

Synteza kompozytów poli(kwas akrylowy)-bentonit oraz poliakryloamid-bentonit do zastosowań adsorpcyjnych

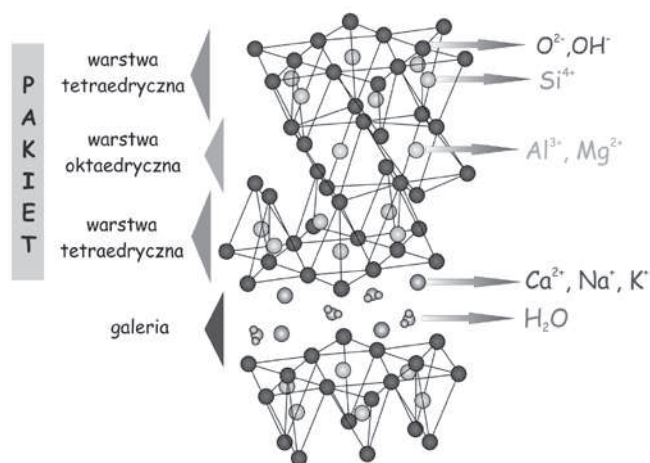
Piotr NATKAŃSKI, Anna BIAŁAS, Piotr KUŚTROWSKI – Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 7, 742-749

Wstęp

Minerały ilaste są dodawane do polimerów w celu polepszenia ich właściwości termicznych i mechanicznych. Wyzwaniem w syntezie tego typu kompozytów jest połączenie hydrofilowego materiału warstwowego z hydrofobową częścią organiczną. W celu zapewnienia kontaktu pomiędzy składnikami materiału stosowany jest najczęściej dodatek surfaktantu (np. czwartorzędowych soli amoniowych), którego grupy funkcyjne oddziałują elektrostatycznie z warstwami minerału, a łańcuch węglowodorowy ułatwia wnikanie polimeru. W przypadku makrocząsteczek zawierających grupę karboksylową może dojść do wymiany jonowej z kationami równoważącymi ujemny ładunek warstw materiału ilastego, co eliminuje konieczność używania surfaktantu [1].

Minerałami stosowanymi do syntezy kompozytów są powszechnie występujące w przyrodzie glinokrzemiany warstwowe, najczęściej z grupy bentonitów. Podstawowym składnikiem bentonitu jest montmorylonit, minerał zbudowany z warstw, w skład których wchodzi dwie podwarstwy złożone z tetraedrów krzemotlenowych i umieszczona między nimi podwarstwa oktaedrów glinotlenowych, z jedną trzecią atomów tlenu tworzących grupy hydroksylowe. Część jonów Al^{3+} jest zastąpiona przez kationy na niższym stopniu utlenienia, co prowadzi do generowania ujemnego ładunku całej warstwy. Ładunek ten jest kompensowany przez kationy, najczęściej Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , czy Mg^{2+} , zlokalizowane w przestrzeniach międzywarstwowych. Kationy pozaszkieletowe mogą brać udział w wymianie jonowej lub reakcji chemicznej umożliwiającej wprowadzenie do galerii substancji organicznych. Struktura montmorylonitu została przedstawiona na Rysunku 1.



Rys. 1. Struktura montmorylonitu

Istnieją trzy zasadnicze metody otrzymywania kompozytów polimero-glinokrzemianowych oparte na wprowadzaniu części organicznej do przestrzeni międzywarstwowych materiału ilastego: (i) polimeryzacja *in situ*, (ii) interkalacja polimeru z jego roztworu lub (iii) w stopionej

formie. W przypadku używania roztworów, krzemian warstwowy musi pęcznieć w rozpuszczalniku monomerów lub polimerów. Wprowadzenie stopionego polimeru do minerału nie wymaga użycia rozpuszczalnika, co jest zaletą w przypadku konieczności stosowania toksycznych solwentów organicznych. Ograniczeniem tej metody jest jednak ilość wprowadzanego materiału warstwowego (zwykle do 4% wag.) i możliwość używania tylko polimerów termoplastycznych [2].

Jedną z grup polimerów, które można zastosować do tworzenia kompozytów, są hydrożele o właściwościach hydrofilowych, wykazujące tendencję do pęcznienia w rozpuszczalniku wodnym. Cechy te w połączeniu z budową chemiczną hydrożeli sprawiają, że mogą być one stosowane w wielu różnych aplikacjach, w tym także w adsorpcji zanieczyszczeń kationowych. Zsyntetyzowane na bazie hydrożeli kompozyty były użyte z powodzeniem m.in. do usuwania kationów metali ciężkich z wody [3].

Niekorzystny wpływ nadmiaru żelaza na organizm ludzki powoduje, że poszukuje się skutecznego adsorbenta kationów Fe(III) do uzdatniania wody pitnej [4]. W przedstawionej pracy zaproponowano wykorzystanie w tej roli kompozytów hydrożelowo-bentonitowych utworzonych na bazie kwasu akrylowego lub akryloamidu, użytych jako monomery w procesie polimeryzacji interkalacyjnej, oraz naturalnego glinokrzemianu.

Część eksperymentalna

Materiały

Do syntezy badanych kompozytów wykorzystano bentonit (BZ) pochodzący ze złóż Jelsovy Potok w Słowacji (BENTONIT SPECJAL, ZGM Zębiec) o zawartości montmorylonitu min. 75% wag. Jako monomery użyto akryloamid (AAm) (Sigma-Aldrich) oraz kwas akrylowy (AA) (Arkema, Poland). Monomerem sieciującym i inicjatorem były odpowiednio N,N'-metylenobisakryloamid (MBA) (Sigma-Aldrich) oraz nadsiarazan amonu (POCH). W testach adsorpcyjnych zastosowano azotan żelaza(III) (POCH).

Synteza

Kompozyty hydrożelowo-bentonitowe na bazie zarówno nieusieciowanego akryloamidu (BZ-PAAm) i kwasu akrylowego (BZ-PAA), jak i ich usieciowanych form, oznaczonych w pracy jako BZ-PAAm-MBA i BZ-PAA-MBA, zostały zsyntetyzowane metodą polimeryzacji interkalacyjnej *in situ*. We wszystkich syntezach zachowano identyczny stosunek wagowy części polimerowej do nieorganicznej równy 1:1, oraz stałą ilość użytego inicjatora (1% mol. względem monomerów). Do sporządzenia usieciowanych form polimerów opartych na kwasie akrylowym oraz akryloamidzie zastosowano N,N'-metylenobisakryloamid w ilości 1% mol.

Zawiesina montmorylonitu zawierająca 10% wag. monomerów (w tym również w wybranych przypadkach monomer sieciujący) była mieszana w temperaturze pokojowej przez dobę. Przed roz-

poczęciem procesu polimeryzacji usunięto z układu tlen poprzez barbotaż argonem przez ok. 10 min, a następnie dodano nadsiarżan amonu. Reakcję polimeryzacji prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 60°C. Otrzymane kompozyty rozdrobiono na kawałki, wysuszono w 60°C przez 3 doby, a następnie zmielono w młynie kulowym.

Metody

Badania strukturalne bentonitu oraz otrzymanych kompozytów zostały przeprowadzone z użyciem proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D2 Phaser wyposażonego w lampę miedziową ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) z krokiem $0,02^\circ$ w zakresie 2θ od 3 do 40° . Widma IR zarejestrowano za pomocą spektrometru FT-IR Nicolet 6700 wyposażonego w detektor MCT-a oraz przystawkę do pomiaru osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR – ang. *Attenuated Total Reflectance*). Widma zebrano dla próbek w postaci proszku w zakresie liczb falowych $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ wykonując 200 skanów z rozdzielczością 2 cm^{-1} .

Materiały kompozytowe przebadano w roli adsorbentów kationów żelaza(III) z wodnych roztworów azotanowych w stałej temperaturze 30°C. W tym celu sporządzono roztwory jonów Fe^{3+} o objętości 50 mL w zakresie stężeń od 48 mg/L do 1120 mg/L, do których wprowadzano po 0,1 g adsorbentu. Proces sorpcji prowadzono przez 5 dni. Zmiany stężenia jonów żelaza(III) w badanych roztworach określano w oparciu o metodę rodankową za pomocą spektrofotometru Merck Spectroquant Pharo 100 VIS. Pojemność sorpcyjną kompozytów względem jonów Fe^{3+} obliczono z następującego równania:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

gdzie: q_e – pojemność sorpcyjna względem jonów Fe^{3+} (mg/g); C_0 – początkowe stężenie jonów Fe^{3+} w roztworze (mg/L); C_e – stężenie jonów Fe^{3+} w stanie równowagi (mg/L); V – objętość roztworu azotanu żelaza(III) (L); m – masa adsorbentu (g).

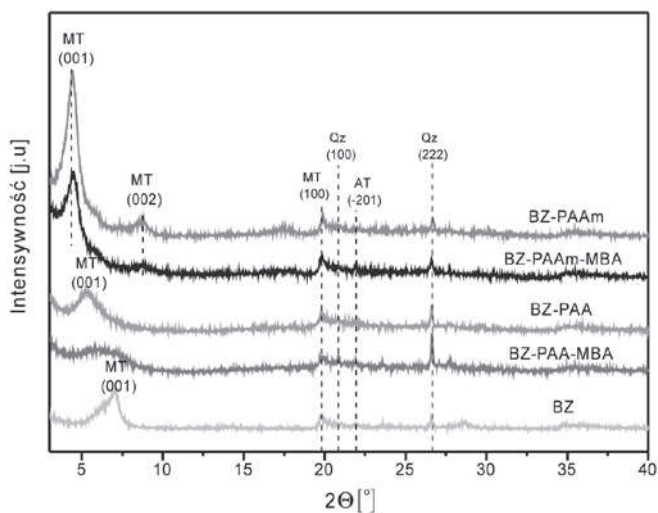
Omówienie wyników

Na Rysunku 2 przedstawiono dyfraktogramy proszkowe zarejestrowane dla naturalnego bentonitu (BZ) oraz zsyntetyzowanych kompozytów. Po wprowadzeniu hydrożelu zaobserwować można przesunięcie refleksu (001), charakterystycznego dla fazy montmorylonitu (MT) dominującej w badanym bentonicie, w stronę niższych wartości kątów 2θ , co dowodzi udanej interkalacji łańcuchów polimerowych do przestrzeni międzypakietowych montmorylonitu. W oparciu o prawo Bragga wyrażone zależnością:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

obliczono odległości międzypakietowe, których wartości zestawiono w Tabelcy I.

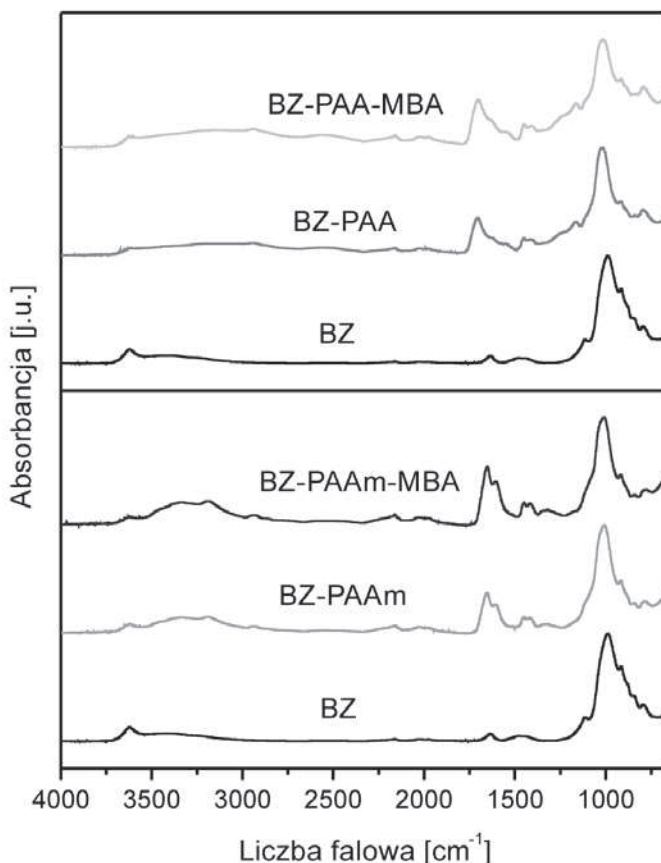
W przypadku kompozytu utworzonego na bazie usieciowanego poli(kwasu akrylowego), wraz z interkalacją nastąpiła częściowa delaminacja warstw glinokrzemianu, o czym świadczy znaczne zmniejszenie intensywności oraz poszerzenie refleksu (001) uniemożliwiające w praktyce wiarygodne wyznaczenie położenia jego maksimum. W przeciwieństwie do kompozytów na bazie PAA, w materiałach zawierających poli(akryloamid) widoczny jest wzrost uporządkowania pakietów montmorylonitu, czego dowodem jest pojawienie się refleksu (002). Na zarejestrowanych obrazach odnotować można również obecność linii dyfrakcyjnych odpowiadających zawartości innych faz krystalicznych występujących w naturalnym bentonicie. Względnie duża intensywność refleksów umożliwia identyfikację obecności kwarcu (Qz) oraz albitu (AT).



Rys. 2. Obrazy dyfrakcyjne wyjściowego bentonitu (BZ) oraz kompozytów (BZ-PAAm, BZ-PAA, BZ-PAAm-MBA oraz BZ-PAA-MBA)

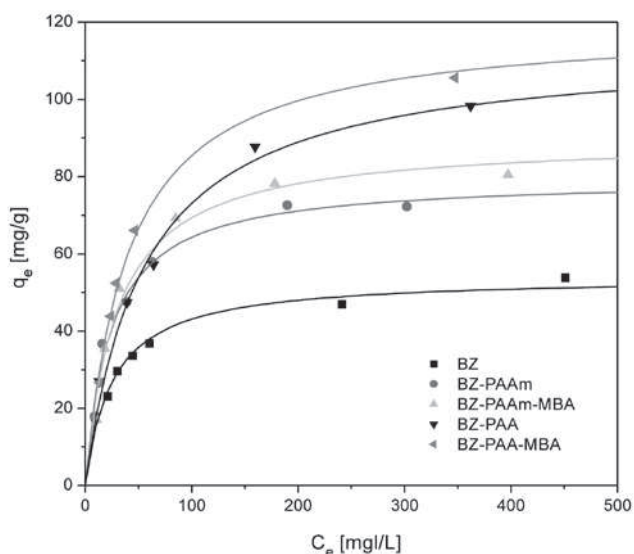
Większy wgląd w strukturę naturalnego oraz modyfikowanego bentonitu uzyskano za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Zebrane widma FT-IR dla wszystkich testowanych materiałów przedstawiono na Rysunku 3.

Dla naturalnego bentonitu obserwowane są pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających grup OH obecnych w grupach silanowych (Si-OH) (3620 cm^{-1}) oraz drgań rozciągających i zginających H-OH w cząsteczkach wody zaadsorbowanej na powierzchni glinokrzemianu, odpowiednio przy 3430 i 1635 cm^{-1} . Widoczne są również pasma odpowiadające drganiom rozciągającym antysymetrycznym w tetraedrach SiO_2 (990 i 1115 cm^{-1}) oraz drganiom zginającym wiązań O-H w grupach Al_2OH (915 cm^{-1}) i MgAlOH (842 cm^{-1}) [5 ÷ 7]. Pasma występujące przy 795 cm^{-1} potwierdza obecność kwarcu w badanym bentonicie.



Rys. 3. Widma FT-IR wyjściowego bentonitu (BZ) oraz kompozytów (BZ-PAAm, BZ-PAA, BZ-PAAm-MBA oraz BZ-PAA-MBA)

Na widmach FT-IR zarejestrowanych dla kompozytów hydrożelowo-bentonitowych zaobserwowano pasma typowe dla struktury montmorylonitu, jak również pochodzące od części polimerowej. Dla wszystkich użytych matryc hydrożelowych widoczne są pasma odpowiadające drganiom wiązań w łańcuchu głównym: 2950 cm⁻¹ (C-H rozciągające), 1460 cm⁻¹ (C-H deformacyjne), 1316 cm⁻¹ (C-C rozciągające) i 1117 cm⁻¹ (C-H zginające w płaszczyźnie). Maksima absorpcji przy 1650 oraz 1606 cm⁻¹, obserwowane na widmach BZ-PAAm i BZ-PAAm-MBA, przypisywane są odpowiednio drganiom rozciągającym wiązań C=O oraz drganiom zginającym w płaszczyźnie wiązań N-H w grupach amidowych [8]. Na widmach kompozytów opartych na poli(kwasie akrylowym), pasmo przy 1706 cm⁻¹ związane jest z drganiami rozciągającymi C=O w niezdysonowanej grupie karboksylowej. Maksima absorpcji przy 1552 i 1410 cm⁻¹ są natomiast charakterystyczne odpowiednio dla antysymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązania C-O w grupach karboksylowych [9].



Rys. 4. Izotermy adsorpcji kationów Fe³⁺ z roztworu wodnego dla bentonitu oraz kompozytów hydrożelowo-bentonitowych wyznaczone w temperaturze 30°C

Na Rysunku 4 przedstawiono wyniki adsorpcji kationów Fe³⁺ z roztworów azotanu żelaza(III) dla wyjściowego materiału warstwowego oraz zsyntetyzowanych kompozytów. Wartości pojemności sorpcyjnej w stanie równowagi (q_e) były mierzone po 5 dniach kontaktu adsorbentu z roztworem w temperaturze 30°C. Do otrzymanych punktów eksperymentalnych dopasowano modelowe izotermy adsorpcji korzystając z zależności opisanych przez Langmuira i Freundlicha, wyrażonych kolejno równaniami:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

gdzie q_m , K_L i C_e oznaczają odpowiednio wielkość adsorpcji odpowiadającą wypełnieniu monowarstwy, stałą równowagi adsorpcji i równowagowe stężenie jonów żelaza(III) w roztworze,

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

gdzie C_e jest równowagowym stężeniem jonów żelaza(III) w roztworze, a K_f i n prezentują stałe charakterystyczne dla danego adsorbentu i adsorbentu w określonej temperaturze. W Tabelcy I zestawiono wyniki dopasowania punktów eksperymentalnych opierając się na w zaprezentowanych modelach adsorpcji.

Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, iż wprowadzenie modyfikatora hydrożelowego do naturalnego glinokrzemianu warstwowego znacząco zwiększa jego pojemność sorpcyj-

ną względem jonów Fe³⁺. Pozytywny wpływ na działanie badanych kompozytów ma ponadto usieciowanie utworzonego polimeru. Największą pojemnością sorpcyjną charakteryzuje się materiał kompozytowy uzyskany na bazie usieciowanego poli(kwasu akrylowego). Efekt ten może być spowodowany silnymi oddziaływaniami pomiędzy grupami COO⁻, a wielowartościowymi kationami Fe³⁺, co zostaje potwierdzone lepszym dopasowaniem modelu Langmuira w porównaniu do izotermy Freundlicha. Częściowa delaminacja pakietów montmorylonitowych, która ma miejsce w przypadku omawianego kompozytu, dodatkowo sprzyja zwiększeniu powierzchni aktywnej w adsorpcji jonów metalu.

Tabelca I

Odległości międzypłaszczyznowe d_{001} oraz parametry dopasowania modeli adsorpcyjnych dla badanych materiałów

Preparat	Odległość międzypłaszczyznowa $d(001)$, Å	Model Langmuira			Model Freundlicha		
		q_m (x 10 ⁻³ g g ⁻¹)	K_L (x 10 ³ L mol ⁻¹)	R ²	K_f	n	R ²
BZ	12,6	54,1	0,039	0,9750	12,15	4,05	0,9600
BZ-PAAm	19,8	79,5	0,042	0,9797	15,91	3,58	0,8910
BZ-PAAm-MBA	20,1	89,7	0,034	0,9760	16,73	3,57	0,8340
BZ-PAA	16,4	113,6	0,018	0,9870	13,22	2,86	0,9546
BZ-PAA-MBA	-	119,6	0,025	0,9942	16,51	3,05	0,9166

Podsumowanie i wnioski

Naturalny glinokrzemian warstwowy można stosunkowo prosto zmodyfikować, z pominięciem etapu wstępnej organofilizacji, wprowadzając do galerii międzywarstwowych łańcuchy hydrożelowe – poli(kwasu akrylowego) lub poliakryloamidu. Udaną interkalację potwierdzają komplementarnie proszkowa dyfrakcja rentgenowska (przesunięcie refleksu (001) pochodzącego od fazy montmorylonitu świadczące o wzroście odległości międzywarstwowej) oraz spektroskopia w podczerwieni (pojawienie się drgań charakterystycznych dla wprowadzonych makromolekuł organicznych). Przeprowadzona modyfikacja skutkuje znaczącym wzrostem pojemności sorpcyjnej materiału względem kationów Fe(III), co pozwala przypuszczać, że opracowane kompozyty mogą znaleźć zastosowanie jako adsorbenty zanieczyszczeń kationowych z roztworów wodnych.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu N N507 217640. Piotr Natkański składa podziękowania programowi stypendialnemu DOCTUS, współfinansowanemu przez Europejski Fundusz Społeczny, za wsparcie finansowe. Badania zostały zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08). Autorzy wyrażają wdzięczność Zakładom Górniczo-Metalowym Zębic za udostępnienie wyjściowej formy bentonitu oraz pani Krystynie Fajfer za pomoc przy realizacji badań sorpcyjnych.

Literatura

1. Tran N.H., Dennis G.R., Milev A.S., Kamali Kannangara G.S., Wilson M.A., Lamb R.N.: *Interactions of sodium montmorillonite with poly(acrylic acid)*. Journal of Colloid and Interface Science 2005, **290**, 392–396.
2. Nguyen Q.T., Baird D.G.: *Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties*. Advances in Polymer Technology 2006, **25**, 270–285.
3. Bulut Y., Akcay G., Elma D., Serhatli I.E.: *Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability*. Journal of Hazardous Materials 2009, **171**, 717–723.
4. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.: *Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions*. Adsorption 2006, **12**, 185–204.
5. Sakizci M., Alver B.E., Alver O., Yorukogullari E.: *Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey*. Journal of Molecular Structure 2010, **969**, 187–191.
6. Lakshmi M.S., Sriranjani M., Bakrudeen H.B., Kannan A.S., Mandal A.B., Reddy B.S.R.: *Carvedilol/montmorillonite: Processing, characterization and release studies*. Applied Clay Science 2010, **48**, 589–593.
7. Zhao G., Zhang H., Fan Q., Ren X., Li J., Chen Y., Wang X.: *Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites*. Journal of Hazardous Materials, 2010, **173**, 661–668.
8. Tang Q., Wu J., Lin J., Li Q., Fan S.: *Two-step synthesis of polyacrylamide/polyacrylate interpenetrating network hydrogels and its swelling/deswelling properties*. Journal of Material Science 2008, **43**, 5884–90.
9. Molu Z.B., Seki Y., Yurdakoc K.: *Preparation and characterization of poly(acrylic acid)/pillared clay superabsorbent composite*. Polymer Bulletin 2010, **64**, 171–183.

Mgr Piotr NATKAŃSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (2009). Obecnie jest doktorantem Środowiskowego Studium Doktoranckiego IMIM PAN – UJ z zakresu inżynierii materiałowej. Zainteresowania naukowe: chemia polimerów, materiały kompozytowe. Jest współautorem 3 artykułów naukowych oraz 17 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Adres e-mail: piotr.natk@gmail.com.

Telefon kontaktowy: (12) 663 2096.

Dr Anna BIAŁAS jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (1994). Stopień doktora uzyskała na Wydziale Chemii UJ (2004). Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Technologii Chemicznej UJ. Zainteresowania naukowe: chemia ciała stałego, kataliza środowiskowa. Jest współautorką 32 artykułów naukowych oraz 60 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Adres e-mail: anbialas@chemia.uj.edu.pl.

Telefon kontaktowy: (12) 663 2286.

Dr hab., prof. UJ Piotr KUŚTROWSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (1995). Stopień naukowy doktora (2000) oraz doktora habilitowanego (2007) uzyskał na Wydziale Chemii UJ. Za działalność naukową wielokrotnie nagradzany przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Rektora UJ. Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Zakładzie Technologii Chemicznej UJ kierując Zespołem Technologii Organicznej oraz Wydziałową Pracownią Spektrometrii Fotoelektronów ESCA. Zainteresowania naukowe: synteza i modyfikacja materiałów porowatych, kataliza. Jest współautorem 104 artykułów naukowych oraz 219 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Adres e-mail: kustrows@chemia.uj.edu.pl.

Telefon kontaktowy: (12) 663 2006.

Pomorskie Dni Energii 2012

W Gdańsku o nowoczesnych technologiach pozyskiwania i wykorzystywania energii odnawialnej

W październiku 2012 roku Gdańsk zaprasza na Pomorskie Dni Energii. Impreza odbywająca się przez trzy dni będzie okazją do dyskusowania na temat najnowocześniejszych technologii pozyskiwania i wykorzystywania energii ze źródeł odnawialnych, sposobów jej magazynowania i oszczędzania. Organizatorzy zachęcają do udziału w spotkaniach przede wszystkim przedsiębiorców, którzy będą mogli dowiedzieć się, jak sfinansować inwestycję w odnawialne źródła energii oraz obejrzeć dostępne rozwiązania technologiczne oferowane przez innowatorów. Dla zwiedzających udział w Pomorskich Dniach Energii jest bezpłatny.

Targi będą dostępne dla zwiedzających w terminie od 25 do 27 października 2012 r. na terenie Międzynarodowych Targów Gdańskich przy ul. Żąglowej 11.

(<http://www.funduszeonline.pl/21.06.12>)