

# Zdolność wymiany jonowej (CEC) attapulgitu - glinokrzemianu z grupy pałygorskitów

B. Grabowska\*, K. Kaczmarek, A. Bobrowski, Ż. Kurleto, N. Mrówka, S. Żymankowska-Kumon

AGH University of Science and Technology, Department of Casting Process Engineering,  
Faculty of Foundry Engineering, Reymonta 23 St, 30-059 Krakow, Poland

\*Contact in writing: e-mail: [beata.grabowska@agh.edu.pl](mailto:beata.grabowska@agh.edu.pl)

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

## Streszczenie

Dane literaturowe wskazują, że istnieje możliwość prowadzenia modyfikacji glinokrzemianów na drodze fizycznej lub chemicznej. Zabieg ten prowadzi się głównie poprzez wymianę kationów w przestrzeni między pakietowej w celu poprawy właściwości adhezyjnych i termostabilnych minerałów. W pracy przeprowadzono charakterystykę termiczną i strukturalną attapulgitu (APT) pod kątem jego zdolności do wymiany jonowej (CEC). Stwierdzono, że attapulgit jako naturalny minerał wykazuje niską wartość CEC w zakresie temperatury

23-700 °C w porównaniu do stosowanego szeroko montmorylonitu aktywowanego jonami sodu (MMT-Na). Niska wartość CEC attapulgitu wynika z jego budowy krystalicznej, stąd przeprowadzenie modyfikacji chemicznej APT stanowi kolejny etap prac w tym obszarze.

**Słowa kluczowe:** Glinokrzemiany, Pałygorskit, Attapulgit, Zdolność do wymiany jonowej, Masy klasyczne

## 1. Wprowadzenie

Attapulgit (APT) należy do (nano)glinokrzemianów włóknistych z grupy pałygorskitów o wzorze chemicznym  $Mg_5[Al]Si_8O_{20}(OH)_2(OH)_4 \cdot 4H_2O$ . Podobnie jak montmorylonit (MMT) jest szeroko stosowany jako adsorbent, nośnik katalityczny, środek adhezyjny, dodatek do żywności i leków oraz, ostatnio, jako nanonapełniacz polimerów [1]. Struktura tego glinokrzemianu jest trójpoziomowa. Najmniejszą jednostkę strukturalną APT stanowią pojedyncze kryształy włókniste o długości 500-2000 nm średnicy 10-30 nm. Każdy pojedynczy kryształ jest zbudowany z wielu jednostek, którymi są czworościany składające się z połączonych dwóch atomów krzemu i dwóch atomów tlenu. Pomiędzy sąsiadującymi jednostkami znajduje się pięć atomów glinu połączonych tetraedrycznie

z pięcioma atomami tlenu. Układy te są związane z atomami tlenu tworząc strukturę krystaliczną w postaci włókna [1-3]. Taka struktura oraz wynikające z niej właściwości fizykochemiczne dały podstawę do podjęcia próby aplikacji attapulgitu w technologii mas formierskich [4]. Prezentowana praca stanowi jeden z etapów badań nad jego właściwościami w kontekście zastosowania w odlewnictwie. Dane literaturowe wskazują również, że istnieje możliwość przeprowadzenia modyfikacji struktury APT na drodze fizycznej lub chemicznej. Zabieg ten prowadzi się głównie w celu poprawy właściwości adhezyjnych i termostabilnych minerałów, jak też zwiększenia CEC glinokrzemianu [3]. Fakt ten został już wzięty pod uwagę przez autorów i przeprowadzenie modyfikacji APT stanowi kolejny etap prac w tym obszarze.

## 2. Metodyka badań

### 2.1. Materiały

- Podczas wykonywania badań użyto następujące materiały:
- attapulgit (APT, ASHAPURA group of industries),
  - montmorylonit nieaktywowany (MMT-Ca, ZGM Zębiec S.A.),
  - montmorylonit aktywowany (MMT-Na, ZGM Zębiec S.A.),
  - roztwór trietylenotetraaminy (Aldrich 90460, POCH S.A.),
  - $\text{CuSO}_4$  (siarczan (VI) miedzi(II), bezwodny, MERCK),
  - woda destylowana.

### 2.2. Urządzenia

- Podczas wykonywania badań użyto następujące urządzenia:
- spektrofotometr VIS ODYSSEY DR/2500 firmy HACH,
  - analizator termiczny NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®,
  - spektrometr IR typu Digilab Excalibur FTS 3000 Mx z detektorem DTGS firmy Bio-Rad,
  - ręczna prasa hydrauliczna firmy Specac,
  - piec muflowy typu SNOL 8,2/1100.

### 2.3. Pomiar spektrofotometryczny

W celu określenia CEC do odważonej ilości glinokrzemianu wprowadzono wodę w stosunku wagowym 1:20, a następnie całość dyspergowano ultradźwiękami. Do tak otrzymanej suspensji dodano 10 ml 0,01M roztworu  $\text{Cu(II)}$ -trietylenotetraaminy, po czym całość wirowano do momentu powstania klarownego roztworu wymaganego przy pomiarze fotometrycznym. Oznaczenie spektrofotometryczne otrzymanego roztworu prowadzono przy długości fali 620 nm w 10 mm kuwecie względem wody jako próby zerowej. CEC wyznaczano przy uwzględnieniu sporządzonej krzywej kalibracyjnej i różnicy pomiarowej.

### 2.4. Analiza termiczna

Analiza termiczna została wykonana przy użyciu analizatora termicznego pozwalającego na równoczesne wykonanie pomiarów TG i DSC. Gwarantuje to uzyskanie niezależnych sygnałów rejestrowanych w tych samych warunkach pomiarowych tj. przy tej samej szybkości grzania, atmosferze oraz ciśnieniu. Taki sposób analizy umożliwia uzyskanie kompleksowych informacji dotyczących charakterystyki cieplnej badanej próbki. Parametry pomiaru TG-DSC: zakres temperatury: 23-1000 °C, prędkość grzania: 10 °/min, atmosfera: powietrze, przepływ gazu: 40 ml/min, materiał tygli: platyna, oraz masa próbki: 10 mg.

### 2.5. Analiza strukturalna

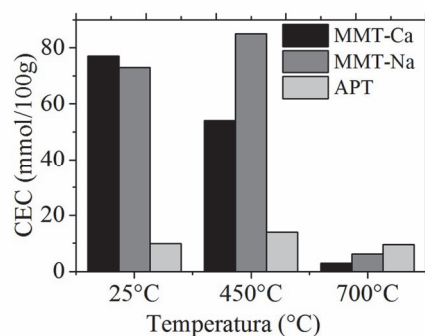
W celu wykonania analizy strukturalnej, umieszczono w moździerzu do 0,2 g badanej próbki oraz około 2 mg KBr. Składniki zostały dokładnie wymieszane i starte. Uzyskaną mieszaninę umieszczono pod prasą hydrauliczną. Następnie mieszanina została sprasowana pod ciśnieniem 200 bar przez około 1 minutę. Kolejno, sporządzoną próbkę wyjęto z prasy i umieszczono w pojemniku spektrometru IR. Analizę

strukturalną otrzymanej próbki prowadzono względem KBr jako widma odniesienia (tła).

## 3. Wyniki i ich analiza

### 3.1. Spektrofotometryczne oznaczenie zdolności do wymiany jonowej

W glinokrzemianach pod kątem ich zastosowania, również w technologii mas formierskich, istotna jest ich zdolność do wymiany jonowej (CEC, ang. cation exchange capacity). CEC wyznacza się wieloma metodami analitycznymi, ale obecnie w tym celu szeroko wykorzystuje się technikę spektrofotometrii. W spektrofotometrii podstawą analityczną jest pomiar absorpcji w badanym analicie zawierającym próbkę oznaczanej substancji. Oznaczenie spektrofotometryczne CEC można prowadzić z udziałem błękitu metylenowego lub kompleksu  $\text{Cu(II)}$ -trietylenotetraaminy (Cu-TET) [5]. W obu metodach podstawową analityczną jest zjawisko adsorpcji błękitu metylenowego lub Cu-TET na cząstkach glinokrzemianu, przy czym okazuje się, że adsorpcja Cu-TET zachodzi łatwiej, a metoda ta staje się mniej czasochłonna w porównaniu do metody błękitu metylenowego [6]. W niniejszej pracy oznaczono spektrofotometrycznie przy udziale Cu-TET zdolność do wymiany jonowej attapulgitu oraz próbek montmorylonitu nieaktywowanego i aktywowanego. Na podstawie przeprowadzonych badań własnych stwierdzono, że montmorylonit zarówno nieaktywowany jaki i aktywowany posiada zdecydowanie większą zdolność do wymiany jonów, aniżeli rozpatrywana próbka attapulgitu (rys. 1). Jest to spowodowane głównie różną ich budową krystaliczną, która w przypadku APT nie pozwala na łatwą wymianę jonów, w taki sposób jak to ma miejsce w warstwowym MMT.



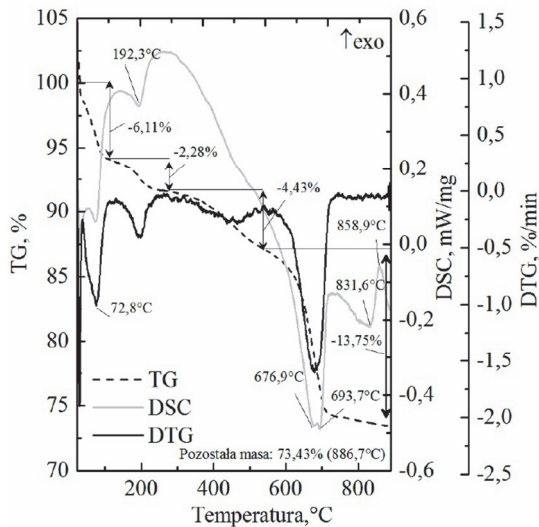
Rys. 1. Wykres zależności CEC od temperatury dla: MMT-Ca, MMT-Na oraz APT

Następnie określono wpływ temperatury (w zakresie 450-700 °C) na zdolność do wymiany jonowej APT. Wygrzewanie minerałów MMT i APT przez 30 minut w temperaturze 450 °C spowodowało zmiany wartości CEC. Dla próbki APT zaobserwowano wzrost CEC, który powiązano z uwalnianiem się ze struktury kationów magnezu, a dalej zastępowaniem ich innymi kationami [2, 3]. Również wzrost CEC stwierdzono w próbce MMT-Na. Spadek wartości CEC odnotowany został tylko w przypadku MMT-Ca. Po wygrzaniu

w temperaturze 700°C (przez 30 minut) próbek glinokrzemianów zaobserwowano spadek wartości CEC, który związane ze zmianami struktury tych minerałów wywołanymi działaniem wysokiej temperatury, które w efekcie spowodowały osłabienie ich zdolności do wymiany jonowej.

### 3.2. Analiza termiczna TG-DSC

W dalszej części badań przeprowadzono charakterystykę termiczną attapulgitu. Badania termiczne (TG-DSC) pozwoliły na określenie przebiegu zmian masy w próbce APT w zakresie temperatury 23-1000 °C. Na krzywej TG zaobserwowano cztery ubytki masy: 6,11%, 2,28%, 4,43% oraz 13,75% (rys. 2).

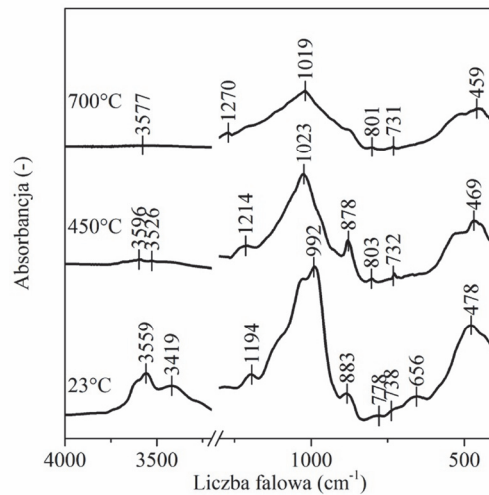


Rys. 2. Krzywe TG-DSC próbki APT

Pierwszy z nich w okolicy 100 °C przypisano uwolnieniu zaadsorbowanej wody słabo związanej ze strukturą glinokrzemianu (tzw. higroskopijnej). Ubytkowi masy towarzyszył pierwszy efekt endotermiczny (krzywa DSC). Drugi ubytek nastąpił w momencie osiągnięcia temperatury ok. 220 °C, gdy została uwolniona reszta wody (tzw. zeolitycznej), a masa próbki zmniejszyła się przy tym o 2,28% (drugi efekt endotermiczny, krzywa DSC). Trzeci ubytek masy miał miejsce w temperaturze 520 °C. Wtedy doszło do uwolnienia wody konstytucyjnej silnie związanej, tj. wbudowanej w strukturę powierzchni glinokrzemianu (4,43%). Przy czym w zakresie temperatury 440-600 °C nie doszło do istotnych ubytków masy (krzywa TG) ani też efektów cieplnych (krzywa DSC), stąd stwierdzono wzrost zdolności do wymiany jonowej zaobserwowany podczas oznaczania CEC. Ostatnią zmianę masy zarejestrowano powyżej temperatury 600 °C (ubytek 13,75%). Przy tym w tym zakresie temperatury zaobserwowano na krzywej DSC wyraźny efekt endotermiczny związany z degradacją strukturalną (proces dehydroksylacji). Zmiany w strukturze potwierdziły przeprowadzone badania strukturalne metodą spektrometrii w podczerwieni (FTIR). Postępujący proces dehydroksylacji powiązany ze zmniejszeniem zdolności do wymiany jonowej glinokrzemianu, co potwierdziły oznaczenia CEC dla próbki APT wygrzanej w temperaturze 700 °C.

### 3.3. Analiza strukturalna (FTIR)

Na rysunku 3 przedstawiono widma IR zarejestrowane dla próbki attapulgitu nie poddanego działaniu temperatury oraz próbek APT wygrzanych w piecu w temperaturze 450 °C i 700 °C. Wyrzwanie próbek APT w ilości 20g prowadzono w tyglach w zadanej temperaturze przez 30 minut.



Rys. 3. Widma IR APT

Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych FTIR można stwierdzić, że w zakresie temperatury 23-700 °C charakterystyczne pasma w rejonie liczb falowych 3700-3400  $\text{cm}^{-1}$  zmniejszają swoją intensywność, a w temperaturze 700 °C praktycznie zanikają [7]. Fakt ten spowodowany jest całkowitą dehydratacją wody między pakietowej. Ponadto ulegają zanikowi w tym zakresie pasma od drgań rozciągających Al-OH i Si-OH (dehydroksylacja, porówn. analiza termiczna TG-DSC). Dodatkowo wraz ze wzrostem temperatury następuje przesunięcie wszystkich pasm w rejonie 1100-450  $\text{cm}^{-1}$ . W tabeli 1 zestawiono charakterystyczne pasma attapulgitu. Zaobserwowane zmiany w strukturze APT poddanego działaniu temperatury jako czynnika fizycznego nie spowodowały zwiększenia zdolności do wymiany jonowej (porówn. wyniki badań CEC).

Tabela 1. Zestawienie charakterystycznych pasm dla próbki APT

APT,			Element struktury/drgania
23°C	450°C	700°C	
3559	3596	3577	Al-OH/Si-OH/ drgania rozciągające
3419	3526	-	-OH/ drgania rozciągające
1194	1214	1270	Al-Al-OH
992	1023	1019	Si-OH
883	878	-	Si-O
778	803	801	Si-O-Me*
738	732	731	Si-O-Me*
478	469	459	Si-O-Si/drgania zginające

\*Me – atom metalu: Al, Mg

## 4. Podsumowanie

Wykazano, że naturalny glinokrzemian z grupy palygorskitów, tj. attapulgit, charakteryzuje się słabą zdolnością do wymiany jonowej w temperaturze pokojowej, a jego wygrzewanie w zakresie temperatury 400-700 °C nie sprzyja wzrostowi CEC. Przy czym na podstawie wykonanych badań własnych stwierdzono, że sporządzanie wieloskładnikowych kompozycji z udziałem APT poszerza jego aplikacje, również w technologii odlewniczej, co stanowi przedmiot publikacji [4]. W konsekwencji przeprowadzonych prac [4], jak też zaprezentowanych w niniejszym artykule wyników badań CEC, FTIR i TG-DSC oraz bazując na danych literaturowych dotyczących możliwości poprawy głównie właściwości adsorpcyjnych glinokrzemianów [1-3], podjęto działania badawcze mające na celu zmodyfikowanie struktury attapulgitu na drodze chemicznej, co w konsekwencji ma doprowadzić do możliwości jego zastosowania w technologii mas klasycznych.

## Podziękowania

*Badania finansowane z pracy statutowej nr 11.11.170.318/13*

## Bibliografia

- [1] Xinguo, X., Zhang, J., Jiang, R., Xu, Q. (2014). Application of Modified Attapulgit Clay as the Adsorbent in Gasoline Desulfurization, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 16 (3), 63-68.
- [2] Chisholm, J.E. (1992). Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite, *Canadian Mineralogist* 30, 61-73.
- [3] Shao, H., Yao, P., Zhong, J., etc. (2014). Modification of Attapulgit and Its Adsorption Performance for Xylene Isomers, *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 30(6), 1016-1021.
- [4] Grabowska, B., Drożyński, D., Kaczmarska, K., Mrówka, N. (2015). Studies on aluminosilicate of palygorskites group used as a binder in green sands system, *Archives of Foundry Engineering*, vol. 15 spec. iss. 1, 31-36.
- [5] Grabowska, B., Holtzer, M., Kot, I., Kwaśniewska-Królikowska, D. (2011). Spectrophotometry application for the montmorillonite content determination in moulding sands with bentonite. *Metallurgy and Foundry Engineering*, vol. 37 no. 1, 73-79.
- [6] Holtzer, M., Bobrowski, A., Grabowska, B. (2011). Montmorillonite: a comparison of methods for its determination in foundry bentonites, *Metallurgy*, vol. 50/2, 119-122.
- [7] Mrówka, N. (2015). *Ocena możliwości zastosowania glinokrzemianów z grupy palygorskitów na przykładzie attapulgitu w technologii mas klasycznych*. Praca dyplomowa – magisterska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

# The Cation Exchange Capacity (CEC) of Attapulgit – the Aluminosilicate of Palygorskites Group

## Abstract

Literature data indicate that there is a possibility to carrying out the aluminosilicates modification by using a physical or chemical method. The modification process is mainly conducted by exchange of cations into space between layers of packet in purpose to improve the adhesiveness and thermostability of minerals.

In this paper the thermal research and structural characteristic of the aluminosilicate from palygorskite group - attapulgit (APT) for determine its cation exchange capacity (CEC) were conducted. It was found that attapulgit as a natural mineral has low value of CEC in the temperature range 23-700 °C, compared to widely used montmorillonite activated by sodium ions (MMT-Na). Low values of CEC attapulgit is due to its crystalline structure, thus the conducting chemical modification APT is the next stage of work in this area.