakresie 3600 cm^{-1} , związa-

Figure 3 contains the IR spectra for the samples containing calcium bentonite structure MMT calcium cations (Ca-MMT), and IR spectra obtained for samples exposed to an ultrasonic field in a predetermined period of time: the Ca-MMT (5 min), Ca-MMT (10 min), Ca-MMT (15 min).

Figure 4 presents the IR spectra for modified samples and K-MMT commercial sample of bentonite activated by sodium cations Na-MMT (Specjal).

Based on the analysis of the IR spectra obtained it can be concluded that in the region of wavenumbers 3600–3400 cm^{-1} there are significant changes in the structure of the samples examined MMT. Band in the range of 3600 cm^{-1} , associated with the vibration from

ne z drganiami pochodzącymi od drgań rozciągających grup hydroksylowych (-OH), leżących w zewnętrznej warstwie pakietu zaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych, ulega przesunięciu (por. rys. 3 widmo 3 i 4 oraz rys. 4 widmo 3) [20]. Szerokie pasmo z maksimum ok. 3400 cm^{-1} jest wynikiem drgań rozciągających -OH pochodzących od wody znajdującej się w przestrzeni międzypakietowej. Na otrzymanych widmach IR można zauważyć przesunięcie pasma w rejonie liczb falowych 3400 cm^{-1} dla próbek poddanych modyfikacji. Fakt ten świadczy o udziale grup -OH i wody zachodzących w przestrzeni międzywarstwowej oddziaływaniach wywołanych procesem modyfikacji fizycznej i chemicznej. Pasma w zakresie liczb falowych ok. 1600 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań Al-OH i Si-OH. W okolicy pasma 1040 cm^{-1} występują drgania rozciągające Si-O. Poniżej liczb falowych 900 cm^{-1} występują pasma charakterystyczne dla: AlAlOH, AlFeOH, AlMgOH od drgań zginających. Ponadto dla próbek zmodyfikowanych zaobserwowano obecność na widmach IR pasma w okolicy 1400 cm^{-1} , które świadczy o obecności w strukturze jonów węglanowych CO_3^{2-} .

Charakterystyczne pasma występujące w widmach IR dla poszczególnych MMT przedstawiono w tabeli 1.

the stretching vibration of hydroxyl groups (-OH), lying in the outer layer of a packet involved in the formation of hydrogen bonds shifts (cf. Fig. 3 spectrum 3 and 4 and Fig. 4 of the spectrum 3) [20]. Broad band with a maximum of approx. 3400 cm^{-1} is due to -OH stretching vibration derived from water present in the interlayer space. At obtained IR spectra there can be observed a band shift in the region of wavenumber 3400 cm^{-1} for modified samples. This fact testifies to the participation of groups -OH and water occurring in the interlayer interactions caused by the process of physical and chemical modification. The bands in the wavenumber range of approx. 1600 cm^{-1} correspond to the stretching vibration of bonds of Al-OH and Si-OH. In the vicinity of the band in 1040 cm^{-1} , stretching vibration of Si-O occurs. Below the wavenumbers 900 cm^{-1} are noticed characteristic bands for: AlAlOH, AlFeOH, AlMgOH of bending vibrations. In addition, on IR spectra of modified samples were observed bands near 1400 cm^{-1} which indicates the presence of carbonate ion CO_3^{2-} in the structure.

In Table 1 are presented characteristic features found in the IR spectra for each MMT.

Tabela 1. Charakterystyczne pasma w widmach IR dla bentonitów zawierających Ca-MMT, K-MMT, Na-MMT

Table 1. Characteristic bands in the IR spectra for bentonite-containing Ca-MMT K-MMT, Na-MMT

| Ca-MMT | Ca-MMT (5 min) | Ca-MMT (10 min) | Ca-MMT (15 min) | K-MMT | K-MMT (5 min) | K-MMT (10 min) | K-MMT (15 min) | Na-MMT (Specjal) | Przypisanie/Ascription |
|--|----------------|-----------------|-----------------|-------|---------------|----------------|----------------|------------------|---|
| cm ⁻¹ | | | | | | | | | |
| 3634 | 3634 | 3630 | 3626 | 3638 | 3638 | 3646 | 3638 | 3638 | v-OH, drgania występujące w minerałach 2 : 1 z Al w otoczeniu oktaedrycznym / v-OH vibrations occurring in minerals of 2 : 1 with Al in an octahedral sites |
| 3432 | 3453 | 3432 | 3428 | 3449 | 3436 | 3445 | 3445 | 3436 | v(H-O-H) |
| 1637 | 1646 | 1642 | 1642 | 1642 | 1642 | 1642 | 1642 | 1646 | δ(H-O-H) |
| – | 1435 | 1431 | 1456 | 1461 | 1431 | 1456 | 1435 | 1431 | obecność jonów węglanowych CO_3^{2-} / the presence of carbonate ions CO_3^{2-} |
| 1040 | 1044 | 1040 | 1044 | 1044 | 1044 | 1044 | 1044 | 1044 | v(Si-O) w tetraedrach SiO_4 / v(Si-O) in SiO_4 tetrahedrons |
| 913 | 913 | 913 | 913 | 913 | 917 | 913 | 913 | 913 | δ(Al-Al-OH) |
| v – drgania rozciągające / stretching vibrations, δ – drgania zginające / bending vibrations | | | | | | | | | |

3.3. Badania spektrofotometryczne

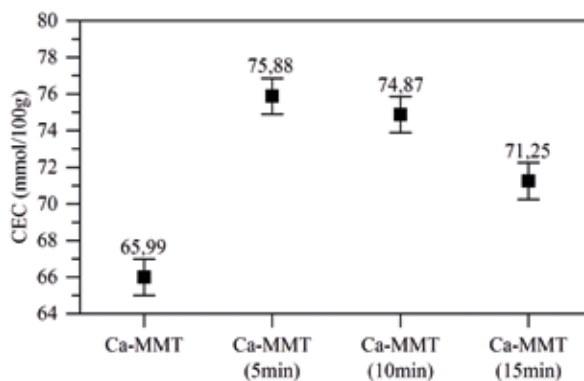
Zdolność (pojemność) do wymiany kationu (CEC) wyznacza się różnymi metodami analitycznymi. Obecnie w analizie ilościowej szeroko wykorzystuje się technikę spektrofotometrii. Metoda spektrofotometrii polega na pomiarze absorbancji w badanej analizie, który zawiera próbkę oznaczanej substancji. Oznaczenie spektrofotometryczne, dzięki któremu określić można poziom CEC, przeprowadza się wobec związku koordynacyjnego. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki oznaczenia spektrofotometrycznego przy udziale związku koordynacyjnego Cu(II)-trietylenotetraaminy (Cu-TET). Podczas kontaktu minerału ilastego ze związkiem koordynacyjnym dochodzi do adsorpcji kompleksu Cu-TET na powierzchni cząstek montmorylonitu. W przypadku technologii mas odlewniczych wyznaczony CEC dla próbki bentonitu jest parametrem wskazującym na jego jakość w kontekście właściwości wiążących ziarna osnowy, przy czym im wyższa pojemność wymiany kationu, tym lepsze właściwości wiążące MMT.

Na **rysunku 5** zestawiono wartości CEC uzyskane dla: bentonitu wapniowego (zawierającego w strukturze MMT kationy wapnia, Ca-MMT) oraz dla próbek bentonitu wapniowego poddanych działaniu czynnika fizycznego, tj. pola ultradźwięków w przedziale czasu: 5–15 minut. Z przedstawionej na wykresie zależności wynika, że wprowadzenie czynnika fizycznego (pole ultradźwięków) wpływa korzystnie na wartość CEC. Najwyższa wartość została uzyskana dla próbki Ca-MMT(5 min) i wyniosła 75,88 mmol/100 g. Im dłuższy czas działania pola ultradźwiękowego, tym wartość CEC jest niższa. Świadczy to o tym, że przestrzeń międzypakietowa rozszerzyła się w ciągu 5 minut, a warstwowa struktura nie uległa zniszczeniu. Wydłużając czas działania pola ultradźwięków do 15 minut, struktura ulega stopniowo deformacji, co przekłada się na spadek zdolności do wymiany jonowej (widoczne stopniowe obniżanie się wartości CEC).

3.3. Spectrophotometric research

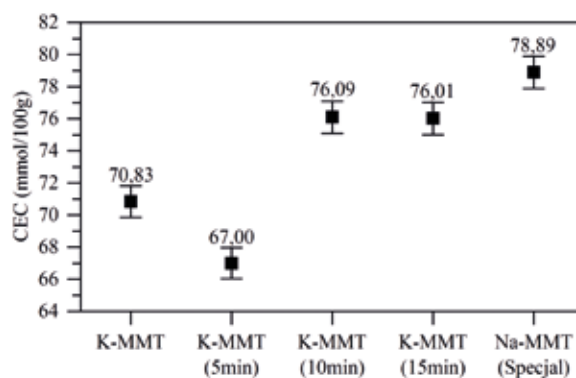
The ability (capacity) to exchange cation (CEC) is determined by various analytical methods. Currently in quantitative analysis, spectrophotometry is the most widely used technique. The spectrophotometry method consists of measuring the absorbance of the analyte in the test, the sample which contains the substance to be determined. Spectrophotometric investigation, which can determine the level of the CEC is performed against the coordination compound. This paper presents the results of spectrophotometric investigation with the participation of the coordination compound Cu(II)-trietylenotetraamine (Cu-TET). During the contact of the mineral clay with the coordination compound, Cu-TET adsorption occurs on the surface of montmorillonite particles. In the case of moulding sands technology designated sample CEC of bentonite is a parameter indicating the quality, in the context of the binding properties of grain matrix, wherein the cation exchange capacity is higher, the MMT binding properties are better.

Figure 5 presents the CEC values obtained for calcium bentonite (containing calcium cations in MMT structure, Ca-MMT) and for the calcium bentonite samples treated by physical factor, i.e. an ultrasonic field in the time interval 5–15 minutes. In the graph shown, the introduction of physical (ultrasound field) has a beneficial effect on the value of the CEC. The highest value was obtained for the sample Ca-MMT (5 min), and was 75.88 mmol/100 g. The longer the duration of action of the ultrasound field, the lower the CEC value. This shows that the interlayer space spread over 5 minutes, and the layered structure is not destroyed. Extending the duration of action of an ultrasonic field for 15 minutes, the structure is gradually deformed, which results in a reduced ion exchange capacity (see a gradual decline in the CEC).



Rys. 5. Zdolność do wymiany jonowej (CEC) otrzymana dla próbek Ca-MMT poddanych działaniu pola ultradźwięków w zadanym przedziale czasu: Ca-MMT, Ca-MMT (5 min), Ca-MMT (10 min), Ca-MMT (15 min)

Fig. 5. The ion exchange capacity (CEC) obtained for Ca-MMT subjected to an ultrasonic field in a predetermined period of time: Ca-MMT, Ca-MMT (5 min), Ca-MMT (10 min), Ca-MMT (15 min)



Rys. 6. Zdolność do wymiany jonowej (CEC) otrzymana dla próbek K-MMT poddanych działaniu pola ultradźwięków w zadanym przedziale czasu: K-MMT, K-MMT (5 min), K-MMT (10 min), K-MMT (15 min), Na-MMT (Specjal)

Fig. 6. The ion exchange capacity (CEC) obtained for samples K-MMT subjected to an ultrasonic field in a predetermined time interval: K-MMT, K-MMT (5 min), K-MMT (10 min), K-MMT (15 min), Na-MMT (Specjal)

Na rysunku 6 przedstawiono wyniki badań CEC dla próbek bentonitu zmodyfikowanego kationami potasu (K-MMT) oraz dla próbki komercyjnego bentonitu Na-MMT (Specjal). Modyfikacja chemiczna kationami potasu nie prowadzi do otrzymania pożądanej wartości CEC, zbliżonej do osiągniętej dla komercyjnego bentonitu Na-MMT (Specjal). Wartość ta jest o około 10% niższa od wartości CEC uzyskanej dla Na-MMT (Specjal), przy czym jest ona wyższa od wartości CEC uzyskanej dla bentonitu wapniowego (por. rys. 5). Dopiero wprowadzenie czynnika fizycznego w postaci pola ultradźwięków powoduje widoczne zmiany w wartościach CEC. Czas działania ultradźwięków ma znaczenie. Dla czasu działania ultradźwięków w przedziale 10–15 minut otrzymuje się wartość CEC na poziomie 76 mmol/100 g. Uzyskany poziom wartości CEC jest nieco niższy od uzyskanego dla Na-MMT (Specjal). Fakt ten może być przyczyną różnicy w promieniach kationów sodu i potasu. Kation potasu ma dłuższy promień jonowy (138 pm) od kationu sodu (102 pm) i od kationu wapnia (100 pm) obecnego w bentonicie wapniowym, stąd też większy rozmiar kationu potasu może utrudniać proces wymiany jonowej. Wprowadzenie czynnika fizycznego w postaci pola ultradźwięków w zadanym przedziale czasu (10–15 minut) powoduje korzystną zmianę w strukturze montmorylonitu (zwiększa się przestrzeń międzypakietowa), co wpływa na zwiększenie zdolności do wymiany jonowej w MMT.

4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań FTIR i UV-Vis stwierdzić można, że rodzaj i sposób prowadzenia modyfikacji wpływa na strukturę, a przy tym na zdolność do wymiany jonowej (CEC) montmorylonitu zawartego w bentonicie wapniowym. Przeprowadzone modyfikacje fizyczne (pole ultradźwięków), chemiczne (dodatek K_2CO_3) oraz chemiczno-fizyczne (dodatek K_2CO_3 i pole ultradźwięków) dla bentonitu wapniowego

Figure 6 presents the results of CEC for the samples of bentonite modified by potassium cations (K-MMT) and for the sample of commercial bentonite, Na-MMT (Specjal). The chemical modification by potassium cations does not lead to the desired value CEC similar to that achieved for commercial bentonite Na-MMT (Specjal). This value is about 10% lower than the value obtained for the CEC Na-MMT (Specjal), the latter being higher than the value obtained for the CEC calcium bentonite (cf. Fig. 5). The introduction of the physical factor in the form of an ultrasonic field causes a substantial change in the values of CEC. The duration of action of ultrasound is important. For the duration of ultrasound activity in the range of 10–15 minutes, the CEC value is less than 76 mmol/100 g. The level of the CEC is slightly lower than that obtained for Na-MMT (Specjal). This may be the reason for the difference in radii of the cations sodium and potassium. Potassium cations have a longer ionic radius (138 pm) than the sodium cation (102 pm) and the calcium cation (100 pm) present in calcium bentonite and hence the larger size of potassium cation may obstruct the ion-exchange process. The incorporation of the physical factor of an ultrasonic field in a predetermined period of time (10–15 minutes) results in a favourable change in the structure of montmorillonite (increased interlayer space), which increases with ion exchange in the MMT.

4. Conclusions

Based on the results of FTIR and UV-Vis research it can be seen, that the type and method of modification affects the structure, as well as the ability to ion exchange (CEC) montmorillonite contained in the calcium bentonite. Modifications carried out physically (ultrasound field), chemically (addition of K_2CO_3) and chemically-physically (addition of K_2CO_3 and the ultrasound field) for calcium bentonite containing mont-

zawierającego w strukturze montmorylonitu kationy wapnia dają możliwość uzyskania wyższych wartości CEC od wartości CEC uzyskanej dla nieaktywowanego bentonitu. Tylko w jednym przypadku, dla próbki K-MMT(5 min), otrzymano wartość porównywalną z wartością CEC uzyskaną dla bentonitu wapniowego. Przyczyny tego zjawiska można się dopatrywać w zbyt krótkim czasie działania pola ultradźwięków. Odpowiednio długi czas jest konieczny do przeprowadzenia zmian w strukturze MMT, tak by zapewnić jak najlepszą wydajność procesu wymiany jonowej. Otrzymane wyniki eksperymentalne będą wzięte pod uwagę w dalszym etapie prac, w którym uzyskane bentonity na drodze modyfikacji fizycznej i chemicznej zostaną użyte jako materiały wiążące w masach klasycznych oraz poddane badaniom wybranych właściwości technologicznych.

morillonite in the structure of calcium cations makes it possible to obtain higher values of CEC compared to values obtained for the non-activated bentonite. Only in one case, for the K-MMT (5 min) was observed a comparable value with the CEC value of the resulting calcium bentonite. The reasons for this phenomenon can be found in the short duration of the operation of the ultrasonic field. Correspondingly a long timeframe is necessary to carry out changes in the structure of MMT, in order to ensure the best performance of the ion-exchange process. Obtained results will be taken into account at a later stage of research, in which the physically or chemically modified bentonites will be used as binders in the green sand and tested for selected technological properties.

Podziękowania

Badania finansowane z grantu dziekańskiego 2017 nr 15.11.170.597.

Acknowledgements

The work was supported by the Dean's grant 2017 no. 15.11.170.597.

Literatura/References

1. Nones J., H. Gracher Riella, A. Gonçalves Trentin, J. Nones. 2015. „Effects of bentonite on different cell types: A brief review”. *Applied Clay Science* 105–106 : 225–230.
2. Olejnik M. 2008. „Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie”. *Techniczne Wyroby Włókiennicze* 16 (3–4) : 67–74.
3. Zazoua A., I. Kazane, N. Khedimallah, C. Dernane, A. Errachid, N. Jaffrezic-Renault. 2013. „Evidence of ammonium ion-exchange properties of natural bentonite and application to ammonium detection”. *Materials Science and Engineering C* 33 (8) : 5084–5089.
4. Rabek J.F. 2013. *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
5. Lewandowski L. 1997. *Tworzywa na formy odlewnicze*. Kraków: Wydawnictwo Naukowe AKAPIT.
6. Wyszomirski P., E. Lewicka. 2005. „Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu”. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 21 (3) : 5–19.
7. Önal M. 2016. „Physicochemical properties of bentonite: An overview”. *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series B: Chemistry, Chemical Engineering* 52 (2) : 7–21.
8. Tabak A., M. Kaya, N. Yilmaz, K. Meral, Y. Onganer, B. Caglar, O. Sungur. 2014. „Pyronin Y (basic xanthene dye)-bentonite composite: A spectroscopic study”. *Journal of Molecular Structure* 1059 : 271–279.
9. Pagacz J., K. Pielichowski. 2007. „Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii”. *Czasopismo Techniczne. Chemia* 104 (1-Ch) : 133–147.
10. Kuczyńska H., E. Kamińska-Tarnawska, P. Majkrzak. 2008. „Wpływ modyfikacji montmorylonitu na właściwości reologiczne organicznych układów powłokotwórczych z jego udziałem”. *Polimery* 53 (7–8) : 551–558.
11. Sarbak Z. 2010. „Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów”. *Metrologia* 15 (1) : 77–92.
12. Rybiński P., G. Janowska. 2013. „Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerowych. Cz. I. Nanokompozyty elastomerowe z montmorylonitem lub haloizytem”. *Polimery* 58 (5) : 325–341.
13. Chmielarz L. 2012. Naturalne krzemiany warstwowe jako materiały do syntezy katalizatorów dla procesu DeNOx. W *Adsorbenty i katalizatory: Wybrane technologie a środowisko*, 7–29. Rzeszów: Uniwersytet Rzeszowski.
14. Dobosz S.M. 2007. Zmniejszenie wrażliwości mas bentonitowych na zmianę wilgotności. W *X Konferencja Odlewnicza TECHNICAL „Odlewnictwo XXI wieku – technologie, maszyny i urządzenia odlewnicze”*, 21–27. Kraków: AGH, Wydział Odlewnictwa, Nowa Sól: P.P.P. TECHNICAL sp. z o.o.
15. Grabowska B., M. Holtzer, I. Kot, D. Kwaśniewska-Królikowska. 2011. „Spectrophotometry application for the montmorillonite content determination in moulding sands with bentonite”. *Metallurgy and Foundry Engineering* 37 (1) : 73–79.

16. Kurleto Ż., Ł. Szymański, K. Kaczmarska. 2016. Glinokrzemiany stosowane w przemyśle odlewniczym. Część I: Budowa, właściwości, zastosowania. W *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce: Nauki techniczne i inżynierskie*, Cz. 4, red. J. Leśny, J. Nyckowiak, 14–20. Poznań: Wydawnictwo Młodych Naukowców.
17. Kurleto-Kozioł Ż., B. Grabowska. 2016. „Study on the activation of calcium montmorillonite (Ca-MMT) by sodium cations”. *Metallurgy and Foundry Engineering* 42 (3) : 171–178.
18. Grabowska B., K. Kaczmarska, A. Bobrowski, Ż. Kurleto, N. Mrówka, S. Żymankowska-Kumon. 2015. „Zdolność wymiany jonowej (CEC) attapulgitu – glinokrzemianu z grupy pałgorskitów”. *Archives of Foundry Engineering* 15 (sp.is. 4) : 43–46.
19. Harasowski J., H. Paczek. 1966. *Method of activating bentonite clays*. U.S. Patent No. 3,240,616. United States Patent Office.
20. Bolewski A., W. Żabiński (red.). 1979. *Metody badań minerałów i skał*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne.