

Ispitivanje sorpcije tenzida u bentonitima i neke karakteristike nastalih organo-montmorilonitskih kompleksa

Emil LEVACIC¹ i Dragutin SLOVENEČ²

¹*Viša geotehnička škola, Hinkovićeve 7 YU — 42000 Varaždin*

²*Rudarско-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6 YU — 41000 Zagreb*

Ispitana je sposobnost sorpcije tri tenzida (dimetildistearilamonijjski klorid, natrijski dodecilbenzen sulfonat, etoksilirani masni alkohol) u četiri uzorka bentonita. Na osnovi podataka dobivenih rendgenskom difrakcijskom analizom uzoraka bentonita tretiranih s tenzidima pretpostavljen je raspored adsorbiranih molekula tenzida u međupaketnom prostoru montmorilonita. Razmotreni su i procesi koji nastaju pri zagrijavanju organo-montmorilonitskih kompleksa.

Sorption capacity of three surfactants (dimethyldistearylammoniumchloride, sodiumdodecilbenzenesulphonate, and etoxilated fatty alcohol) on four bentonite samples has been examined. The results obtained through an X-ray diffraction analysis of the organophilic bentonite samples enable us to assume the arrangement of adsorbed surfactant molecules in montmorillonite interlayer spaces. Processes developing at heating of organo-montmorillonite complexes are also investigated.

UVOD

Primjena sintetskih površinsko aktivnih tvari, tenzida, izrazito je široka u raznim granama djelatnosti. Stoga tenzidi spadaju među najrasprostranjenije zagađivače čovjekove okoline. Zaštiti hidrosfere pridaje se sve veća važnost a čišćenje voda postaje jedan od značajnih tehnoloških procesa. Među raznovrsnim procesima čišćenja sve veće značenje ima sorpcija prirodnim sorbentima, osobito bentonitima. Potreba za širom upotrebom bentonita za sorpcijsko uklanjanje tenzida iz otpadnih voda u našoj zemlji bila je i poticaj za izradu ovog rada.

U okviru ovog rada ispitana je sposobnost sorpcije tri tenzida (dimetildistearilamonijjski klorid, natrijski dodecilbenzen sulfonat i etoksilirani masni alkohol) u četiri uzorka bentonita. Ishodni uzorci bentonita i uzorci bentonita tretirani s tenzidima analizirani su uz primjenu rendgenske difrakcije na prahu i termički. Rendgenske difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačom uz $CuK\alpha$ zračenje. Prilikom mjerenja baznih međumrežnih razmaka kao unutrašnji standard poslužio je refleks 002 talaka kojem je prethodno s pogreškom $\pm 0,008 \text{ \AA}$ izmjeren parametar $c \sin \beta$, a primiješan je svakom uzorku prije mjerenja. Na osnovi podataka dobivenih rendgenskom analizom pretpostavljen je raspored adsorbiranih molekula tenzida u međupaket-

nom prostoru montmorilonita. Termičke analize izvedene su pomoću derivatografa firme MOM uz brzinu zagrijavanja peći od $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Termičko ponašanje bentonita tretiranih s tenzidima praćeno je i snimanjem difrakcijskih slika uzoraka žarenih kod temperatura opaženih termičkih efekata.

U članku su upotrebljene ove oznake i kratice:

Mo — montmorilonit	P — plagioklas	B — basanit
AT — amorfna tvar	Cr — kristobalit	A — anhidrit
I — ilit	C — kalcit	G — gips
Z — zeolit		
DMDSAC — dimetildistearilamonijski klorid		
DBS — natrijski dodecilbenzen sulfonat		
$\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$ — etoksilirani masni alkohol		

OPIS UPOTRIJEBLJENIH TENZIDA

Tenzidi su niskomolekularni spojevi čije molekule sadrže hidrofilni i hidrofobni (lipofilni) dio. U vodenim otopinama molekule tenzida nakupljaju se na graničnoj površini vodene faze stvarajući molekularne filmove. To izaziva smanjenje površinske napetosti na čemu se i temelji široka primjena tenzida. Otopine tenzida razlikuju se od otopina drugih organskih spojeva slične molarne mase time, da već kod relativno male koncentracije pokazuju koloidna svojstva. Kod prekoračenja određene koncentracije — kritične micelarne koncentracije (CMC) — stvaraju se u unutrašnjosti otopine iz monomernih tenzida veći molekularni skupovi, tzv. micelle, koje su u ravnoteži s monomernim molekulama otopine.

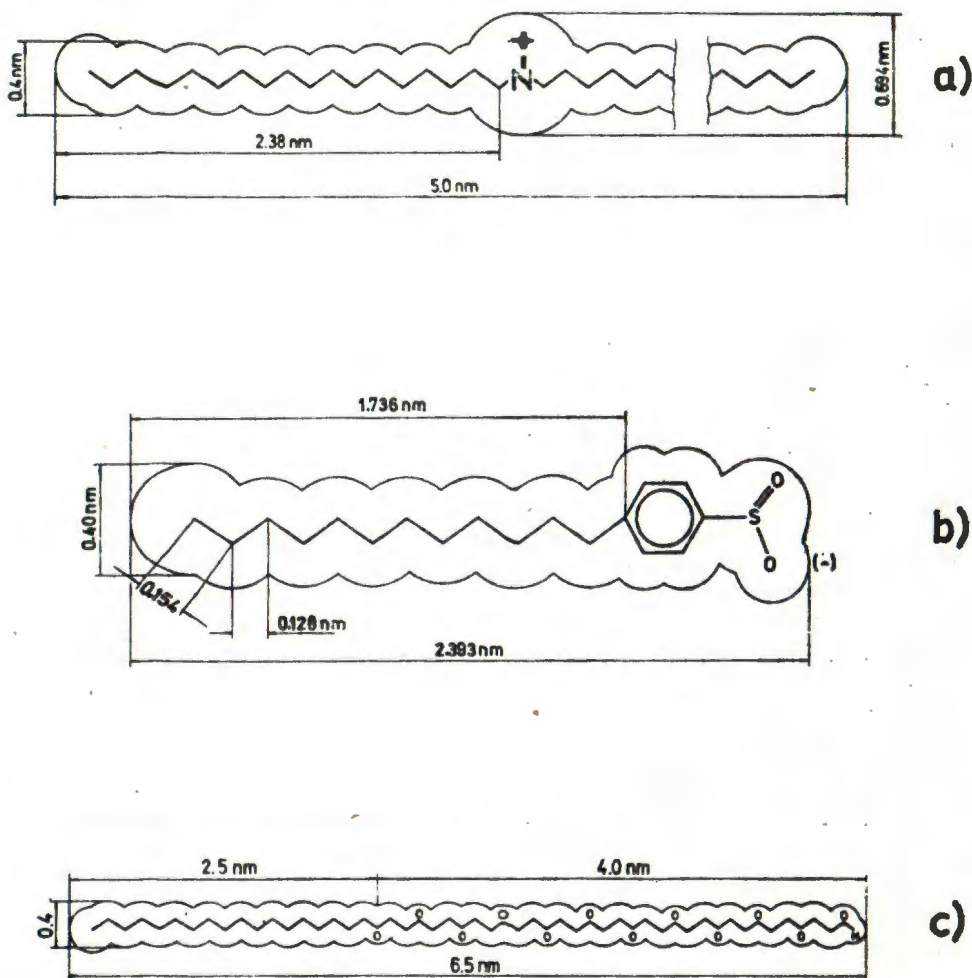
Podjela tenzida može se izvršiti prema hidrofilnom i prema hidrofobnom dijelu. Kod podjele prema hidrofilnim grupama razlikuju se ionogeni i neionogeni tenzidi. Ionogeni tenzidi sadrže hidrofilnu grupu koja može disocirati u ione, u tenzidni ion i protuion. Tenzidni ion sadrži uz hidrofilni dio i hidrofobni ostatak, pa je prema tome nosilac tenzidnih svojstava. Kationski tenzidi su pretežno derivati amonijaka, u pravilu alkilamini, najčešće kvarternizirani. Anionski tenzidi najčešće su soli alkil karbonskih kiselina, alkil ili aril sulfati ili sulfonati i sl. Neionogeni tenzidi ne disociraju u ione, ali su polarni, te se otapaju interakcijom s polarnim molekulama vode. Iz ove grupe tenzida najvažniji su etilenoksidni adukti, npr. alkil ili aril poliglikol eteri (Schönfeldt, 1976; Arstein i Godéc, 1980; Stache, 1981).

Za ispitivanja provedena u ovom radu upotrebljeni su po jedan kationski, jedan anionski i jedan neionogeni tenzid. To su redom:

- kvarterna amonijaska sol — dimetildistearilamonijski klorid (DMDSAC) $\text{C}_{38}\text{H}_{80}\text{NCl}$, molarne mase $M(\text{DMDSAC}) = 586,52 \text{ g/mol}$, s 80% aktivne supstance, $\text{CMC}(\text{DMDSAC}) = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$ odnosno $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$;

- natrijska sol sulfoniranog supstituiranog aromatskog ugljikovodika — natrijski dodecilbenzen sulfonat (DBS) $C_{18}H_{29}O_3S Na$, molarne mase $M(DBS) = 348,45 \text{ g/mol}$, s 40% aktivne supstance, CMC (DBS) = $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ ‰}$ odnosno $7,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$;
- etoksilirani visokomolekularni masni alkohol u kojem preteže stearilni alkohol ($C_{18}EO_{11}$) srednje molekularne mase $\bar{M}(C_{18}EO_{11}) = 754 \text{ g/mol}$, CMC ($C_{18}EO_{11}$) = $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ ‰}$ odnosno $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Strukture navedenih tenzida shematski su prikazane na sl. 1. Sva tri upotrebljena tenzida proizvod su tvornice »TEOL«, Ljubljana.



Sl. 1. Shematski prikaz struktura tenzida: a — ion DMDSA⁺; b — ion DBS⁻; c — molekula $C_{18}EO_{11}$ (cik-cak oblik). Strukture na sl. 1b i 1c prema Lindneru (1964).

Fig. 1. Schematic of surfactant structures: a — DMDSA⁺ ion; b — DBS⁻ ion; c — $C_{18}EO_{11}$ molecule (zig-zag form); (b) and (c) structures after Lindner, 1964.

MINERALNI SASTAV I KAPACITET
KATIONSKE ZAMJENE UZORAKA BENTONITA

Ispitivanje sorpcije tenzida provedeno je na četiri uzorka bentonita koji su u daljnjem tekstu označeni brojevima od 1 do 4. To su uzorci:

- 1 — bentonit iz Šaše kraj Lepoglave,
- 2 — alkalno aktivirani bentonit — proizvod tvornice INA-Petrokemija iz Kutine,
- 3 — kiselo aktivirani bentonit — proizvod tvornice INA-Petrokemija iz Kutine,
- 4 — Wyoming bentonit.

Uzorci bentonita analizirani su kemijski, rendgenski i termički. Difrakcijski snimci ovih uzoraka prikazani su na sl. 2. Termoanalitičke krivulje uzoraka bentonita prikazane su na sl. 3.

U sva četiri uzorka bentonita najobilnije zastupljeni minerali su dio-
ktaedrijski montmoriloniti. Uzorak br. 1 sadrži prirodni Ca-montmorilonit, uzorak br. 2 sadrži montmorilonit u kojem je vršena zamjena Ca s Na (alkalna aktivacija s Na_2CO_3), a uzorak br. 4 sadrži prirodni Na-montmorilonit. Montmorilonit u uzorku br. 3 je djelomično razoren zbog tretiranja uzorka s 20% -tnom sulfatnom kiselinom.

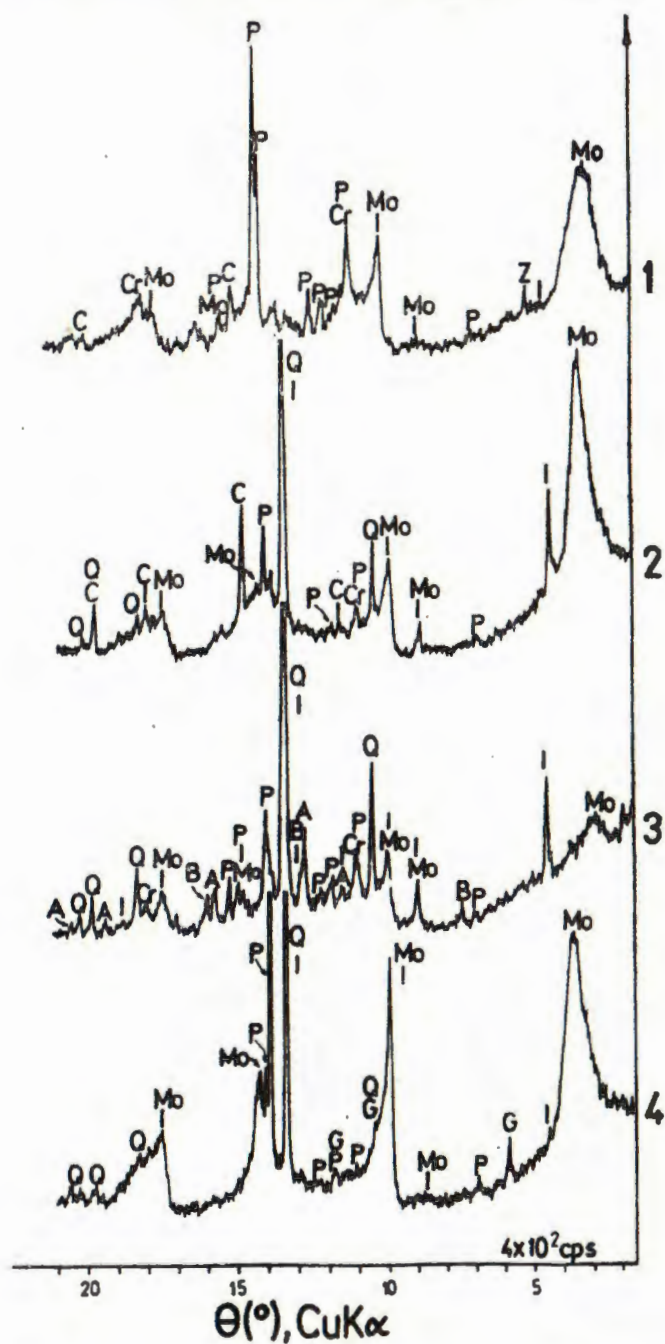
Mineralni sastav uzoraka bentonita prikazan je u tablici 1. Navedeni orijentacijski udjeli minerala dobiveni su usklađivanjem podataka rendgenske, kemijske i termičke analize.

Tablica 1. Mineralni sastav uzoraka bentonita (orijentacijski udjeli u tež. postocima; znak \circ pokazuje da je udio danog minerala malen)

Table 1. Mineral composition of bentonite samples (approximate shares in weight percentage; \circ indicates that share of given mineral is small)

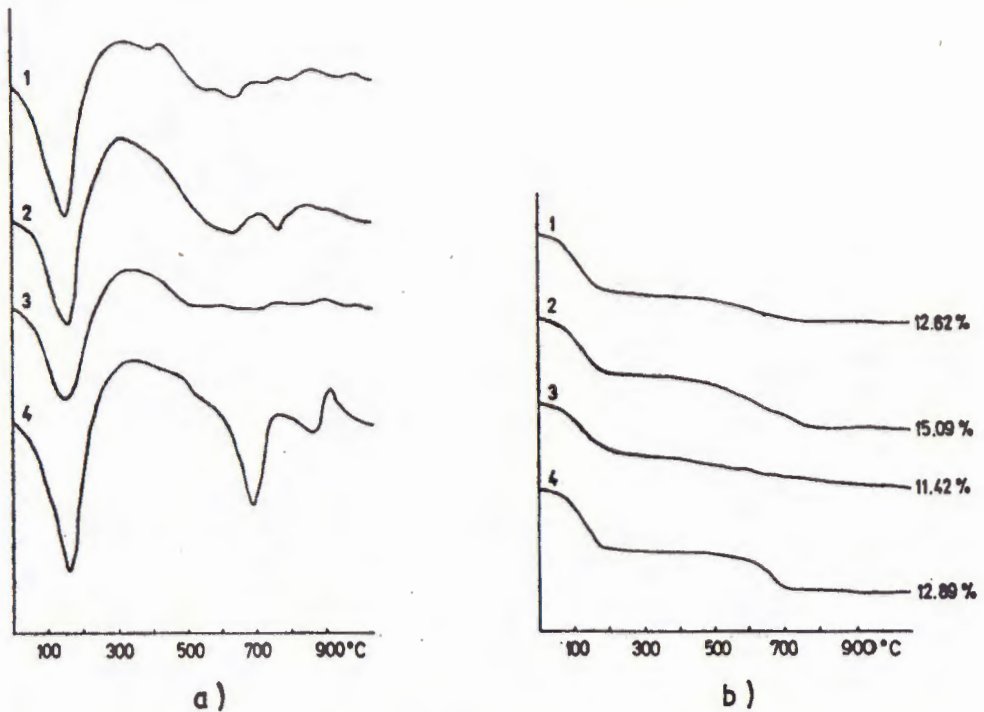
Uzorak Sample	Mo+AT	I	P	Q	C	G	B	A	Z	Cr
1	55—60	5—10	20—25		2				\circ	\circ
2	60—65	10—15	5—10	10	5					\circ
3	40—45	10—15	10	18			12			\circ
4	65—70	5—10	10	10		3				

U uzorcima bentonita kapacitet kationske zamjene određen je poznatom metodom po Kjeldahlu, pomoću amonijskog acetata s naknadnim određivanjem amonijaka. Dobivene vrijednosti kapaciteta kationske zamjene ($\text{mmol R}^+/\text{100 g}$) za uzorke br. 1, 2, 3 i 4 jesu redom: 70, 90, 45 i 80. Iz navedenih vrijednosti vidi se da je kapacitet kationske zamjene kiselo aktiviranog bentonita (uzorak br. 3) bitno manji nego za ostale uzorke. Uzroci toga jesu: manji udio montmorilonita nego u ostalim uzorcima; primijenjenom metodom određuju se zamjenski kationi bez iona H^+ , a upravo ioni H^+ uključeni su u znatnoj mjeri u sastav kiselo aktiviranog montmorilonita.



Sl. 2. Rendgenske difrakcije slike praha ishodnih uzoraka bentonita. Broj uz svaku difrakcijsku sliku je broj uzorka.

Fig. 2. X-ray diffraction powder patterns of original bentonite samples. The number at each diffraction pattern indicates number of sample.



Sl. 3. Termoanalitičke krivulje ishodnih uzoraka bentonita: a — DTA krivulje; b — TG krivulje. Uz TG krivulje označeni su gubici težine u postocima.

Fig. 3. Thermoanalytical curves of original bentonite samples: a — DTA curves; b — TG curves. Weight losses are indicated along TG curves.

PRIPREMA ORGANO-MONTMORILONITSKIH KOMPLEKSA

Za pripremu organo-montmorilonitskih kompleksa upotrijebljene su, kao sorbent, bentonitske gline u obliku 4% -tne suspenzije, koje su nakon stajanja preko noći još 30 min miješane magnetskom mješalicom. Tenzidi su pripremljeni kao 0,4% -tne otopine što odgovara ovim molarnim koncentracijama: $6,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l (DMDSAC), $1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l (DBS) i $5,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($C_{18}EO_{11}$). Prema tome koncentracije tenzida bile su veće od odgovarajućih kritičnih micelarnih koncentracija.

U određenu količinu otopine tenzida dodavana je, uz stalno miješanje, određena količina suspenzije bentonita, pri čemu je odmah došlo do flokulacije i taloženja krupnijih čestica. Reakcijska smjesa miješana je još 30 min i zatim je ostavljena preko noći. Talog je odfiltriran uz vakuum, a u filtratu određena je koncentracija preostalog tenzida. Talog je nekoliko puta ispran vodom i potom sušen pri 80°C. Tako pripremljeni uzorci analizirani su primjenom rendgenske difrakcije na prahu i termički.

Udjeli adsorbiranog kationskog tenzida određeni su metodom dvo-fazne titracije po Crossu, udjeli anionskog tenzida određeni su p-

-toluidin metodom, a udjeli neionskog tenzida određeni su metodom izmučkivanja s NaCl i kloroformom (Lindner, 1964).

Udjeli sorbiranih tenzida prikazani su u tablici 2. Međutim, treba reći, da se vrijednosti u tablici 2 odnose na udjele sorbiranih tenzida prije ispiranja taloga vodom. Stoga su vrijednosti u tablici 2 veće od vrijednosti koje bi bile dobivene da je uzeta u obzir i količna ispranog tenzida.

Tablica 2. Udjeli sorbiranih tenzida određeni kemijskom analizom; vrijednosti u brojniku odnose se na tež. postotke, a vrijednosti u nazivniku na mmol R⁺/100 g.

Table 2. Shares of sorbed surfactants determined by chemical analysis; numerator values apply to weight percentage, denominator values to mmol R⁺/100 g.

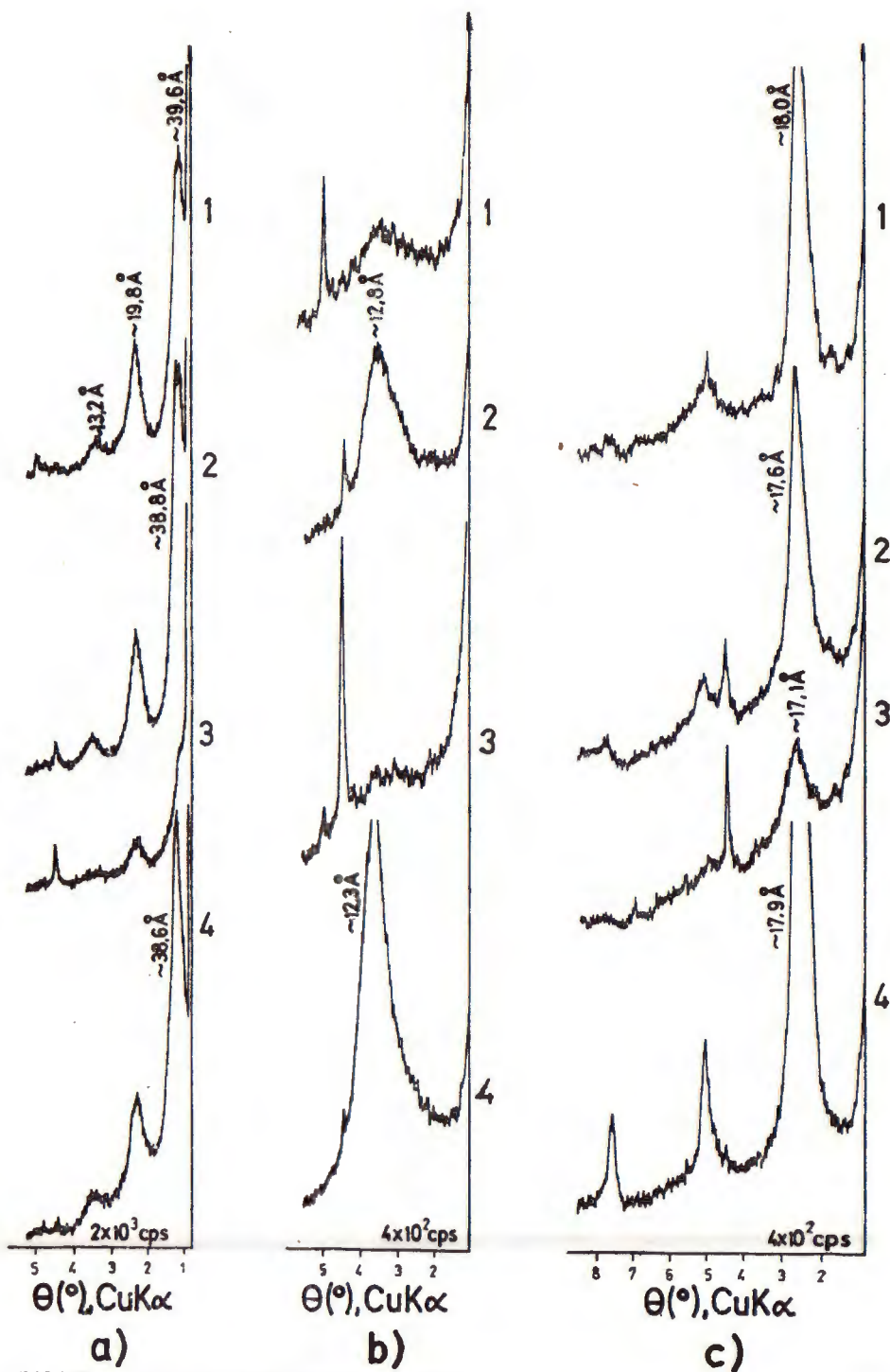
Uzorak Sample	Tenzid — Surfactant		
	DMDSAC	DBS	C ₁₈ EO ₁₁
1	59,38	13,25	32,88
	101	38,0	43,6
2	61,38	4,75	30,75
	105	13,6	40,8
3	53,38	14,55	13,75
	91	33,1	18,2
4	61,38	9,85	38,13
	105	28,3	50,6

RENDENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA BENTONITA TRETIRANIH S TENZIDIMA

Svi uzorci bentonita tretirani s tenzidima analizirani su uz primjenu rendgenske difrakcije na prahu. Debljine jediničnih paketa ishodnih montmorilonita i odgovarajućih kompleksa nastalih reagiranjem montmorilonita i organske tvari navedne su u tablici 3.

Na sl. 4a prikazane su difrakcijske slike praha uzoraka bentonita tretiranih s DMDSAC (refleksi 00l kompleksa DMDSA-montmorilonit). Vidi se iz sl. 4a i tablice 3 da je adsorpcijom tenzida u međupaketnom prostoru montmorilonita debljina jediničnog paketa povećana u odnosu na ishodne uzorke i za sva četiri tretirana uzorka iznosi ~ 39 Å.

Duljina steartilnog (oktadecilnog) ugljikovodičnog lanca iznosi 23,8 Å. Polumjer metilamonijskog kationa [N(CH₃)₄]⁺ je 3,47 Å. Projekcija veze N-C iznosi 1,5 Å. Ukupna duljina tenzida zakrenutog tako da su lanci paralelni (tj. u cis položaju) iznosi 28,77 Å što zajedno s debljinom dehidriranog montmorilonitskog paketa (~ 9,6 Å) iznosi ~ 38,4 Å. Može se pretpostaviti da su ioni DMDSA⁺ u međupaketnom prostoru montmorilonita smješteni okomito na bazu paketa (sl. 5). Molekule vode i eventualni ioni klora koji su ušli s vodom, nalaze se vjerojatno između ugljikovodičnih lanaca, negdje blizu atoma dušika ili blizu zaostalih zamjenskih kationa.



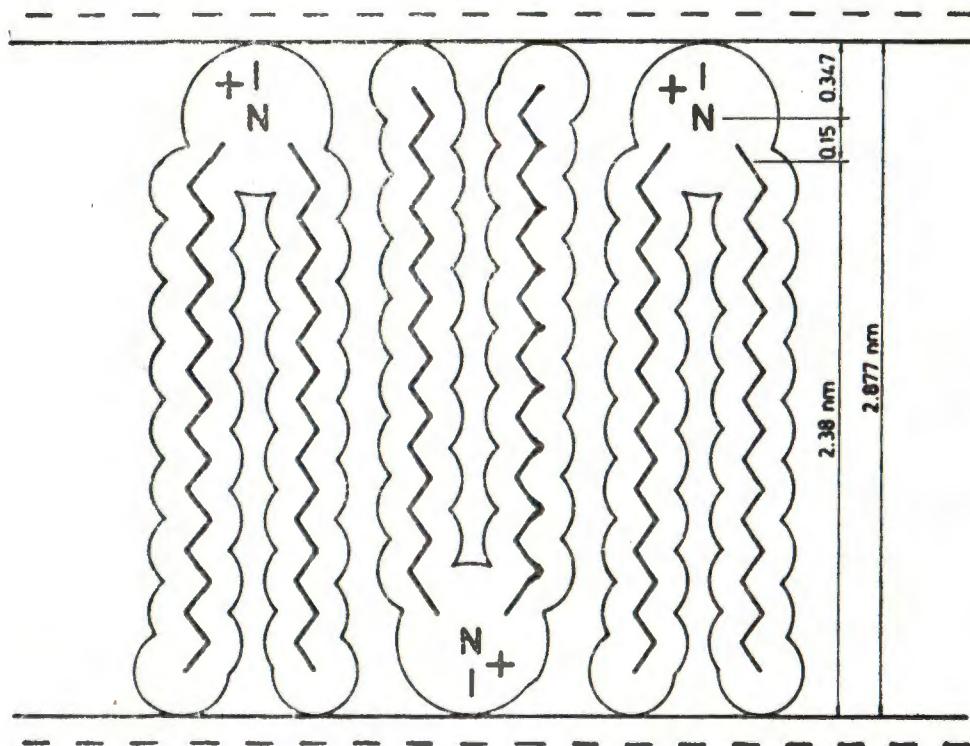
Sl. 4. Rendgenske difrakcijske slike uzoraka bentonita tretiranih s ovim tenzidima: a — DMDSAC; b — DBS; c — $C_{18}EO_{11}$. Broj uz svaku difrakcijsku sliku je broj uzorka.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of bentonites treated with following surfactants: a — DMDSAC; b — DBS; c — $C_{18}EO_{11}$. The number at each diffraction pattern indicates number of sample.

Tablica 3. Debljine jediničnih paketa montmorilonita i odgovarajućih organo-montmorilonitskih kompleksa (u Å)

Table 3. Thickness of the unit packages of montmorillonites and corresponding organo-montmorillonite complexes (in Å)

Uzorak Sample	Ishodni montmorilonit Original montmorillonite	Montmorilonit tretiran s DBS Montmorillonite treated with DBS	Kompleks DMDSA- montmorilonit DMDSA- montmorillonite complex	Kompleks $C_{18}EO_{11}^-$ - montmorilonit $C_{18}EO_{11}^-$ - montmorillonite complex
1	14,5 (2)	~14	39,6 (4)	18,0 (3)
2	12,7 (2)	12,8 (2)	38,8 (4)	17,6 (3)
3	~15		39,6 (4)	17,1 (5)
4	12,5 (2)	12,3 (2)	38,5 (4)	17,9 (3)



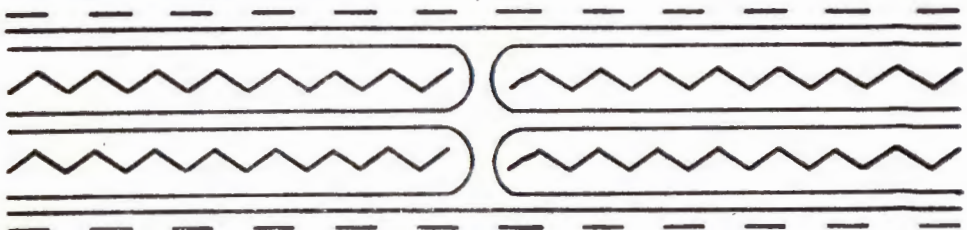
Sl. 5. Pretpostavljeni raspored iona DMDSA⁺ u međupaketnom prostoru montmorilonita.

Fig. 5. Presumable arrangement of DMDSA⁺ ions within montmorillonite interlayer space.

Na sl. 4b prikazane su difrakcijske slike uzoraka bentonita tretiranih s DBS. Bazni refleksi montmorilonita u tretiranim uzorcima i odgovarajućim ishodnim uzorcima nalaze se na približno istim ili bliskim kutnim položajima Θ , tj. debljine jediničnih paketa montmorilonita u ishodnim i tretiranim uzorcima bitno se ne razlikuju. Slijedi da se anion aktivni tenzid DBS ne adsorbira u međupaketnom prostoru montmorilonita.

Međutim, vidi se iz sl. 4b da je intenzitet refleksa 001 montmorilonita u uzorcima br. 1 i 3 bitno smanjen u odnosu na odgovarajuće ishodne uzorke. Ovo sniženje intenziteta refleksa 001 slabije je izraženo kod montmorilonita u uzorku br. 2, a kod Na-montmorilonita u uzorku br. 4 uopće se ne opaža. Može se pretpostaviti da su prilikom tretiranja uzoraka ione kalcija uz rubove čestica Ca-montmorilonita djelomično i nejednoliko zamijenili ioni natrija tenzida DBS. Stoga samo dio volumena čestica montmorilonita ima istu periodičnost od $\sim 14,5$ Å, a dio volumena karakterizira neuređenost u periodičnosti duž c^* .

Na sl. 4c prikazane su difrakcijske slike uzoraka bentonita tretiranih s $C_{18}EO_{11}$ (refleksi 00l kompleksa $C_{18}EO_{11}$ -montmorilonit). Vidi se iz sl. 4c i tablice 3 da debljina jediničnog paketa kompleksa $C_{18}EO_{11}$ -montmorilonit u sva četiri uzorka iznosi ~ 18 Å. Debljina jedne molekule $C_{18}EO_{11}$ iznosi 4 Å. Može se zaključiti da su molekule ovog tenzida u međupaketnom prostoru montmorilonita adsorbirane u dva sloja ($4\text{Å} \times 2 + 9,6\text{Å} = 17,6\text{Å}$), s tim što se molekule gornjeg sloja nalaze iznad molekula donjeg sloja (sl. 6). Analogni raspored molekula pretpostavljen je i kod adsorpcije etoksiliranog dodekanola u Ca- i Na-montmorilonitima (Schott, 1964).



Sl. 6. Pretpostavljeni raspored molekula $C_{18}EO_{11}$ u međupaketnom prostoru montmorilonita.

Fig. 6. Presumable arrangement of $C_{18}EO_{11}$ molecules within montmorillonite interlayer space.

Vidi se iz sl. 4c da između sva četiri uzorka postoje razlike intenziteta odgovarajućih baznih refleksa što je posljedica različitih volumena koji pridonose refleksu.

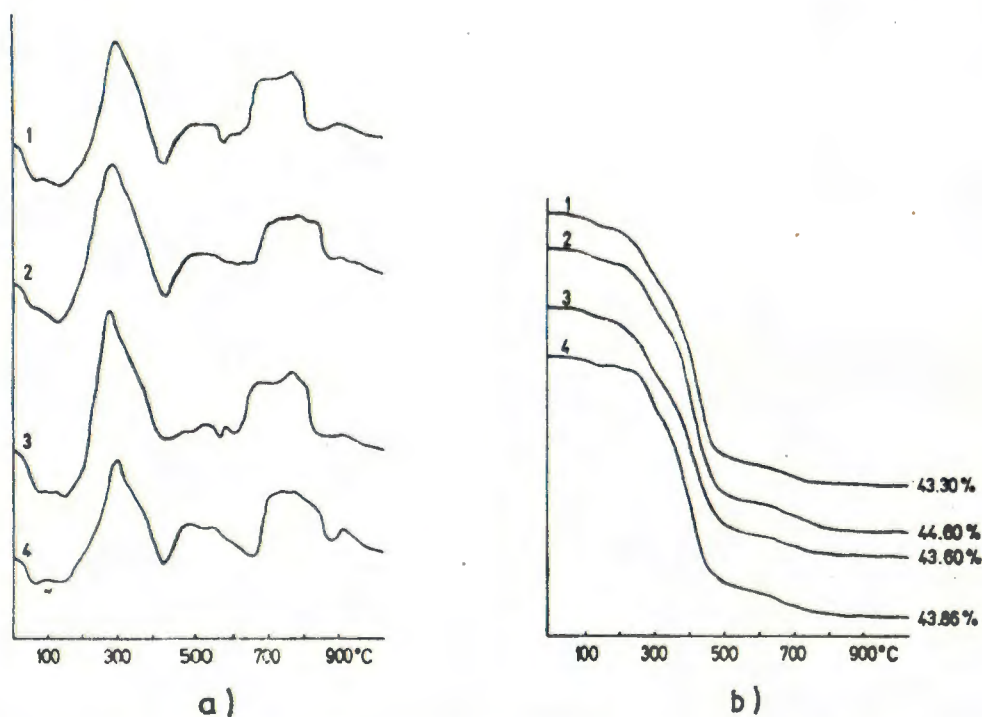
TERMIČKO PONAŠANJE BENTONITA TRETIRANIH S TENZIDIMA

Svi uzorci bentonita tretirani s tenzidima analizirani su i termički. Ukupni gubici težine ovih uzoraka pri žarenju, uspoređeni su s analognim podacima za ishodne uzorke bentonita u tablici 4.

Tablica 4. Ukupni gubici mase ishodnih bentonita i odgovarajućih tretiranih bentonita određeni termičkom analizom (tež. postoci)

Table 4. Total per cent mass losses from original bentonites and corresponding treated bentonites determined thermoanalytically

Uzorak Sample	Ishodni bentonit Original bentonite	DMDSAC bentonit DMDSAC bentonite	DBS bentonit DBS bentonite	C ₁₈ EO ₁₁ bentonit C ₁₈ EO ₁₁ bentonite
1	12,6	43,3	9,0	25,3
2	15,1	44,6	13,5	29,0
3	11,4	43,6	9,8	17,6
4	12,9	43,9	13,3	37,8



Sl. 7. Termoanalitičke krivulje uzoraka bentonita tretiranih s DMDSAC: a — DTA krivulje; b — TG krivulje. Uz TG krivulje označeni su gubici težine u postocima.

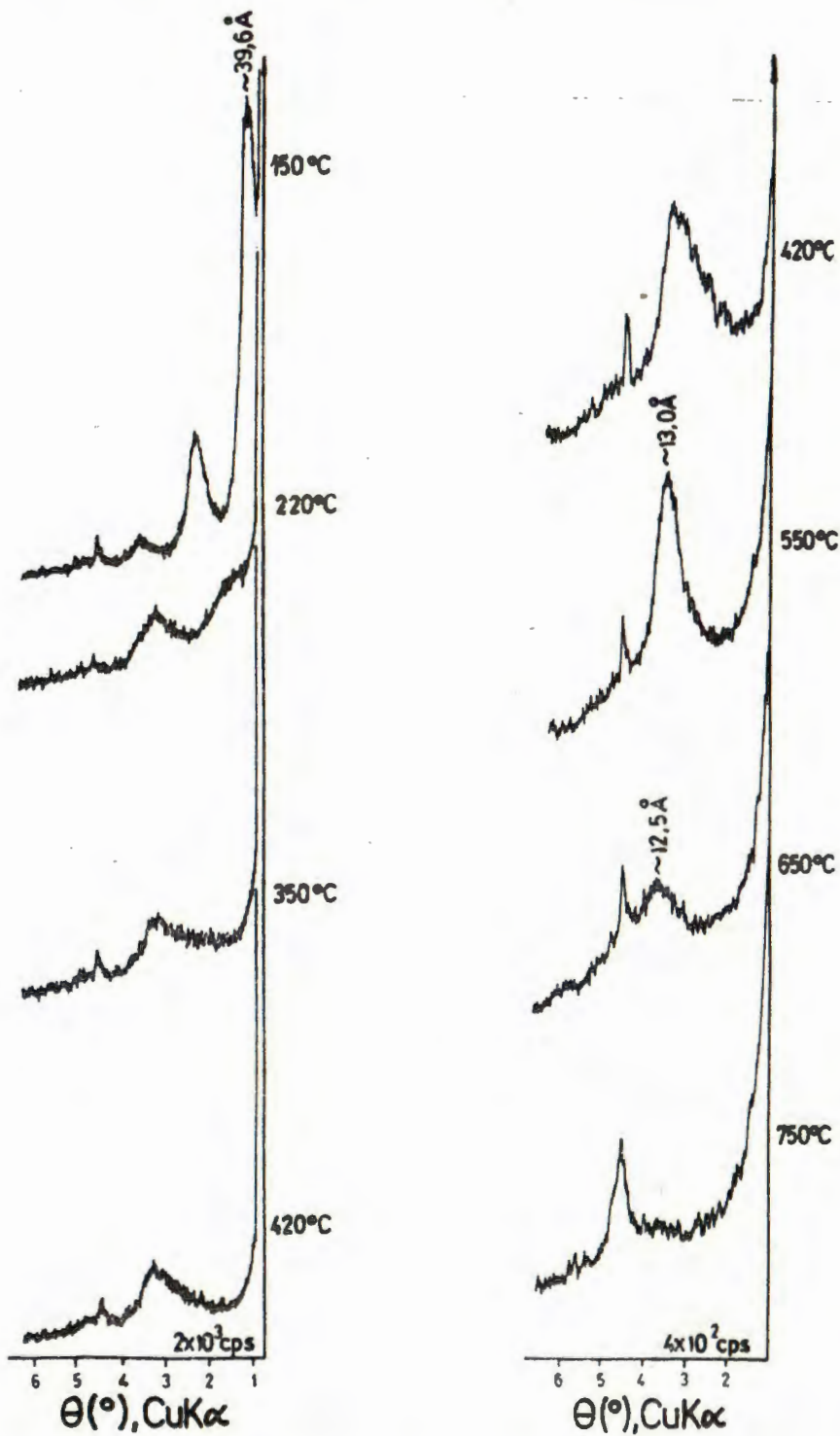
Fig. 7. Thermoanalytical curves of bentonite samples treated with DMDSAC: a — DTA curves; b — TG curves. Per cent weight losses are indicated along TG curves.

Na sl. 7 prikazane su termoanalitičke krivulje uzoraka organofilnih bentonita, pripremljenih s DMDSAC. Vidi se iz sl. 7a da DTA krivulje do temperature 200°C pokazuju dva endotermna efekta što je, u odnosu na ishodne uzorke (sl. 3), praćeno manjim gubitkom težine na TG krivuljama. Slabi endotermni efekt s vrhom kod $\sim 80^\circ\text{C}$ odgovara isparavanju zaostalog izopropilnog alkohola kojeg u ishodnom tenzidu ima 16%. Drugi endotermni efekt odgovara dehidraciji. Slijedi egzotermni efekt s vrhom kod $\sim 270^\circ\text{C}$, a zatim endotermni efekt s vrhom kod $\sim 400^\circ\text{C}$. Oba procesa praćena s brzim gubitkom težine na TG krivulji. Egzotermna reakcija predstavlja djelomičnu oksidaciju ugljikovodičnih lanaca (oksidira se vodik i izlazi kao H_2O), a endotermna — pirolitičku razgradnju lanaca uz zaostajanje slobodnog ugljika. Široko egzotermno područje u intervalu od 650 do 800°C odgovara oksidaciji preostalog ugljika. Termičko ponašanje ovih uzoraka u skladu je s rezultatima ranijih ispitivanja dimetildioktadecilamonijevog bentonita (Konjević i Lahodny-Šarc, 1974).

Termičko ponašanje uzoraka pripremljenih s DMDSAC praćeno je i snimanjem difrakcijskih slika ovih uzoraka žarenih pri određenim temperaturama. Na sl. 8 prikazane su difrakcijske slike uzorka br. 2 tretiranog s DMDSAC i žarenog po 20 min kod 150, 220, 350, 420, 550, 650 i 750°C.

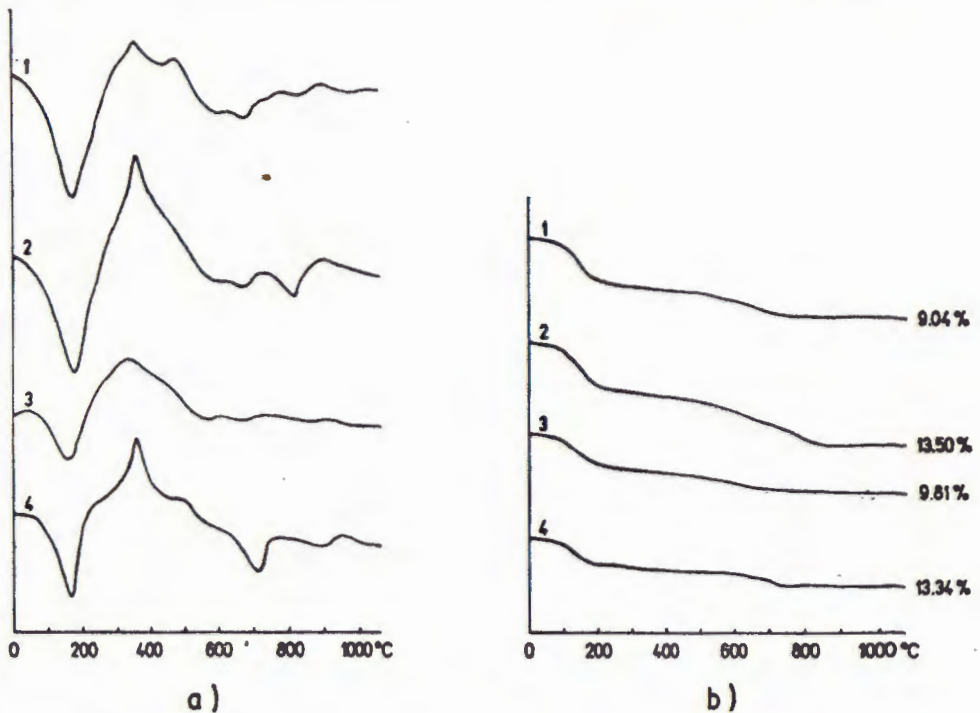
Snimak uzorka žarenog na 150°C identičan je snimku nežarenog uzorka prikazanog na sl. 4a. Nakon žarenja na 220°C (uzorak je pocrnio) opaža se uža raspodjela debljina paketa, a moguće je da postoji i lateralna nejednolikost u debljini jednog paketa. Ima još dosta paketa debljine reda veličine 30 Å. Nakon žarenja na 350°C opaža se kontinuirana šira raspodjela debljina paketa sve do debljina od ~ 13 Å s nešto većim učešćem debljina od ~ 14 Å. Nakon žarenja na 420°C još je uvijek asimetrična no bitno uža raspodjela debljina s većim učešćem manjih debljina, što je u skladu sa sporijim gubitkom težine na TG krivulji. Nakon žarenja kod 550°C pojavljuje se gotovo simetrični refleks kod $\sim 13,0$ Å. Van der Waalsov radius atoma ugljika iznosi 1,68 Å. Zbroj promjera atoma ugljika (3,36 Å) i debljine dehidriranog montmorilonitskog paketa ($\sim 9,6$ Å) iznosi $\sim 13,0$ Å. Slijedi da je nakon žarenja na 550°C između paketa zaostao samo sloj ugljika. Nakon žarenja na 650°C uzorak je tamnosiv, a refleks nije više simetričan, manjeg je intenziteta, a vrh refleksa je kod $\sim 12,5$ Å što odgovara djelomičnom nestanku ugljika. Nakon žarenja na 750°C i taj refleks se gubi (uzorak je žut). Stepnica uz 10 Å refleks u smjeru većeg difrakcijskog kuta ukazuje na kontrakciju paketa na $\sim 9,6$ Å i potpuni nestanak ugljika iz međupaketnog prostora montmorilonita.

Na sl. 9 prikazane su termoanalitičke krivulje uzoraka tretiranih s DBS. Termičko ponašanje ovih uzoraka slično je termičkom ponašanju ishodnih uzoraka bentonita. Doduše, DTA krivulje uzoraka tretiranih s DBS (sl. 9a) pokazuju, slabi egzotermni efekt kod $\sim 300^\circ\text{C}$. Ovi slabi efekti, koji odgovaraju djelomičnoj oksidaciji ugljikovodičnih lanaca, ukazuju na adsorpciju manje količine tenzida na površini čestica gline. Nešto manji gubici težine većine uzoraka tretiranih s DBS (sl. 9b) nego kod odgovarajućih ishodnih uzoraka bentonita posljedica su prethodnog sušenja tretiranih uzoraka na 80°C.



Sl. 8. Rendgenske difrakcijske slike uzonka br. 2 tretiranog s DMSAC i žarenog po 20 min kod navedenih temperatura.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of No. 2 sample treated with DMSAC and heated for 20 mins at temperatures indicated.

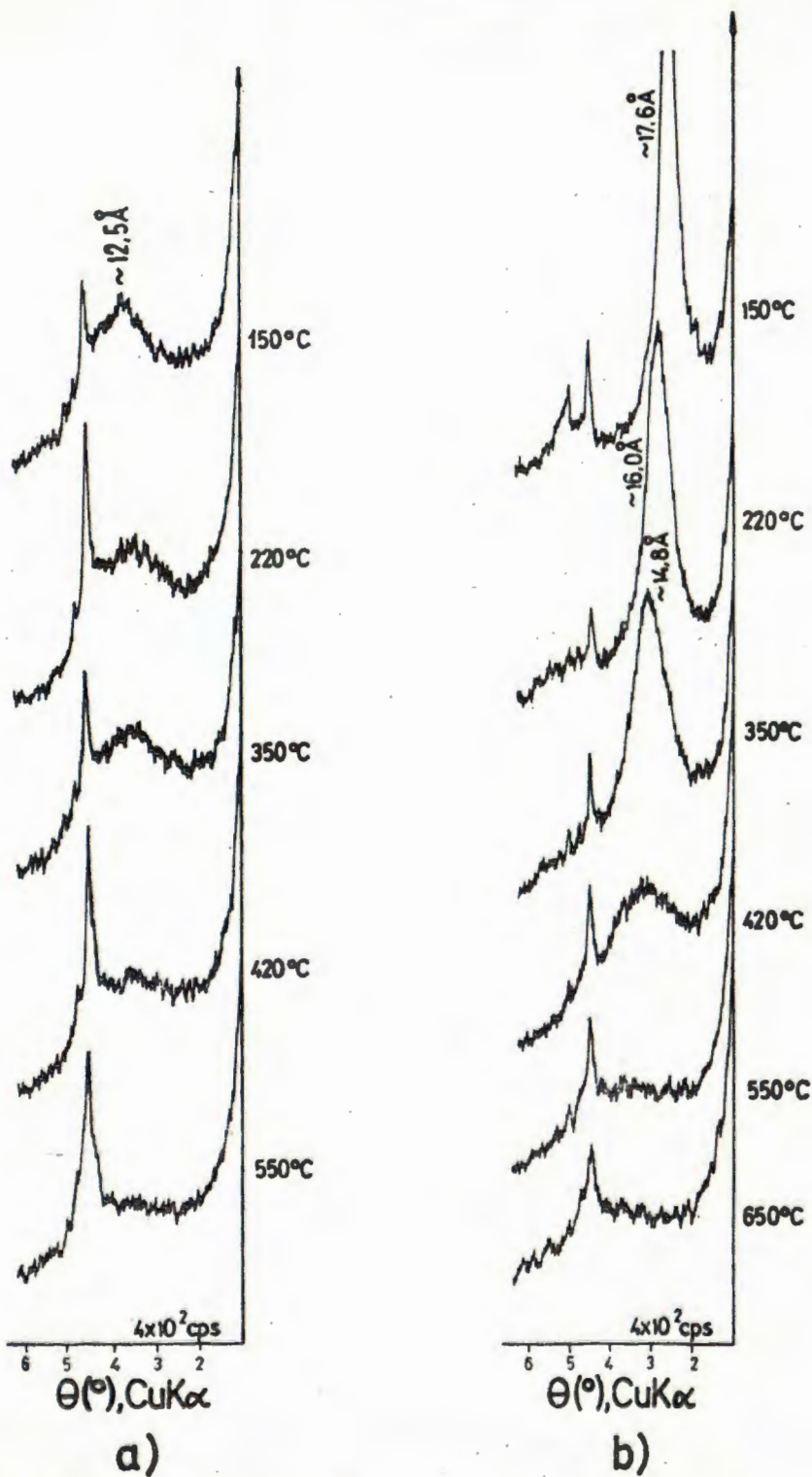


Sl. 9. Termoanalitičke krivulje uzoraka bentonita tretiranih s DBS: a — DTA krivulje; b — TG krivulje. Uz TG krivulje označeni su gubici težine u postocima.

Fig. 9. Thermoanalytical curves of bentonite samples treated with DBS: a — DTA curves; b — TG curves. Per cent weight losses are indicated along TG curves.

Na sl. 10a prikazane su difrakcijske slike uzorka br. 2 tretiranog s DBS i žarenog po 20 min kod 150, 220, 350, 420 i 550°C. Snimljene su i analogne difrakcijske slike ishodnog uzorka br. 2. Snimci ishodnog uzorka br. 2 i analogni snimci na sl. 10a praktički su identični što je u skladu s već ranije rečenim da se tenzid DBS ne adsorbira u međupaketnom prostoru montmorilonita.

Na sl. 11 prikazane su termoanalitičke krivulje uzoraka bentonita tretiranih s $C_{16}EO_{11}$. Vidi se iz sl. 11 da do temperature od 200°C DTA krivulje pokazuju entotermni efekt praćen manjim gubitkom težine na TG krivuljama što odgovara dehidrataciji uzoraka. Kod tretiranih uzoraka br. 1, 2 i 3 slijedi jaki egzotermni efekt s vršnom temperaturom kod ~ 300°C, a odmah zatim endotermni efekt s vrhom kod ~ 400°C. Oba procesa, a naročito egzotermni, praćena su brzim gubitkom težine na TG krivulji. Egzotermna reakcija predstavlja djelomičnu oksidaciju eterskog dijela molekule tenzida. Endotermna reakcija odgovara piroličkoj razgradnji ugljikovodičnih i eterskih lanaca pri čemu kao produkt razgradnje nastaje i plinoviti acetaldehid (Schonfeldt, 1982). Odmah nakon spomenutog endotermnog efekta slijedi široko eg-



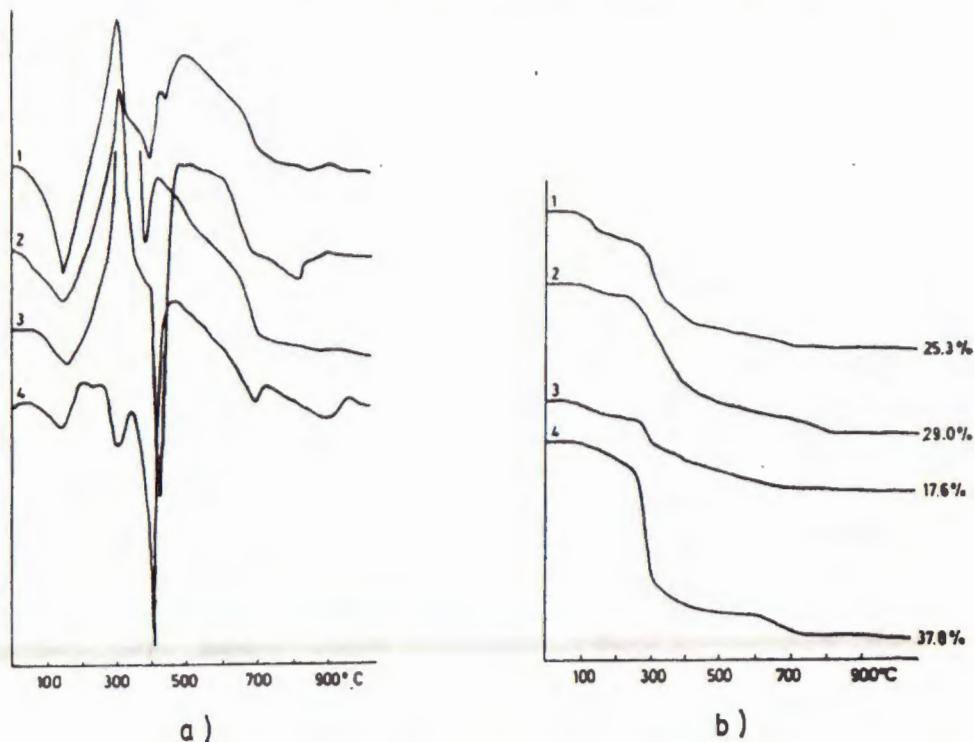
Sl. 10. Rendgenske difrakcijske slike tretiranog uzorka br. 2: a — tretiran s DBS i žaren po 20 min kod navedenih temperatura; b — tretiran s $\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$ i žaren po 20 min kod navedenih temperatura.

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of No. 2 sample treated with (a) DBS and heated for 20 mins at temperatures indicated and (b) $\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$ and heated for 20 mins at temperatures indicated.

zotermno područje koje odgovara oksidaciji preostale organske tvari. Tretirani uzorak br. 4 razlikuje se po termičkom ponašanju od tretiranih uzoraka br. 1, 2 i 3. DTA krivulja tretiranog uzorka br. 4 kod temperature od $\sim 300^\circ\text{C}$ ne pokazuje egzotermni već slabi endotermni efekt. Isti efekt registriran je i na ponovljenom termogramu uzorka. Ovu pojavu za sada ne možemo objasniti.

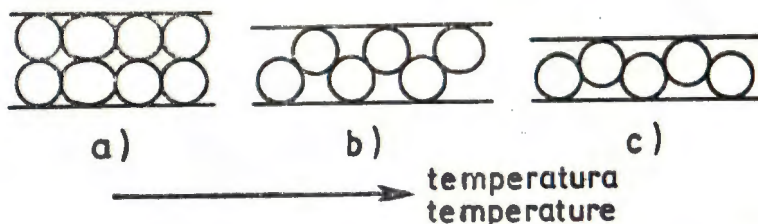
Vidi se iz sl. 11b i tablice 4 da su gubici težine za pojedine uzorke tretirane s $\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$ bitno različiti. Znatno najveći gubitak težine ima tretirani uzorak br. 4, a najmanji gubitak težine ima tretirani uzorak br. 3. Ovo je u skladu s podacima za udjele sorbiranih tenzida u tablici 2 i s opaženim intenzitetima refleksa 001 na sl. 4c.

Na sl. 10b prikazane su difrakcijske slike praha uzorka br. 2 tretiranog s $\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$ i žarenog po 20 min kod $150, 220, 350, 420, 550$ i 650°C . Snimak uzorka žarenog na 150°C identičan je snimku nežarenog uzorka. Nakon žarenja na 220 i 350°C (uzorak je smeđesiv) registrirani su gotovo simetrični bazni refleksi kod $\sim 16,0$ i $\sim 14,8 \text{ \AA}$, s tim što su visine refleksa s porastom temperature sve manje. Rečeno je da na temperatu-



Sl. 11. Termoanalitičke krivulje uzoraka bentonita tretiranih s $\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$: a — DTA krivulje; b — TG krivulje. Uz TG krivulje označeni su gubici težine u postocima.

Fig. 11. Thermoanalytical curves of bentonite samples treated with $\text{C}_{18}\text{EO}_{11}$: a — DTA curves; b — TG curves. Percentage along TG curves indicate weight losses.



Sl. 12. Pretpostavljeni raspored molekula (a) i preostalih dijelova molekula (b, c) $C_{18}EO_{11}$ u međupaketnom prostoru montmorilonita prilikom zagrijavanja uzorka organofilnog bentonita.

Fig. 12. Presumable arrangement of molecules (a) and of remaining parts of $C_{18}EO_{11}$ molecules (b) and (c) within montmorillonite interlayer space during heating of organophilic bentonites.

rama većim od $200^{\circ}C$ dolazi do pucanja lanaca, njihove djelomične oksidacije i nestajanja pojedinih dijelova molekula. Slijedi da preostali dijelovi molekula nisu smješteni u dva sloja jedan nad drugim, već u rasporedu manje debljine (sl. 12). Žarenjem kod viših temperatura bazni refleksi je sve manjeg intenziteta. Stepunica uz 10 \AA refleksi na snimku uzorka žarenog kod $650^{\circ}C$ (uzorak je žut) ukazuje na nestanak organske tvari iz međupaketnog prostora montmorilonita. Ovdje se proces oksidacije preostale organske tvari zbiva na nižoj temperaturi nego u DMDSAC bentonitima, jer oksidaciju pospješuju i atomi kisika iz eter-skih grupa.

ZAKLJUČAK

Između tri tenzida upotrijebljena u ovom radu u najvećoj količini veže se na bentonite kationski tenzid (DMDSAC), zatim neionski tenzid ($C_{18}EO_{11}$), a najmanje anionski tenzid (DBS).

Kationski tenzid veže se pretežno u međupaketnom prostoru montmorilonita reakcijama zamjene iona, a manjim dijelom veže se na površini čestica gline. Udjeli adsorbirnog kationskog tenzida približno su jednaki u tri uzorka bentonita. Nešto manje ovog tenzida adsorbira kiselo aktivirani bentonit. Debljina jediničnog paketa kompleksa nastalog reakcijom kationskog tenzida i montmorilonita u sva četiri analizirana uzorka iznosi $\sim 39 \text{ \AA}$. Stoga je pretpostavljeno da su u međupaketnom prostoru montmorilonita ioni $DMDSA^{+}$ u cis položaju orijentirani okomito na bazu paketa tj. okomito na ravninu (001).

Anionski tenzid, DBS, ne adsorbira se u međupaketnom prostoru montmorilonita, ali je manja količina ovog tenzida vezana svojim negativnim dijelom za pozitivne naboje na rubovima čestica gline.

Neionski tenzid, $C_{18}EO_{11}$, vezan je u međupaketnom prostoru montmorilonita u dvomolekularnim slojevima. Udio adsorbiranog neionskog tenzida bitno je veći u bentonitu s natrijskim nego u bentonitu s kalcij-skim montmorilonitom. Uzrok ove pojave pokušat ćemo objasniti u slijedećem radu.

Kompleksi nastali reagiranjem tenzida DMDSAC i tenzida $C_{18}EO_{11}$ s montmorilonitom, stabilni su do temperature od $\sim 150^{\circ}C$. Nakon oksi-

dacije i pirolize u intervalu od 200 do 500°C, zaostaje u montmorilonitu samo mali dio organske tvari. U montmorilonitu tretiranom s DMDSAC preostali ugljik izgara u intervalu od 650 do 750°C. Međutim, u montmorilonitu tretiranom s $C_{18}EO_{11}$, preostala organska tvar izgara na nešto nižoj temperaturi, jer oksidaciju organske tvari pospješuju i atomi kisika iz eterskih grupa.

Primljeno: 20. 12. 1986.

LITERATURA

- Arstein, Z. i Godec, B. (1980): Važnost i uloga tenzida u tekstilnim pomoćnim sredstvima. *Tekstil*, 29, 515—530.
- Konjević, R. i Lahodny-Sarc, O. (1974): Ispitivanje fizikalno-kemijskih i tehnoloških svojstava dimetildioktadecilamonijeva bentonita. *Kemija u industriji*, 12, 707—714.
- Lindner, K. (1964): Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 798, 869 str., Stuttgart.
- Schonfeldt, N. (1976): Grenzflaechenaktive Aethylenoxid-Addukte. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 15—17 str., Stuttgart.
- Schonfeldt, N. (1982): Poverhnostnoeaktivnie veščestva na osnove oksida etilena. Nauka 720 str., Moskva (prijevod s njemačkog).
- Schott, H. (1964): Interaction of nonionic detergents an swelling clays. *Kolloid. Z.-Z. Polym.*, 199, 158—169.
- Stache, H. (1981): Tensid-Taschenbuch. Carl Hanser Verlag, 1—59 str., München—Wien.

Investigation of Sorption of Surfactants by Bentonites and some Properties of Resulting Organo-Montmorillonite Complexes

E. Levačić and D. Slovenec

Sorption capacity of three different surfactants on four bentonite samples has been investigated. The surfactants used include one cationic, dimethyldistearylammoniumchloride (DMDSAC), one anionic, sodiumdodecylbenzenesulphonate (DBS), and one non-ionic, etoxilated fatty alcohol ($C_{18}EO_{11}$). The bentonite samples are a calcium montmorillonite bentonite from the Saša location, an alkali-activated bentonite (activation caused by Na_2CO_3), an acidically activated bentonite (treated with 20 per cent H_2SO_4), and a Wyoming sodium montmorillonite bentonite.

Each of the bentonite samples has been treated separately with each of the surfactants. The treatment included addition of 4 per cent clay suspension into 0,4 per cent surfactant solution. The resulting organophilic bentonite samples have been analysed by X-ray powder diffraction and thermally. The obtained results enabled a reconstruction of arrangement of adsorbed surfactant molecules in the montmorillonite interlayer space. Processes developing when organo-montmorillonite complexes are heated have also been investigated.

Of the surfactants used the cationic one binds in the largest quantity to the bentonites, the non-ionic and the anionic ones bind in a lesser and the least quantity, respectively.

The cationic surfactant, DMDSAC, binds predominantly within the montmorillonite interlayer space by means of ion exchange reactions. A smaller quantity binds on the surface of clay particles. The binding quantities of the cationic surfactant are relatively identical in all three bentonite samples. A lesser amount of this surfactant is adsorbed by the acidically activated bentonite. The thickness of the unit package of the complex resulting from reaction of the cationic surfactant with the montmorillonite in all four samples is approximately 39 Å. It can be assumed that in the montmorillonite interlayer space the DMDSA⁺ ions in cis position are normal to the plane (001).

The anionic surfactant, DBS, is not adsorbed in the montmorillonite interlayer space. But, with its negative part, some quantity of this surfactant binds with positive charges of particle rims.

The nonionic surfactant, $C_{18}EO_{11}$, binds in the form of two-molecule layers within the montmorillonite interlayer space. The quantity of adsorbed nonionic surfactant is significantly larger in bentonites containing sodium montmorillonite than in those with calcium montmorillonite. The authors will try to explain the cause of this in their next research.

The complexes developed in reactions of DMDSAC surfactants and $C_{18}EO_{11}$ ones with the montmorillonite are stable to a temperature of approximately 150 °C. After oxidation and pyrolysis in the range between 200 and 500 °C only a small quantity of organic matter is left in the montmorillonite. The remaining carbon in the montmorillonite treated with DMDSAC burns between 650 and 750 °C. However, in the montmorillonite treated with $C_{18}EO_{11}$, the remaining organic matter burns at somewhat lower temperature. This is because oxidation of organic matter is helped by oxygen atoms from ethers groups.