

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B 2301 Strojírenství

Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Využití sorpčních schopností jílu společnosti LB Minerals s.r.o.

Autor: **Josef Duliškovič**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.**

Akademický rok 2017/2018

## Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

# ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Duliškovič	Jméno Josef	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Duchek, CSc.	Jméno Petr	
<b>PRACOVISTĚ</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	Nehodící se škrtněte
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Využití sorpčních schopností jílu společnosti LB Minerals s.r.o.		

<b>FAKULTA</b>	strojí	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2018
----------------	--------	----------------	-----	--------------------	------

**POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)**

<b>CELKEM</b>		<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>		<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	
---------------	--	---------------------	--	----------------------	--

<p style="text-align: center;"><b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b></p> <p><b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b></p>	<p>Bakalářská práce je zaměřena na modifikaci jílu (GEP, GEM, GEC, B75, Sabenil, Kaolin GII) huminovými látkami. Určení sorpční schopnosti těchto jílu a její diskuze. Experiment prokázal možnosti sorpce jílu huminovými látkami.</p>
<p style="text-align: center;"><b>KLÍČOVÁ SLOVA</b></p> <p style="text-align: center;"><b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b></p>	<p style="text-align: center;">Modifikace jílu, bentonit, huminové látky, sorpce jílu</p>

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Duliškovič	Name Josef	
<b>FIELD OF STUDY</b>	Department of Material Science and Technology		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Duchek, CSc.	Name Petr	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	Delete when not applicable
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Use of sorption properties of some LB Minerals, Ltd. clays		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	Material Science and Technology	<b>SUBMITTED IN</b>	2018
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>		<b>TEXT PART</b>		<b>GRAPHICAL PART</b>	
----------------	--	------------------	--	-----------------------	--

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The bachelor thesis is focused on modification of clays (GEP, GEM, GEC, B75, Sabenil, Kaolin GII) with humic substances. Determination of the sorption capabilities of these clays follows. Sorption abilities is discussed afterwards. The experiment showed the possibilities of clay sorption with humic substances.
<b>KEY WORDS</b>	Modification of clays, bentonite, humic substances, possibilities of clay sorption

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce, panu Doc. Ing. Petrovi Duchkovi, Csc., za jeho ochotu, cenné rady při řešení dané problematiky a metodickou pomoc při tvorbě této práce.

Děkuji paní Ing. Veronice Vavruňkové z Nových technologií výzkumného centra na Západočeské univerzitě (NTC ZČU) za provedení FTIR analýz, panu Mgr. Petru Bělskému z NTC ZČU za provedení SAXS analýzy, panu Ing. Jaroslavovi Kadlecovi z NTC ZČU za provedení TG analýz, panu RnDr. Radkovi Fajgarovi, CSc z Ústavu chemických procesů Akademie věd České republiky v.v.i za změření FTIR spekter, panu Radomíru Čerstvému z Katedry fyziky FAV ZČU za provedení rentgenové difrakční analýzy a panu Bc. Lukášovi Válovi z Katedry chemie Fakulty pedagogické ZČU v Plzni za pomoc při realizování UV/VIS Spektroskopie.

## Obsah

Seznam použitých zkratk.....	10
Úvod.....	11
1 Huminové látky.....	12
1.1 Vznik huminových látek.....	12
1.2 Struktura a vlastnosti huminových látek.....	16
1.2.1 Klasifikace huminových látek.....	16
2 Jíl a jílový minerál.....	19
2.1 Fylosilikáty.....	19
2.1.1 Tetraedrická síť.....	20
2.1.2 Oktaedrická síť.....	20
2.1.3 Vzájemná vazba sítí.....	21
2.2 Minerální skupina serpentinu-kaolinitu.....	23
2.2.1 Kaolinit.....	24
2.3 Minerály skupiny slíd.....	24
2.3.1 Illit.....	25
2.4 Minerály skupiny smektitů.....	25
2.4.1 Montmorillonit.....	26
2.5 Bentonit.....	27
2.6 Úprava jílových minerálů.....	28
2.6.1 Organická úprava smektitů.....	30
Experimentální část.....	31
3 Úvod do experimentální části.....	31
4 Vzorková základna.....	31
4.1 Jíly GE.....	31
4.2 Bentonity.....	32
4.2.1 B75.....	32
4.2.2 Sabenil.....	33
4.3 Kaolin GII.....	33
5 Druhy huminových látek.....	33
5.1 Použité přístroje a pomůcky.....	34
6 Příprava vzorků.....	35

7	Termogravimetrie .....	36
8	FTIR Spektroskopie .....	37
9	UV/VIS spektroskopie .....	38
10	XRD analýza .....	39
11	Výsledky a diskuze .....	39
11.1	TG analýza .....	39
11.1.1	TG křivky GEC .....	39
11.1.2	TG křivky GEM, GEP .....	39
11.2	FTIR Spektroskopie .....	40
11.3	UV/VIS spektroskopie .....	42
11.4	XRD a SAXS analýza .....	46
12	Závěr .....	49
	Příloha .....	54

## Seznam použitých zkratk

AMM	Hodnota vyjadřující obsah jílových podílů pomocí adsorpce methylenové modři.
TG	termogravimetrie
MMT	montmorillonit
XRD	rentgenová difrakční analýza
IČ	infračervená spektroskopie
UV/VIS	ultrafialová viditelná spektroskopie
ZNK	zásadová neutralizační kapacita
KNK	kyselinová neutralizační kapacita
HL	humínové látky
Ca-HL	vápenatý humát
KH	humát kyselý
AH	humát alkalický
NH	humát neutrální
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SAXS	maloúhlový RTG rozptyl (Small-Angle. X-ray Scattering)



## Úvod

V dnešní době se stále více dostává do popředí veřejnosti problematika látek antropogenního původu a jejich vliv na životní prostředí. Jedna ze základních složek životního prostředí je půda. Půda je důležitá jako substrát pro růst rostlin, obsahuje vodu, vzduch či organismy. Znečištěná půda má velký vliv mimo jiné na růst rostlin, proto je důležité dbát na ochranu před jejím kontaminováním. Jeden z nejnebezpečnějších způsobů znečištění půdy je znečištění těžkými kovy.

Huminové látky vyjadřují při vyšším obsahu pH velkou afinitu k iontům kovů a to včetně olova, kadmia či rtuti. Huminové látky však nemohou samotně sloužit jako prostředek k zachycení těchto polutantů z důvodu jejich rozpustnosti při vysokých hodnotách pH. Pokud však dojde k uchycení huminové látky na jíly, mohou se dále využít jako sorbenty iontů těžkých kovů.

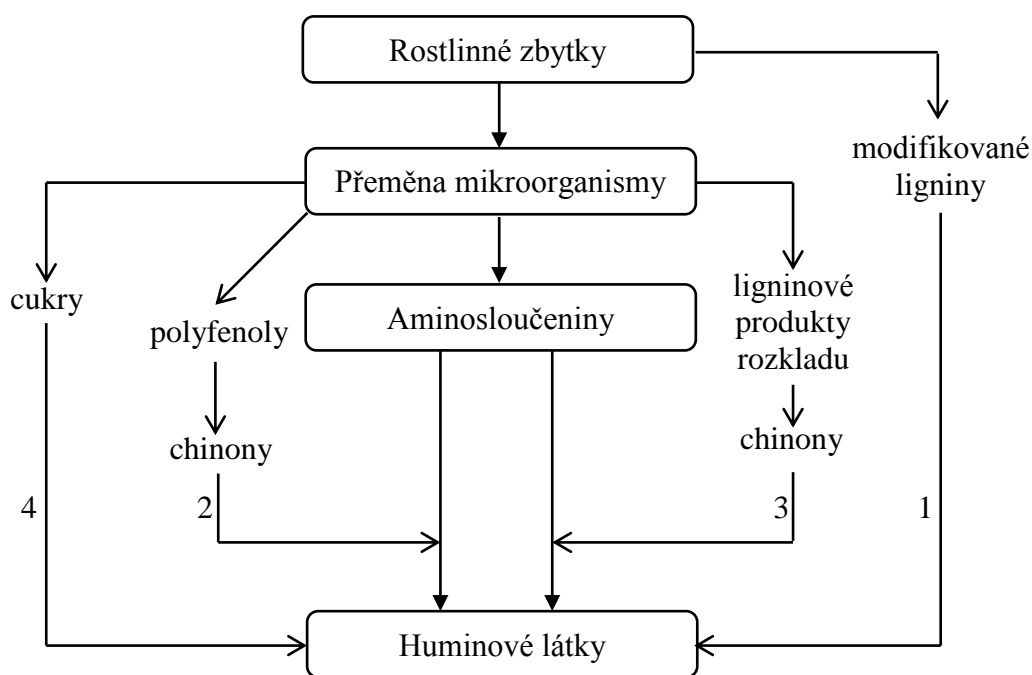
Táto práce částečně představuje rešeršní část bakalářské práce, která se bude zabývat možnostmi využití jílu jako sorbentu chemických látek a směsí ze zaměřením na aplikace v zemědělství.

## 1 Huminové látky

Huminové látky patří mezi nejrozšířenější organické látky v přírodě. Vznikají postupným rozkládáním odumřelé biomasy a mikrobiálních zbytků, tento proces nazýváme humifikace. V přírodě nacházíme huminové látky například ve vodě, v zemině, v jezerních sedimentech, v rašelině či v hnědém uhlí nebo v břidlici. Huminové látky jsou složité heterogenní sloučeniny polydisperzních látek, jež se vyznačují vysokou molekulovou hmotností. Jsou tvořeny především uhlíkem, jehož procentuální zastoupení se pohybuje v rozmezí 45-60%, dále kyslíkem (25-45%), vodíkem (4-7%), dusíkem (2-5%) a jinými anorganickými prvky, jejichž zastoupení nepřesahuje 5%. Jsou velice důležité pro život, jelikož tvoří příznivé prostředí pro půdní mikroorganismy, usnadňují vyživování rostlin a velice přispívají ke zlepšení a udržení hydratace půdy, díky čemuž půda snáze odolá erozi či desertifikaci. Přítomnost huminových látek ve vodě lze snadno identifikovat díky charakteristickému žlutému až hnědočernému zbarvení vody, či nežádoucímu zápachu vody. Huminové látky dokážou snížit pH vody. Tento jev je nepříznivý neboť může způsobit vyplavování kovů z půdy a díky tomu ovlivnit kyselost vody a způsobit nepříznivé prostředí pro život. Huminové látky se využívají v mnoha odvětvích jako je například ochrana životního prostředí, farmakologie, v zemědělství, kde se využívají jako podpora pro vyživování půdy aj. [1] [2] [4] [27] [28]

### 1.1 Vznik huminových látek

Mechanismus vzniku huminových látek nebyl zatím zcela objasněn. Existuje ale mnoho teorií, jako je například Waksmanova (někdy zvaná degradační či ligninová) teorie a syntetická (polyfenolová teorie). Waksmanova teorie předpokládá vznik huminových látek mikrobiálním rozkladem odumřelé, těžko rozložitelné biomasy, především tedy rostlinného ligninu, kutinu či melaninu (cesta 1). Další předpokládaná cesta je taková, že probíhá redukce cukrů a aminokyselin a tyto sloučeniny jsou jedinými prekurzory huminových látek. V dnešní době je ovšem více podporovaná druhá zmiňovaná teorie tzv. polyfenolová zahrnující polyfenoly a chinony, jež se mohou přeměnit z ligninu při mikrobiologické přeměně (cesta 3) či mikrobiální syntézou polyfenolu (cesta 2).

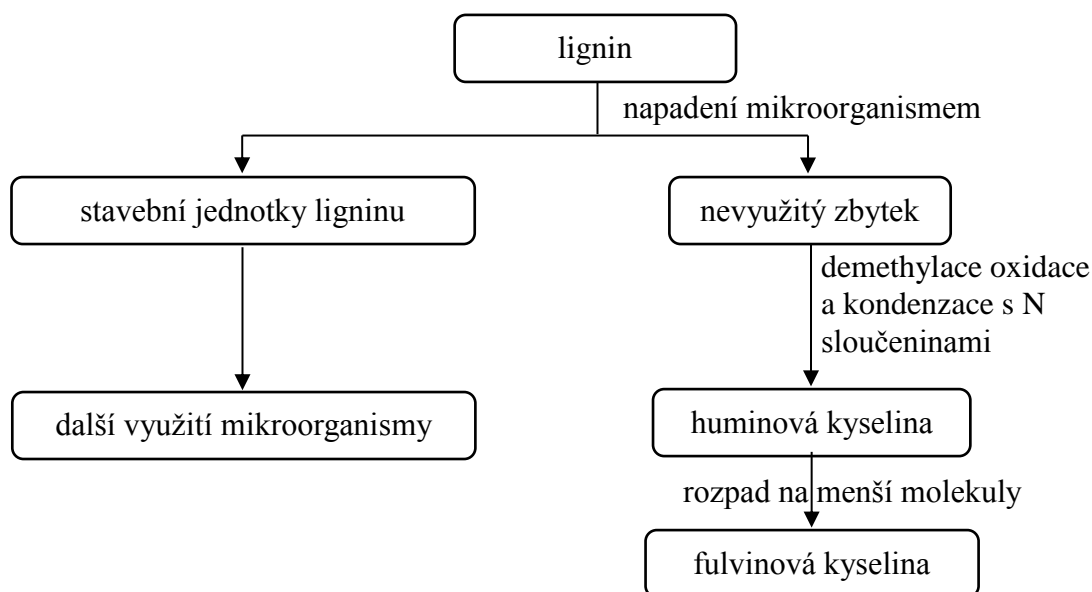


Obrázek 1 Mechanismus vzniku huminových látek [3]

Vzniklá huminová látka je následně oxidací postupně degradována na huminové kyseliny a dále na fulvokyseliny a následně na ještě menší molekulové sloučeniny až se nakonec huminová látka postupně rozloží na vodu a oxid uhličitý. [4] [2] [5] [3]

### Waksmanova teorie

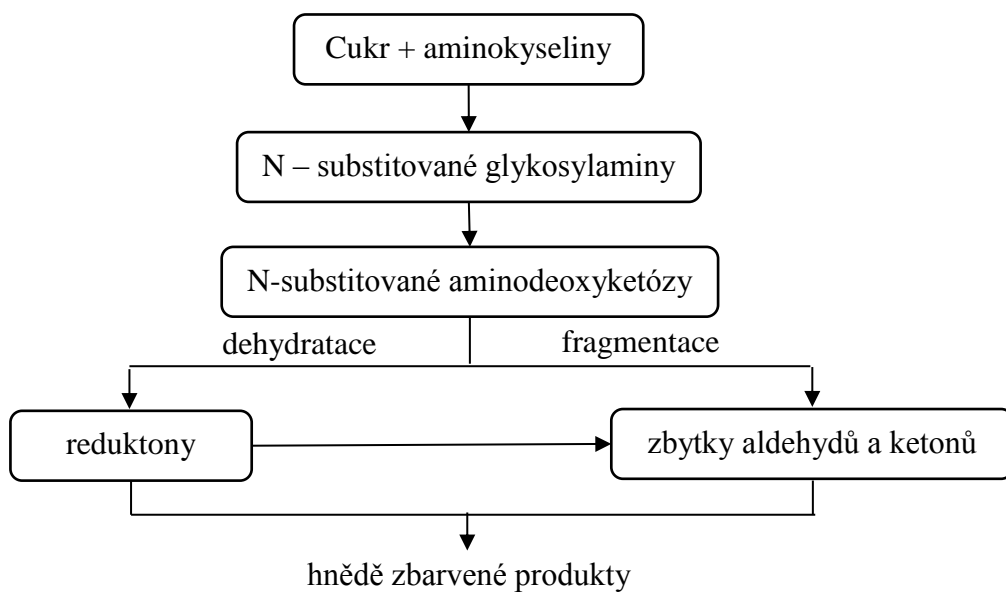
Podle této teorie jsou huminové látky odvozené od ligninu. Lignin je na rozdíl od ostatních rostlinných složek během mikrobiální přeměny těžce rozložitelný. Zbytek ligninu, který mikroorganismus nevyužije a zůstane nerozložený, může projít mnoha modifikacemi, jako je ztráta methoxylových ( $\text{OCH}_3$ ) skupin doprovázena vznikem o-hydroxyfenolů a oxidací alifatických postraních řetězců za vzniku karboxylových ( $\text{COOH}$ ) skupin. Tento modifikovaný materiál slouží jako předmět při další změně, kterou vznikne huminová kyselina a nakonec fulvinová kyselina. [3] [5]



Obrázek 2: Waksmanova teorie [3]

### Melanoidinová teorie

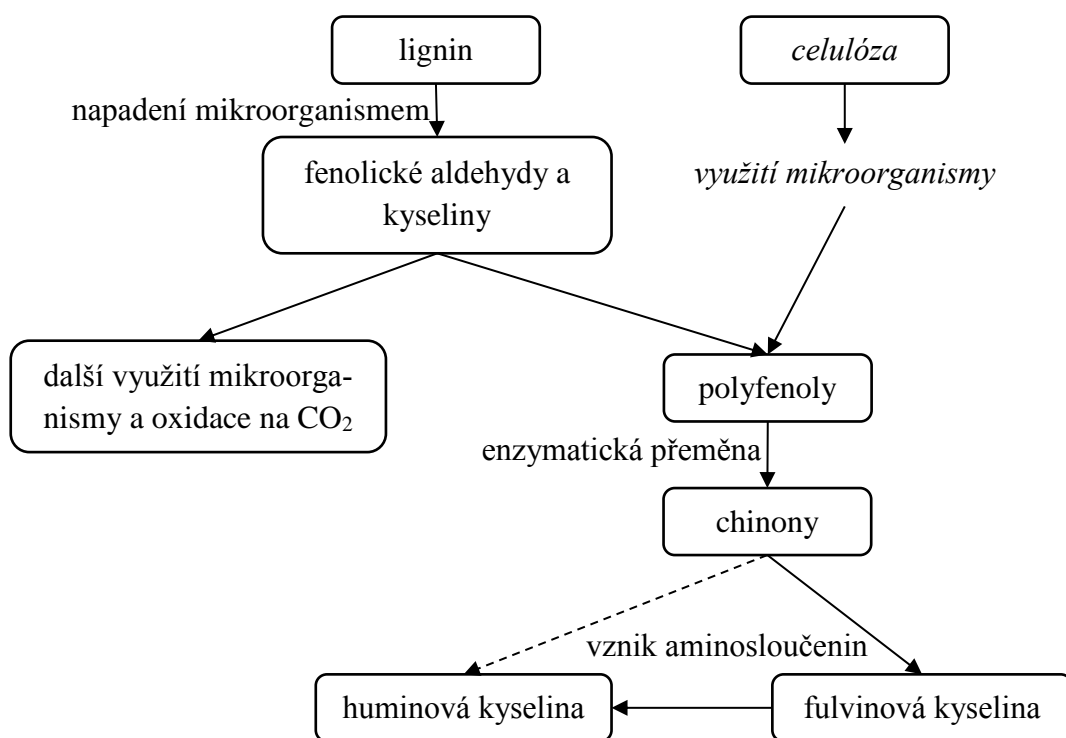
Melanoidinová teorie je založena na neenzymatické kondenzaci redukujících cukrů s aminokyselinami, jenž jsou tvořeny jako vedlejší produkty mikrobiálního metabolismu. Počáteční reakce cukr-aminové kondenzace spočívá v přidání aminu do aldehydové skupiny cukru za vzniku N-substitovaných glykosylaminů. Následně z glykosylaminu vznikají N-substitované aminodeoxyketózy a začne docházet ke ztrátě vody a k fragmentaci molekul. Tím je způsoben vznik 3-uhlíkatých zbytků aldehydů a ketonů jako jsou například acetol, diacetyl atd. Všechny tyto sloučeniny jsou vysoce reaktivní a snadno polymerují v přítomnosti aminosloučenin za vzniku hnědě zbarvených produktů. [3]



Obrázek 3 Melanoidinová teorie [3]

### Polyfenolová teorie

V této teorii má lignin stále důležitou roli při syntéze humusu. V tomto případě kyseliny uvolněné z ligninu – polyfenoly, jež jsou syntetizovány mikroorganismy. Rostlinné zbytky ligninu se rozkládají na základní stavební jednotky. Při tomto rozkladu se lignin zbavuje svého propojení s celulózą a jeho postranní řetězce začínají oxidovat a demethylovat. Výsledné polyfenoly se enzymaticky přeměňují na chinony, které dále reagují s dusíkatými sloučeninami a polymerují na hnědě zbarvené huminové makromolekuly. [3]



Obrázek 4: Polyfenolová teorie [3]

## 1.2 Struktura a vlastnosti huminových látek

### 1.2.1 Klasifikace huminových látek

Huminové látky dělíme dle fyzikálně chemických a chemických vlastností na:

1) humusové kyseliny

- a) Huminové kyseliny, které jsou rozpustné při vyšších hodnotách pH ale nejsou rozpustné ve vodě v kyselém prostředí pH ( $\text{pH} < 2$ ). Při hodnotě  $\text{pH} = 1$  se v roztoku sráží. Mívají tmavě hnědé až černé zbarvení.
- b) Fulvinové kyseliny, které jsou rozpustné ve vodě při jakékoliv hodnotě pH. V roztoku zůstávají stále rozpuštěné, díky tomu bývají v přírodních vodách oproti huminovým kyselinám v převaze. Mívají světle žluté až žlutohnědé zbarvení.
- c) Hymatomelanové kyseliny, které jsou rozpustné v alkoholu

2) huminy

3) humusové uhlí

Huminy a humusové uhlí se ve vodě nerozpouští, proto z hydrochemického hlediska mají význam pouze humusové kyseliny

Vlastnosti huminových látek velice souvisí s jejich složením, jenž je určeno především procesem humifikace dále jsou vlastnosti určeny velikostí a hmotností molekul, druhem a počtem funkčních skupin a také jejich polaritou, která je daná charakterem skeletu, jenž může být aromatického nebo alifatického charakteru. Je pro ně charakteristická přítomnost hydroxylové u karboxylové funkční skupiny, které mohou být jak alkoholické, fenolické tak i metoxylové. Tyto funkční skupiny jsou důvodem záporného elektrického náboje a kyselosti huminových látek a mohou se vázat jak na postranní řetězce, tak i na jádra, která mohou být aromatická, (tvořena buď kondenzováním či spojením různých můstků) nebo mohou mít chinoidní či olefinovou strukturu. Především karboxylové skupiny mají silný kyselý charakter (disociační konstanty se pohybují v řádu  $10^{-2} - 10^{-5}$ ) oproti skupinám hydroxylovým, které jsou jen slabě kyselého charakteru (disociační konstanty se pohybují v řádu  $10^{-9} - 10^{-11}$ ). Například huminové kyseliny obsahují méně karboxylových skupin, tudíž nevykazují takovou kyselost jako fulvinové kyseliny, které obsahují téměř dvakrát větší množství karboxylových skupin. Kyselost nemusí být ovlivněna pouze disociační konstantou funkčních skupin ale například také polaritou molekul, jenž je dána rozmístěním funkčních skupin v molekule. Obecně platí, že čím vyšší je elektrický náboj huminových látek, tím vyšší je i jejich kyselost. Díky přítomnosti karboxylových a fenolových hydroxylových skupin získávají huminové látky schopnost tvorby různých komplexů. Tato schopnost závisí na hodnotě pH. Čím má huminová látka zásaditější charakter tím stoupá i její schopnost komplexotvornosti. Obecně si jsou všechny skupiny huminových látek strukturně, i co do vlastností podobné, liší se především kyselost, barva, rozpustnost ve vodě, molekulová hmotnost či rozsah polymerace. Se stupňujícím rozsahem polymerace vzrůstá molekulová hmotnost, obsah uhlíku, snižuje se obsah kyslíku a klesá rozpustnost ve vodě. S molekulární hmotností se mění i průměrné zastoupení jednotlivých funkčních skupin vázaných na postranních řetězcích. Fulvinové kyseliny obsahují více funkčních skupin kyselé povahy, především tedy funkční skupinu COOH a C = O skupinu, ve kterých je obsažen téměř všechen kyslík. Průměrné zastoupení funkčních skupin v huminových kyselinách a fulvinových kyselinách můžeme nalézt v tabulce 1. [4] [3] [5] [6]

Tabulka 1: Průměrné zastoupení funkčních skupin v huminových a fulvinových kyselinách v procentech [6]

Funkční skupiny	Huminové kyseliny	Fulvinové kyseliny
- COOH	4,4	8,1
- OH	3,3	3,9
- OH (-R)	1,9	4,0
C = O	1,2	1,4
- O – CH <sub>3</sub>	0,3	0,4

Ve srovnání s huminovými kyselinami se fulvinové kyseliny vyznačují nižší molekulovou hmotností, vyšším množstvím alifatických řetězců a menším množstvím aromatických struktur. Liší se i elementárním složením, ovšem díky velké různorodosti huminových látek je jejich hranice těžko určitelná. Huminové látky jsou tvořeny především uhlíkem, dále kyslíkem, vodíkem, dusíkem a také sírou. Elementární složení huminových a fulvinových kyselin je dáno v tabulce 2. [4]

Tabulka 2: Elementární složení huminových a fulvinových kyselin v procentech [6]

	C	H	O	N
<b>Huminové kyseliny</b>	52 - 62	2,5 - 5,8	30 – 39	2,6 – 5,1
<b>Fulvinové kyseliny</b>	43 – 52	3,3 – 6,0	42 – 51	1,0 – 6,0

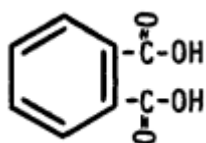
U huminových látek dochází při zvyšování teploty k nevratné deformaci, jenž je způsobena narušením konfigurace bočních řetězců. Tato deformace způsobuje změnu rozpustnosti huminových látek, jelikož při vysušování dochází ke změně orientace molekul vody a vzniku vazby vodíkovým můstkem. [7]

### Interakce s kovy

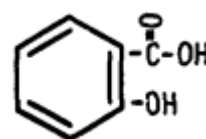
Mezi hlavní a nejdůležitější vlastnosti huminových látek je schopnost vazby s ionty kovů a to i s ionty Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> a dalších. Makromolekulární matice huminových látek vytváří s kovovými ionty koordinační vazbu. Tuto schopnost získaly huminové látky hlavně díky přítomnosti karboxylovým a fenolovým funkčním skupinám v poloze *ortho*. Tyto funkční skupiny vytvářejí cheláty, což jsou speciální typy kovových komplexů, ve



kterých jsou donorové atomy propojeny jak k sobě navzájem tak i k centrálním kovovým iontům. Jsou tvořeny buď jednou fenolovou a jednou karboxylovou skupinou (kyselina salicylová) nebo dvě karboxylovými skupinami (kyselina ftalová). Síla vazby je určena kyselostí huminových látek, okolní strukturou funkčních skupin a mírou disociace. Se zvyšující se hodnotou pH roste možnost uskutečnění vazby a také rychlost interakce. Huminové látky vykazují velkou afinitu ke kovovým iontům při hodnotě pH vyšší než 4. [5] [8] [9]



kyselina ftalová



kyselina salicylová

Obrázek 5 Struktura ftalové a salicylové kyseliny

## 2 Jíl a jílový minerál

Nejdříve je třeba rozlišit základní pojmy jíl a jílový minerál. Jíl jako takový je obecně směsný přírodní materiál, jenž je primárně složený z jemně zrnitých minerálů, kdy jemnozrnností označujeme takový materiál, který obsahuje částice o velikostech menší než 2 $\mu$ . Jíl je při přiměřeném obsahu plastický a po vysušení či vypálení ztvdne.

Jako jílové minerály označujeme složky, které ovlivňují plasticitu jílu a po vypálení a vysušení dochází k jejich ztvrdnutí. Mezi tyto minerály řadíme nejen všechny fylosilikáty tj. silikáty vrstevnaté, které jsou složeny z vrstviček tetraedrů a oktaedrů a jenž mají v jílech majoritní zastoupení ale také další minerály, jako například skupiny alofánů, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a které se také vytvrzují při vysušení a vypálení.

Další minerály, jenž mohou být obsaženy v jílu ale nepatří mezi jílové minerály, nazýváme minerály doprovodné. [10] [11]

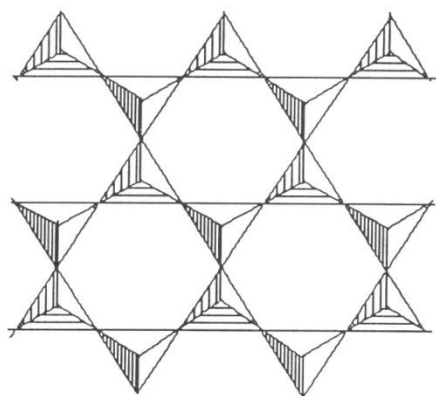
### 2.1 Fylosilikáty

Základní struktura fylosilikátů je tvořena dvěma základními prvky. První základní prvek je vrstva tetraedrická, jenž vytváří nepravidelnou hexagonální síť a druhý základní prvek

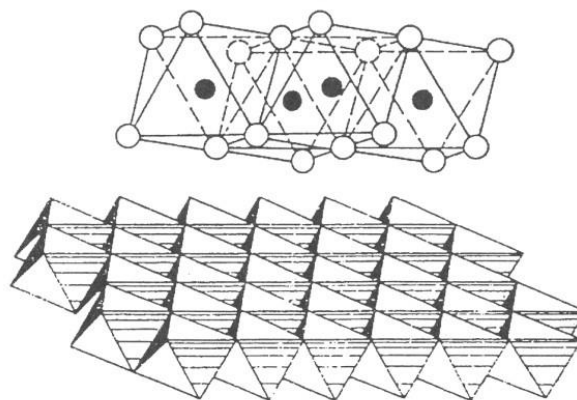
je vrstva oktaedrická. Obě vrstvy jsou ve fylosilikátech deformované. Míra deformace se odráží ve velikosti vazebných délek či úhlů. [10]

### 2.1.1 Tetraedrická síť

Jak již bylo řečeno, základní prvkem fylosilikátů jsou dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a kde čtvrtý vrchol směřuje kolmo na libovolnou rovinu sítě tetraedrů. V tetraedrických sítích nejsou přítomny pouze tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  kde je centrální pozice obsazena kationtem křemíku  $\text{Si}^{4+}$  ale také  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  (s centrálním kationtem  $\text{Al}^{3+}$ ) nebo  $[\text{FeO}_4]^{5-}$  (s centrálním kationtem  $\text{Fe}^{3+}$ ). Tetraedr tedy obecně zapisujeme jako  $[\text{TO}_4]^m$ , kde T označuje centrální kationt. Jelikož tyto tetraedry se vzájemně velikostně liší, je zřejmé, že díky substituci v síti vzniká pnutí. [10]



Obrázek 6 Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení [12]



Obrázek 7 Oktaedrická síť v atomárním (nahore) a polyedrickém (dole) zobrazení [12]

### 2.1.2 Oktaedrická síť

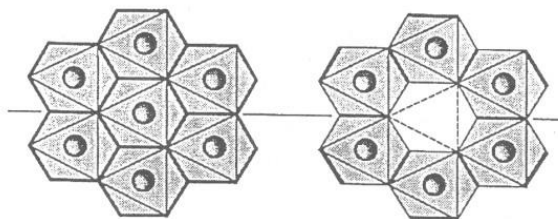
Oktaedry sdílí spolu nejen vrcholy ale na rozdíl od tetraedrů i polovinu svých hran. Oktaedry obecně zapisujeme jako  $[\text{MA}_6]^n$ , kde M značí centrální atom, který může být zastoupen kationty  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ . Centrální atom je obklopen šesti anionty, značené A. Anionty zde mohou být zastoupeny v podobě kyslíku  $\text{O}^{2-}$  nebo OH-skupinami či  $\text{F}^-$ . Centrální atomy oktaedrů v síti mohou být obsazeny stejnými ale i různými kationty, mohou také zůstat neobsazené. Podle způsobu obsazení tedy dělíme oktaedrické sítě na tři skupiny:

- **homooktaedrické sítě**, která má všechny tři centrální pozice obsazené stejnými kationty.

- **mesooktadrické sítě**, která má dvě pozice obsazené stejnými kationty a jednu pozici obsazenou kationtem jiným.
- **heterooktadrické sítě**, která má každou pozici obsazenou jiným kationtem.

Tohoto rozlišení lze však dosáhnout pouze podrobnou strukturní analýzou fylosilikátů. Jednodušším způsobem rozdělení (např. chemickou analýzou), můžeme oktaedrické sítě dělit na:

- **trioktaedrické sítě**, kde jsou všechny pozice obsazeny kationty.
- **dioktaedrické sítě**, kde jsou dvě pozice obsazeny kationty a třetí pozice je vakantní.
- **monoktaedrické sítě**, kde je jedna pozice obsazena kationtem a dvě pozice jsou vakantní.



Obrázek 8 Výsek idealizované trioktaedrické (vlevo) a dioktaedrické sítě (vpravo) [12]

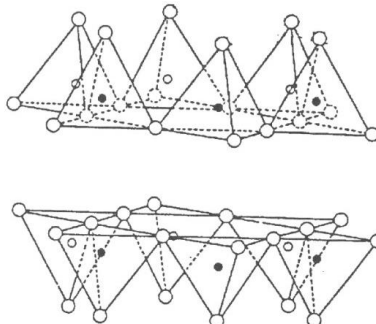
Na rozdíl od monoktaedrických sítí se trioktaedrické a dioktaedrické vyskytují u jílových minerálů mnohem častěji. [10]

### 2.1.3 Vzájemná vazba sítí

Struktura fylosilikátů může být tvořena buď vzájemným spojením dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí. Toto spojení může být realizováno pomocí:

- a) slabých van der Waalsových sil
- b) kationtů, jenž jsou elektrostaticky přitahovány k bazálním aniontům kyslíku a společně tvoří koordinační polyedry. Spojení vzniklé tímto způsobem má iontový charakter.

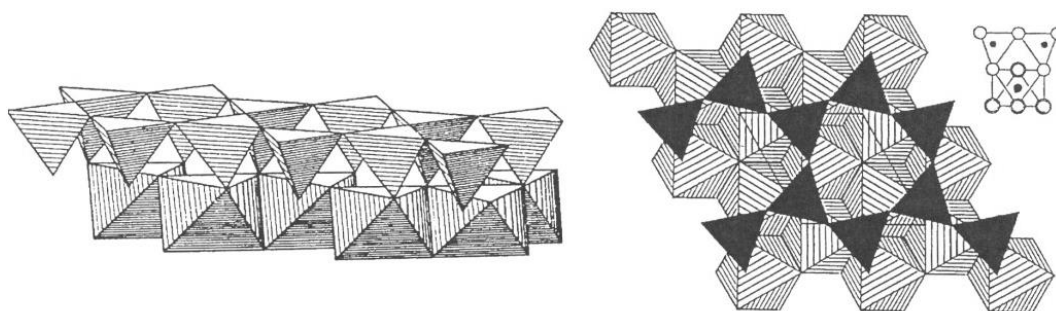
- c) kationtů s hydratačními obaly. Bazální anionty kyslíku zde interagují s hydratačními obaly pomocí vodíkové vazby, která je podstatně slabší než vazba iontová uvedená v předchozím případě.



Obrázek 9 Spojení dvou tetraedrických sítí přes roviny bazálních kyslíků těchto sítí

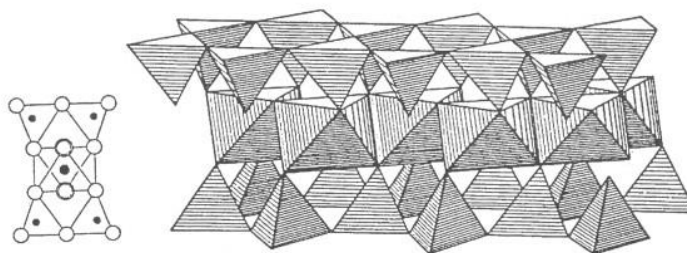
Nebo může být struktura fylosilikátů tvořena pomocí tetraedrické sítě a oktaedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Toto spojení vzniklé díky sdílení kyslíkových atomů má charakter polarizovaných kovalentních vazeb a vyskytuje se u všech fylosilikátů. Díky tomu rozdělujeme dva typy struktur, které značíme jako vrstvy:

- a) **Vrstvy 1:1**, jenž vznikají tehdy, pokud má tetraedrická a oktaedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. U těchto vrstev je struktura tvořena z jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě. Atomy kyslíků, které nejsou sdílené, tvoří tzv. rovinu bazálních kyslíků.



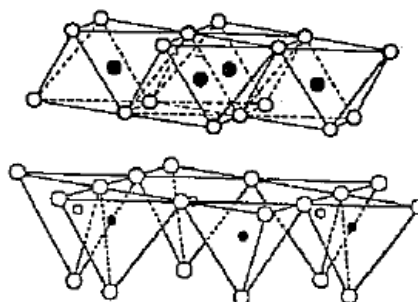
Obrázek 10 Polyedrické zobrazení vrstvy 1:1 v perspektivním (vlevo) a kolmém pohledu na vrstvu společně se schématem atomárního zobrazení (plné kroužky reprezentují kationty a prázdné anionty) (vpravo) [12]

- b) **Vrstvy 2:1**, jenž vznikají tehdy, pokud má oktaedrická síť a dvě tetraedrické sítě k ní přilehlé společné dvě roviny kyslíkových atomů. U těchto vrstev je struktura tvořena dvěma tetraedrickými sítěmi a jednou oktaedrickou sítí a tedy nesdílené atomy kyslíků tvoří dvě roviny bazálních kyslíků. [10]



Obrázek 11 Polyedrické zobrazení vrstvy 2:1 v perspektivním pohledu, společně se schématickým atomárním zobrazením (plné kroužky reprezentují kationty a prázdné anionty) [12]

Anebo může být struktura fylosilikátů tvořena také pomocí jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě, ale na rozdíl od předchozí možnosti, mezi bazálními anionty kyslíku tetraedrické sítě a rovinou aniontů sítě oktaedrické. Zde je také spojení mezi bazálními anionty kyslíku a rovinou aniontů realizována pomocí vodíkových vazeb. [10]

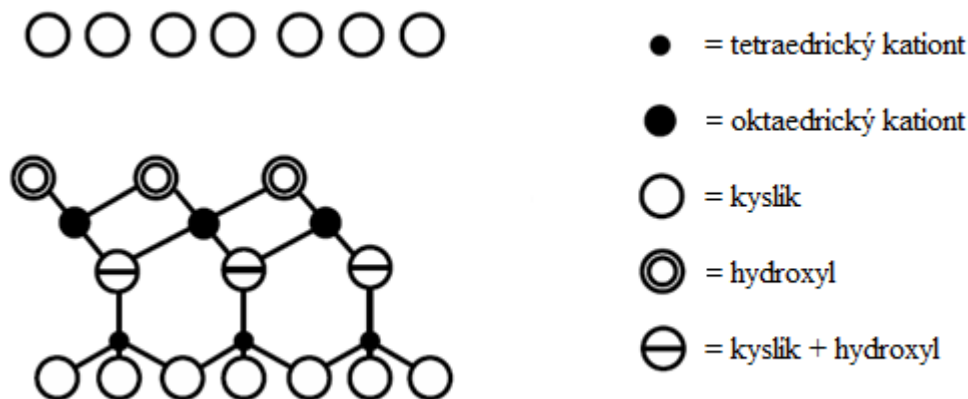


Obrázek 12 Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu bazálních kyslíků a rovinu aniontů [12]

## 2.2 Minerální skupina serpentinu-kaolinitu

Struktura těchto jílových minerálů, je složena z vrstev, které jsou tvořeny jednou oktaedrickou a jednou tetraedrickou sítí, tedy jde o spojení 1:1. Toto spojení vzniká díky systému vodíkových vazeb a je uspořádané tak, že vždy rovina aniontů oktaedrické sítě 1:1, tvořená hydroxylovými skupinami, sousedí s vrstvou bazálních aniontů kyslíku následující tetraedrické vrstvy 1:1. Vyskytuje se mnoho různých poloh dvou vrstev, které vedou následně ke vzniku různých polytypů dioktaedrických nebo trioktaedrických kaolinitových minerálů. Mezi dioktaedrické kaolinitové minerály, jenž mají zaplněné jen 2/3 pozic pro centrální atomy oktaedru, patří zejména kaolinit, dickit a nakrit. Do skupiny trioktaedrických kaolinitových minerálů řadíme zejména ty kaolinity, jejichž základní strukturální jednotka se nepatrně liší od teoretického ideálního složení, tedy kdy základní

buňka struktury má neutrální elektrický náboj. Nejznámější minerály patřící do této skupiny jsou vláknitý chryzotil neboli azbest či jeho destičkovitá forma zvaná antigorit. [10] [13] [14]



Obrázek 13 Ideální složení serpentinu – kaolinitu [14]

### 2.2.1 Kaolinit

Kaolinit je majoritní součástí horniny kaolínu a žárovzdorných jíílů. Z pohledu přírodního zastoupení či využití v průmyslu patří nepochybně k nejvýznamnějším fylosilikátům. Vyznačuje se velkým podílem oxidu  $\text{SiO}_2$  (téměř 47% hmotnosti) a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (téměř 40% hmotnosti). Je možné, že v přírodních vzorcích se bude obsah těchto oxidů lišit a to díky malému množství oxidů Fe, Ti, K či Mg. K substituci těchto oxidů za oxidy Al a Si dochází jen velmi zřídka. Jiné kovy se spíše objevují v příměsích submikroskopických zrn ostatních minerálů. [10] [11]

### 2.3 Minerály skupiny slíd

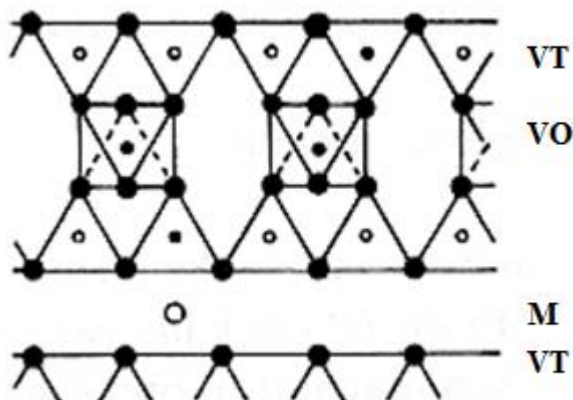
Skupina slíd se vyznačuje velkou variabilitou jak v chemickém složení, tak ve strukturálním uspořádání. Struktura slíd je tvořena jednou oktaedrickou a dvěma tetraedrickými sítěmi, mající opačnou polaritu, toto spojení je možné díky spoluúčasti mezivrstevních kationtů. Jedná se tedy o strukturu vrstev 2:1. Podle povahy dělíme slídy na tři skupiny.

- **Pravé slídy**, které mají v mezivrstvi polovinu a více jednomocných kationtů. Mezi pravé slídy patří například annit, biotit, muskovit aj.
- **Křehké slídy**, které mají v mezivrstvi více jak polovinu dvojmocných kationtů. Jako dvojmocné kationty zde dominují především kationty  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Ba}^{2+}$ . Mezi nejrozšířenější zástupce této podskupiny patří například clintonit a margarit.

- **Mezivrstevně deficitní slídy**, které mají náboj kationtů v mezivrstvi menší jak 0,85 ale zároveň větší než 0,6. Do této podskupiny řadíme dioktaedrické slídy illit, glaukonit, brammalit aj.

### 2.3.1 Illit

Illit se řadí mezi dioktaedrické slídové minerály. Jeho struktura je dána vrstvami 2:1. V tedy tvořen tetraedrickou vrstvou, ve které dominuje kationt  $\text{Si}^{4+}$  který může být substituován kationtem  $\text{Al}^{3+}$ . Poměr této substituce je  $\text{Si}/\text{Al} \geq 3/1$ . V oktaedrické vrstvě je dominantní kationt  $\text{Al}^{3+}$ , jenž může být zčásti substituován kationtem  $\text{Fe}^{3+}$  (v rozsahu od 0,00 do 0,38) a kationtem  $\text{Mg}^{2+}$  (v rozsahu od 0,00 do 0,28). V mezivrstvi, kde se často udržuje molekulová voda je dominantní kationt  $\text{K}^+$  vedle kterého se často objevuje kationt  $\text{Na}^+$  nebo méně se objevující kationt  $\text{Ca}^+$ .



Obrázek 14 Ideální složení illitu; VT - vrstva tetraedrických atomů kyslíku s atomem křemíku ve středu, VO - vrstva oktaedrických atomů kyslíku s atome hliníku ve středu, M – mezivrstvi [15]

## 2.4 Minerály skupiny smektitů

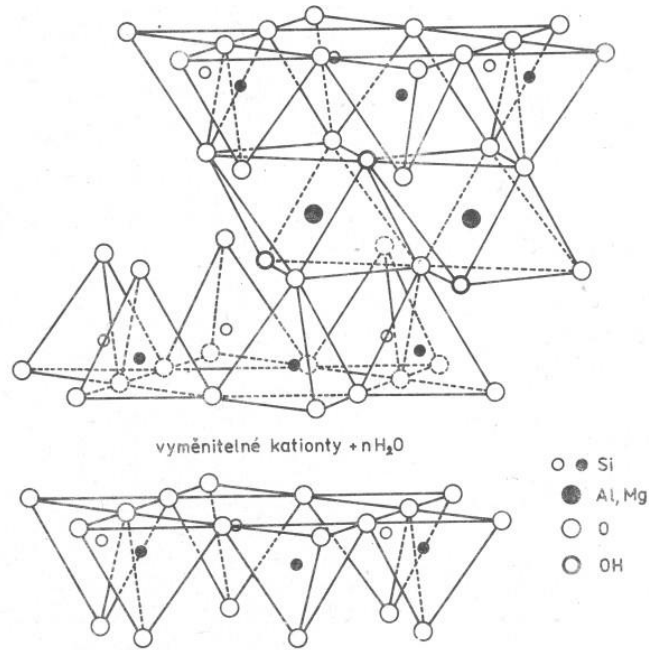
Tyto minerály se v přírodě vyskytují pouze jako velmi malé krystaly. Struktura smektitů se podobá skupině slíd, tedy je tvořena dvěma tetraedrickými vrstvami s centrálními kationty  $\text{Si}^{4+}$  a mezi kterými leží jedna oktaedrická síť s centrálními kationty  $\text{Al}^{3+}$ . Vrcholové anionty  $\text{O}^{2-}$  tetraedrické sítě a OH-skupiny oktaedrické sítě spolu tvoří jednu rovinu. Jde tedy od strukturu vrstev 2:1. V mezivrstvi 2:1 jsou mezivrstevní vyměnitelné kationty, nejčastěji jednomocné kationty  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$  nebo dvojmocný kationt  $\text{Ca}^{2+}$ . Těmito kationty je kompenzován elektrický náboj vrstvy 2:1. Trojvrstvi je spojeno slabými Van der Waalsovými silami pomocí bazálních atomů kyslíku tetraedrické vrstvy. U tetraedrů je možná substituce  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  (v rozmezí 0,0 až 0,5) a k substituci  $\text{Fe}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  dochází

jen výjimečně. U oktaedrické vrstvy může být substituce úplná a to buď  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Fe}^{3+}$  nebo 2 atomy  $\text{Al}^{3+}$  za tři atomy  $\text{Mg}^{2+}$ . Substitucí může dojít k úbytku kladného náboje, který je ovšem kompenzován mezivrstevními vyměnitelnými kationty. Důležitým prvkem ve struktuře mezivrsteví je molekulová voda, která vytváří hydratační obaly kationtů. Tato molekulová voda má schopnost vyvolat expanzi struktury. Pokud jsou v mezivrsteví přítomny kationty  $\text{Na}^+$ , vytváří se jedna hydratační vrstva molekul  $\text{H}_2\text{O}$ , jenž leží ve středu mezivrsteví a je obklopena přítomnými kationty  $\text{Na}^+$ . Naopak, pokud jsou v mezivrsteví přítomny kationty  $\text{Mg}^{2+}$  nebo  $\text{Ca}^{2+}$ , vytváří se dvě hydratační vrstvy molekul  $\text{H}_2\text{O}$ , které obklopují přítomné kationty, ležící ve středu mezivrsteví. Uspořádání a četnost molekul  $\text{H}_2\text{O}$  vyskytující se v mezivrsteví smektitů výrazně ovlivňuje mezivrstevní vzdálenost, často označovanou jako  $d_{001}$ , která se výrazně zvyšuje s rostoucím množstvím molekul  $\text{H}_2\text{O}$ . [10] [13]

#### 2.4.1 Montmorillonit

Je minerál patřící do skupiny smektitů a je také hlavním minerálem jemnozrnné horniny zvané bentonit. U montmorillonitu je charakteristická velmi malá či dokonce nulová substituce  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  centrální pozice tetraedru. U oktaedrické vrstvy dochází k náhradě centrálního kationtu  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Elektrický náboj vrstvy 2:1 je určován z velké části substitucí centrálních kationtů vrstvy oktaedrické. Jelikož náhradou centrálních kationtů oktaedrů dochází k úbytku kladného náboje má vrstva záporný elektrický náboj. Jak již bylo uvedeno, důležitá vlastnost smektitů a tedy i montmorillonitu je schopnost přijímat a odevzdávat vodu. Tento proces se děje v závislosti na vnějším prostředí a jedná se především o změnu struktury mezivrsteví. U každé formy montmorillonitu (tedy formy montmorillonitu typu Ca a typu Na) probíhá tento proces jiným způsobem. Při vysoké relativní vlhkosti má rozšiřování mezivrsteví Ca-formy své omezení a při dosažení vzdálenosti 1,5nm se dále nerozšiřuje a zůstává stabilní, naopak u Na-formy dochází ke stupňovitému rozšiřování mezivrsteví u kterého při vzdálenosti 4nm dochází k delaminaci. Z toho vyplývá, že Na-forma má schopnost přijímat vodu do té doby, dokud nedojde k delaminaci. Při dehydrataci dochází k úbytku hmotnosti a u obou forem je dehydratace doprovázena postupným zhroucením jejich struktury. Zhroucení struktury je způsobeno právě únikem molekulové vody z mezivrsteví, jejíž vzdálenost se díky tomuto úniku vody snižuje. [10] [16]



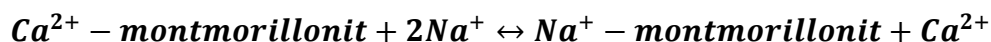


Obrázek 15 Schéma struktury montmorillonitu [12]

## 2.5 Bentonit

Bentonit, někdy nazýván jako montmorillonitový jíl je měkká nestejnorodá hornina, jejíž hlavní složkou je jílový minerál montmorillonit. Bentonit vznikl zvětráním sopečných hornin čediče a diabasu a také zvětráním jejich popela zvaného tuf. Tento proces, při kterém bentonit vzniká, nazýváme bentonitizace a probíhá v zásaditém prostředí. Vlastnosti bentonitu jako například jeho dobrá plastičnost a vysoká vaznost (dle obsahu vody), absorpční schopnost, schopnost bobtnat (a přítomnosti vody) atd. závisí především na množství montmorillonitu, u kterého se předpokládá, že vyskytující se minimální množství v bentonitu je 75 až 80%. Zbylé množství tvoří doprovodné směsi, jakou jsou ostatní jílové minerály (především tedy illit, beidellit, notronit a kaolinit), dále diamant, křemen, vápenec nebo různé organické látky. Z hlediska druhu kationtového obsazení se v přírodě vyskytují nejčastěji bentonity s kationtem  $\text{Ca}^{2+}$  nebo kationtem  $\text{Mg}^{2+}$ , tedy Ca-bentonity a Mg-bentonity, vzácně se může v přírodě objevit i bentonit s jednomocným kationtem  $\text{Na}^+$  tedy Na-bentonit. Tyto kationty kompenzují záporný elektrický náboj silikátových vrstev a značně ovlivňují vlastnosti bentonitu. Právě kation  $\text{Na}^+$  značně ovlivňuje deformační vlastnosti bentonitu, jako jsou například viskozita, tixotropie aj. Pro dosažení lepších vlastností bentonitu se využívá umělého procesu, který se nazývá natrifikace. Tento proces spočívá ve výměně určitého počtu kationtů v mezivrstvi montmorillonitu za ekvi-

valentní počet kationtů a díky tomu lze dosáhnout podobných vlastností, kterými se vyznačuje Na-bentonit. Natrifikace se provádí tak, že se přírodní bentonit aktivuje jakoukoliv sodnou solí, nejčastěji se však používá uhličitan sodný ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a následně se směs intenzivně míchá. Proces natrifikace lze vyjádřit rovnicí:



Nejčastěji se bentonit využívá ve slévárenství jako pojivo ve formovacích směsích, ve stavebnictví jako přísada do betonů, v potravinářském a textilním průmyslu. Dále se bentonit využívá při čištění odpadních vod anebo při likvidaci radioaktivního odpadu, kde se využívá jeho absorpčních vlastností. [11] [16] [17] [18]

## 2.6 Úprava jílových minerálů

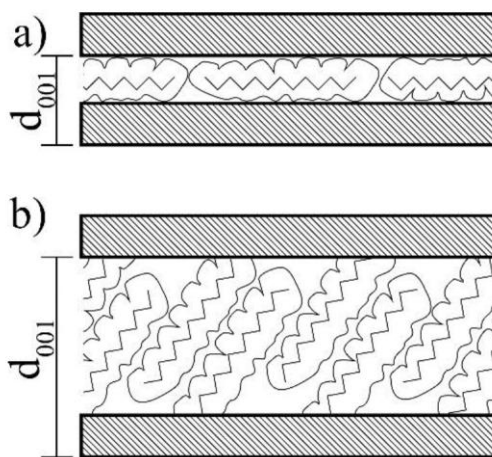
Bylo zjištěno, že pokud intenzivně sytíme smektity organickými látkami, můžeme dosáhnout absorpce molekul organických látek nejen na povrch výměnných pozic ale i do mezivrstevního prostoru (mezi 2:1 vrstvy) struktury smektitu. Takovou absorpci nazýváme interkalace. Pojmem interkalace rozumíme pronikání cizích molekul do mezivrstev jílové struktury. Interkalovaná struktura je závislá především na koncentraci a velikosti organických molekul, dále na schopnosti vzájemného působení mezi hostitelskou strukturou a organickými molekulami. Při sycení smektitů může interkalace probíhat dvěma způsoby. Buď probíhá interkalace na způsobu iontové výměny, kdy molekuly organických látek jsou interkalovány do mezivrstev jako kationty anebo jsou tyto molekuly interkalovány jako neutrálně nabitě. V tomto případě mezivrstevní kationty částečně nebo i úplně zůstávají v mezivrstevní smektitu. Proces interkalace můžeme provést třemi způsoby.

1. reakcí mezi pevnou fází - smektitem a roztokem obsahujícím organickou látku.
2. reakcí mezi pevnou fází - smektitem a parami organické látky.
3. reakcí mezi pevnou fází – smektitem a pevnou fází – organická látka. Tato reakce je způsobena třením oněch pevných fází.

Jelikož kationty a molekuly vody v mezivrstevní jsou oproti molekulám organické látky výrazně menší, způsobuje interkalace značnou expanzi (v kolmém směru k vrstvám) struktury smektitu. Podle velikosti expanze, rozlišujeme tři druhy uložení alkylových řetězců v prostu mezi vrstvami.

1.  $\alpha$ -komplex – alkylové řetězce jsou v mezivrstevní téměř paralelní k bazální ploše vrstev. Mezivrstevní vzdálenost  $d_{001}$  dosahuje hodnoty přibližně 13,5 Å.

2.  $\beta$ -komplex – alkylové řetězce tvoří jednu vrstvu, která bývá nakloněna o určitý úhel vůči bazální plošně vrstev. Nakloněním se mezivrstevní vzdálenost  $d_{001}$  ve-  
lice zvyšuje.
3.  $\gamma$ -komplex – v tomto případě tvoří alkylové řetězce dvě vrstvy nakloněné o jistý úhel vůči bazální ploše vrstev. Je zřejmé, že hodnota mezivrstevní vzdálenosti  $d_{001}$  se ještě více zvýší.

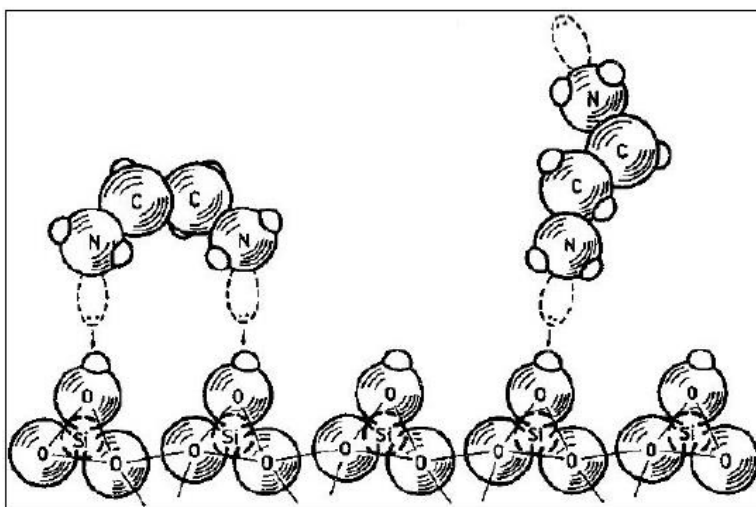


Obrázek 16 Schématický náčrt dvou možností alkylových řetězců v mezivrstvě smektitu. Šrafované jsou vyznačeny 2:1 vrstvy; a)  $\alpha$ -komplex s mezivrstevní vzdáleností  $d_{001}$  přibližně 13,5 Å. b)  $\beta$ -komplex s mezivrstevní vzdáleností  $d_{001}$  větší jak 13,5 Å. [10]

Často je montmorillonit interkalovaný organickými kationty, které se vymění s anorganickými kationty v mezivrstvě. Před vlastní interkalací se montmorillonity sytí ionty  $\text{Na}^+$  či  $\text{Li}^+$ , tím dojde k přeměně montmorillonitu na homoiontovou formu. Vlastní interkalace organickými kationty probíhá na základě reakce založené na iontové výměně. Při záměně anorganického kationtu za organický se však původní anorganický kationt zcela nevytlačí. Organické molekuly jsou v mezivrstvě vázány na bazální síť tetraedrů slabými silami, mezi něž patří např. Coulombovy a van der Waalovy síly a vodíkové můstky. Síla vazby závisí především na velikosti organických kationtů a také jak budou tyto ionty orientované k bazální ploše vrstev. Pokrýváním povrchu organickými kationty se snižuje vlastnost absorpce vody smektitu a smektit se stává hydrofobním. Čím je velikost kationtu větší, tím je absorpce vody nižší. Při interkalaci se jako organické kationty využívají hydroxidy tetramethylamonia (TMA) či trimethylfenylamonia (TMPA). Montmorillonit interkalovaný organickými kationty se může využít při sorpci aromatických uhlovodíků z vodního prostředí. [10] [13]

### 2.6.1 Organická úprava smektitů

V prostředí organických látek se projevuje chemická aktivita kaolinitu, kterou lze nejlépe definovat jako tuhou kyselinu. Ovšem některé organické látky se projevují jako velmi slabé zásady (alkoholy, ketony, estery a étery), které dokáží neutralizovat kyselost povrchu kaolinitu. Kaolinit na povrchu adsorbuje dusíkaté látky, jako jsou například butylaminy nebo ethylendiaminy. Jako aktivní složky při této interakci zde vystupují bazální hydroxylové skupiny nacházející se na plochách kaolinitu. Tyto bazální hydroxylové skupiny vytvářejí s funkčními skupinami organických látek a povrchovými ionty kyslíků kaolinitické struktury vazby pomocí vodíkových mostů. Aby došlo k této vazbě mezi organickými molekulami a kaolinitem. Musí energie působících organických molekul překonat stávající vodíkovou vazbu mezi kaolinitickými vrstvami. Kaolinit tak vytváří s organickými molekulami (podobně jako je to u smektitů) organokomplexy. Mezi nejčastější komplexy patří například kaolinit s močovinou ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) či s formamidem ( $\text{HCO}-\text{NH}_2$ ) nebo s hydrazinem ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ). Schopnost vytvářet organokomplexy je závislá na délce uhlíkového řetězce, jeho charakteru a také na charakteru funkčních skupin. [13]



Obrázek 17 Struktura kaolinitového komplexu a ethylendiaminu [13]

## Experimentální část

### 3 Úvod do experimentální části

V dnešní době se jílové minerály běžně využívají jako sorbenty při čištění odpadních vod či při likvidaci radioaktivních odpadů. K tomu se využívají jak přírodní tak různě modifikované jíly. Jedna z úprav jílu je modifikace huminovými látkami. Huminové látky vykazují při vyšší hodnotě pH velkou afinitu k iontům těžkých kovů. Při vyšších hodnotách pH jsou však huminové látky dobře rozpustné. Proto je zkoumána interakce huminových látek s jílovými minerály. Interkalát jílu-huminové látky zůstává při vyšších hodnotách nerozpustný.

Tato práce se zabývá určením sorpčních schopností šesti jílových minerálů a možnostmi interakce těchto minerálů s huminovými látkami.

## 4 Vzorková základna

### 4.1 Jíly GE

Jíly GE, pocházející z ložiska Skalná u Chebu (severozápadní část Chebské pánve), byly dodány společností LB Minerals s.r.o. Jedná se o tzv. vonšovské zelené jíly. Společností byly dodány tři typy jílu a tedy jíly s externím označením GE PLASTIK (GEP), GE I + II (GEM) a GE CYPRIS (GEC). Všechny tyto jíly patří mezi velmi plastické jílové suroviny. Především jíly GEP a GEM jsou vysoce plastické a svým složením patří do skupiny bentonitů. Na rozdíl od jílu GEC, které se vyjadřují nižší plasticitou. Mineralogické složení těchto jílu je uvedeno v tabulce 1. Mineralogický rozbor byl proveden na vzorcích separované frakce pod 0.004 mm. Jíly GE společnosti LB Minerals s.r.o. mají velkou škálu využití například jako těsnící suspenze či bariéry, dále pro výrobu slévárenských forem či jako vazná složka pro hliněné omítky, nebo jako plastická, barvicí a slinující složka hrncířských hmot a mnoho dalších. V současné době se laboratorně zkouší a hledají další nová využití. [19] [20]



← GEP  
← GEC  
← GEC

Obrázek 18 Vrstvy GE jílu z ložiska Skalná

Tabulka 4-1 Procentuální zastoupení minerálů v jílech GE

	GEP	GEM	GEC
<b>Kaolinit</b>	41%	29%	32%
<b>Illit</b>	45%	51%	45%
<b>Smektit</b>	11%	16%	18%
<b>Přídavné minerály</b>	3%	4%	5%

Tabulka 4-2 Chemické složení GE jílu

	AMM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
	[ml/g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<b>GEP</b>	30,7	20,24	10,11	1,00	1,03	1,87	0,13	2,32	54,46
<b>GEM</b>	26,6	18,23	9,68	1,13	1,11	2,56	0,17	2,91	56,59
<b>GEC</b>	29,0	18,66	8,93	1,36	1,31	3,18	0,23	3,01	55,83

## 4.2 Bentonity

### 4.2.1 B75

Bentonit 75 se řadí do skupiny neaktivovaných bentonitů, jenž jsou tvořeny především sušenými a mletými přírodními vápenato-hořečnatými bentonity. Bentonit 75 je jakostní bentonit, který byl dodán společností Keramost, a.s. Jak již bylo řečeno, bentonity jsou tvořeny převážně montmorillonitem. Bentonit 75 je tvořen z 65,0 – 80,0 % montmorillonitu. Používá se při přípravě formovacích směsí či jako práškové hasivo nebo jako plastifikační přísada (malty, omítky, keramické hmoty) a mnoho dalších. [21]

#### 4.2.2 Sabenil

Sabenil je sodný bentonit, který byl taktéž dodán společností Keramost, a.s. Patří do skupiny aktivovaných bentonitů. Tyto bentonity se získávají výrobou ze selektivně těžných, homogenizovaných, šetrně sušených mletých surovin. Přírodní natěžený Ca/Mg bentonit je natrifikován uhličitanem sodným a tím je dosaženo podstatného zlepšení některých vlastností, zejména schopnost vázat vodu. Svým mineralogickým složením se neliší od výše uvedeného bentonitu 75, je také tvořen z 65,0 – 80,0 % montmorillonitu. Liší se ale v druhu mezivrstevního kationtu. Sabenil se využívá zejména pro přípravu slévárenských modelových směsí. [21]

Tabulka 4-3 Chemické složení Bentonitu B75 a Sabenilu

	AMM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
	[ml/g]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<b>B75</b>	40,7	15,48	10,23	2,62	2,54	4,46	0,80	1,29	40,7
<b>Sab</b>	73,0	14,97	13,26	3,05	2,43	4,21	2,05	0,71	50,44

#### 4.3 Kaolin GII

Kaolin GII je ušlechtilý jíl s převážným obsahem minerálu kaolinitu. Byl dodán také společností LB Minerals s.r.o.



Obrázek 19 5% Suspenze minerálních materiálů

### 5 Druhy huminových látek

Huminové kyseliny jsou tmavé směsi látek, rozpouštějící se v roztocích alkalických činidel. Jsou to směsi různých složek s rozdílnými funkčními skupinami, které se liší fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Jejich vlastnosti závisí především na místě původu a zdroje, ze kterého huminové kyseliny vznikly. Díky obsahu funkčních skupin (především karboxyly, fenoly a imidy) se huminové kyseliny chovají jako slabé polyelektrolyty, mají

záporný náboj a jsou elektricky vodivé. Dále díky funkčním skupinám mají iontovýměnné vlastnosti s čímž souvisí i jejich schopnost tvořit komplexy s kovovými ionty. Díky svým vlastnostem najdou huminové látky využití v mnoha oblastech, jako je například zemědělství, keramický a metalurgický průmysl, biotechnologie a mnoho dalších.

Pro experimentální část této práce byly vybrány tři druhy vodných roztoků huminových látek s rozdílným pH. Od společnosti AgroBio Opava, s.r.o. byl zvolen Humát kyselý (KH) s hodnotou pH 4,5-5,5 a humát neutrální (NH) s hodnotou pH 6,5-7,0. Oba byly připraveny ze suché tříděné černé rašeliny a obsahují minimálně 7% sušiny. Od společnosti FORESTINA s.r.o. byl zvolen PROFÍK Lignohumát s pH 8 – 10, tedy humát alkalický (AH).

Společností AQUATEST a.s. byla provedeno stanovení zásadové (neutralizační) kapacity (ZNK) a kyselinové (neutralizační) kapacity (KNK), množství sodíku a množství huminových látek ve vodném roztoku.

Tabulka 5-1 Stanovené množství ZNK, KHK, Na a huminových látek ve vodném roztoku humátů

Ukazatel Hloubka	Jednotka	KH	NH	AH
ZNK 4,5	mmol/l	bez	bez	-
ZNK 8,3	mmol/l	5,50 ±15%	1,60 ±15%	-
KNK 4,5	mmol/l	-	-	10,0 ±15%
KNK 8,3	mmol/l	-	-	bez
Sodík	mg/l	1180 ±15%	2980 ±15%	1880 ±15%
Huminové látky	mg/l	605 ±15%	745 ±15%	2480 ±15%

## 5.1 Použité přístroje a pomůcky

Vzorky byly váženy na digitální váze Denver Instrument MXX-5001 s přesností 0,1 g. Míchání suspenzí se provádělo na stolní míchače Heidolph RZR 2020 a IKA RW16 Basic. Další míchání bylo provedeno na magnetických míchačkách. Dále byl použit filtrační papír na promývání suspenzí a třecí miska s tloučkem na drcení sušin. Analýza huminových látek byla provedena společností AQUATEST a.s. UV/VIS spektra vytvořených vzorků byla provedena pomocí spektrometru USB-650 Red Tide Spectrometers. FTIR spektra byla provedena pomocí FTIR spektrometru NICOLET 380 (max/min rozsah 7800-350 cm<sup>-1</sup>). FTIR spektrum (metoda KBr tablety) bylo provedeno pomocí spektrometru Nicolet



Avatar 360. Analýza SAXS prášků byla provedena na přístroji SAXSess mc2 od firmy Anton Paar (Rakousko).

## 6 Příprava vzorků

Jako první bod v experimentálním programu byla příprava suspenze z dodaných minerálních materiálů. Od každého vzorku bylo připraveno 500ml 5% suspenze (to připadá na 475 gramů vody a 25 gramů minerálního materiálu). Každá suspenze se nechala míchat 45 minut. Mezitím se připravil 1 litr roztoku  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci 0,1 mol/l z bezvodého  $\text{CaCl}_2$  (o molární hmotnosti 110,98 g/mol). Poté se navázilo 60 g z každé suspenze a každá navážka se sytila 100 ml roztoku  $\text{CaCl}_2$ . Dále se každá směs míchala 20 hodin. Při tomto míchání došlo k výměně mezivrstevních iontů. Směs se byla dekantována a kapalný podíl zfiltrován přes filtrační papír a promyt 700 ml technické vody a 50 ml destilované vody, díky čemuž došlo k odplavení nezachycených iontů  $\text{Ca}^{2+}$ . Následně se nechala každá suspenze sušit 4 dny na filtračních papírech na vzduchu při pokojové teplotě. Po vysušení se suspenze stíraly z filtračních papírů a ručně rozemlely v hmoždíři. Po setření bylo získáno přibližně  $3,5 \pm 0,5$  g od každé Ca-suspenze.

Huminové látky se ředily s technickou vodou dle pokynů uvedené výrobcem, tedy humát kyselý a humát neutrální byl ředěn v poměru 1:500 a humát alkalický v poměru 1:66,6. Jelikož ionty  $\text{Na}^+$  jsou v huminových látkách obsaženy v malé koncentraci (viz. Tabulka 5-1 Stanovené množství ZNK, KHK, Na a huminových látek ve vodném roztoku humátů), bylo zapotřebí přípravy 0,5 litru roztoku  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci 0,025 mol/l z bezvodého  $\text{CaCl}_2$  (o molární hmotnosti 110,98 g/mol). Iontová výměna  $\text{Na}^+$  za  $\text{Cl}^{2+}$  byla provedena v trojnásobku. KH byl sycen 3,6 ml  $\text{CaCl}_2$ , NH 9 ml  $\text{CaCl}_2$  a AH 43 ml  $\text{CaCl}_2$ . Každý roztok se míchal 8 hodin.

Pro sorpci jílu huminovými látkami byly zvoleny dva postupy. Postupem (A) byla vazba HL a minerálních materiálů vytvořena pomocí iontů  $\text{Ca}^{2+}$  vyměněných za  $\text{Na}^+$  v HL (Ca-HL). Postupem (B) byla naopak tato vazba vytvořena pomocí iontů  $\text{Ca}^{2+}$  vyměněných za  $\text{Mg}^{2+}$  v suspenzích minerálních materiálů.

### Postup A

Bylo naváženo 40 g od každé suspenze. Dle hodnoty AMM (viz tabulka 5-2, 5-3) byla určena navážka HL (v přebytku). Navážkou 0,2 g Ca-HL (Ca-NH, Ca-KH, Ca-AH) byly sorbovány jíly GE a Kaolin GII. Díky vyšší hodnotě AMM, byly navážkou 0,4 g Ca-HL

sorbovány Sabenil a B75. Každá směs se míchala 10 hodin a poté byla promyta přes filtrační papír 400 ml technické vody a 200 ml destilované vody. Po promytí se směs sušila 2 dny na filtračních papírech na vzduchu při pokojové teplotě. Následně se vysušené směsi setřely z filtračních papírů a ručně v hmoždíři rozemlety.

### **Postup B**

HL byly rozředěny s technickou vodou ve stejném poměru, tedy jak uvedl výrobce (1:500 pro NH, KH, 1:66,6 pro AH). Dále se navázilo 1g od každého minerálního materiálu s vyměněnými ionty  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{Mg}^{2+}$ . Tato navážka byla sorbována s 44 g roztoku HL. Na první pohled je zřejmé, že množství HL je v tomto postupu ve značném nadbytku. Takové množství bylo potřeba pro zajištění dobrého míchání směsi na magnetických míchačkách. Promývání, sušení a mletí probíhalo obdobně jako v postupu A.

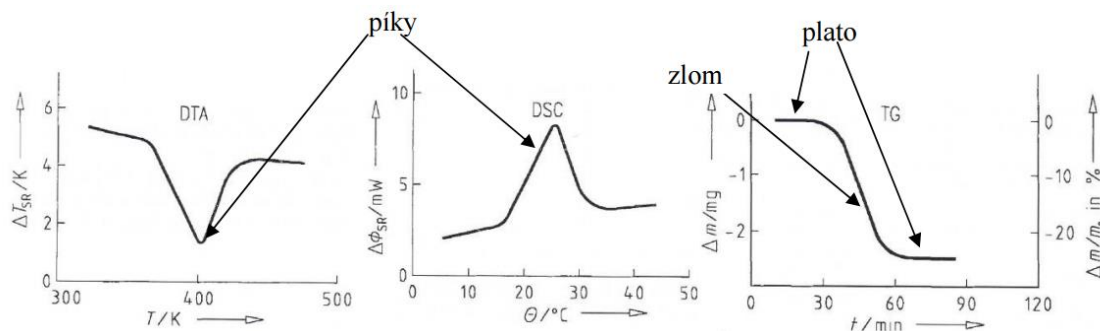
## **7 Termogravimetrie**

Převážné množství metod termické analýzy zkoumá vlastnosti systému jako jsou hmotnost, energie, rozměr atd. jako dynamickou funkci teploty. S tím souvisí důležitý jev pro termické analýzy a to je změna entalpie ( $\Delta H$ ) a entropie ( $\Delta S$ ).

Měření se obecně provádí ve 3 krocích:

1. Navážka vzorku se vloží na měřicí zařízení do pece, která se zaplní pecní atmosférou.
2. Nastaví se požadovaný teplotní režim, tzn., jak se bude měnit teplota v závislosti na čase. Většinou jde o lineární zvyšování teploty.
3. Znázornění naměřených hodnot pomocí příslušných softwaru.

Výsledkem měření je termoanalytická křivka, kde jsou vyneseny sledované hodnoty, jako například hmotnost, závislé na teplotě. Podle zvolené metody termické analýzy můžeme vyhodnotit různé útvary či oblasti křivky jako jsou: základní linie, pík, plato či zlom.



Obrázek 20 Křivky termických analýz: zleva: DTA, DSC a TG

Jednou z metod termické analýzy je metoda termogravimetrie (TG). Tato metoda sleduje změnu hmotnosti v závislosti na měnící se teplotě. Z TG metody vychází i derivační termogravimetrie (DTG). Která na rozdíl od TG sleduje rychlost změny hmotnosti v závislosti na teplotě. TG analýza závisí na mnoha faktorech, s kterými se musí uvažovat. Při přípravě vzorků jde například o navážku, velikost a homogenita částic atd. Dále závisí na tvaru a velikosti kelímku, do kterého se vkládá navážka vzorku, pecní atmosféře, tlaku a vlhkosti v peci a samozřejmě na teplotním režimu. Pro správné měření je nutné dodržet homogenitu vzorku, nesmí být kontaminován. Výsledné gravimetrické křivky mohou mít na vertikální ose hodnoty hmotnosti (mg) nebo v procentech původní hmotnosti (%). Často se na vertikální osu vynášejí obě hodnoty. Pro TG křivky jsou typické útvary zlom a plato (obr. 3) a lze z nich odečíst dílčí či celkový úbytek hmotnosti nebo oblasti, u kterých nedochází ke změně hmotnosti (plato). TG se využívá při identifikaci děje či pro odečtení velikosti příslušných změn. [22]

## 8 FTIR Spektroskopie

Tato technika je založena na interakci infračerveného záření s analyzovaným materiálem. Je určena zejména pro stanovení funkčních skupin a vazeb v anorganických i organických látkách čili jejich struktury. Infračervené záření je elektromagnetické záření s rozsahem vlnových délek 0,78 – 1000  $\mu m$  a tomu odpovídajícímu rozsahu vlnočtů 10 – 12800  $cm^{-1}$ . Tento rozsah dále dělíme na vzdálenou (10 - 200  $cm^{-1}$ ), střední (200 - 4000  $cm^{-1}$ ) a blízkou infračervenou oblast (4000 – 12800  $cm^{-1}$ ). Metoda zkoumá absorpci infračerveného záření, jenž prochází měřeným vzorkem. Díky energii tohoto záření dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů molekuly. Výsledkem je výstupní infračervené spektrum, které graficky vyjadřuje závislost energie na vlnové délce. Energie je většinou

vyjádřená v jednotkách absorpance (A) nebo v procentech propustnosti, někdy označováno jako transmitance (T). Z důvodu logaritmické závislosti energie na vlnové délce je absorpance definována jako

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon lc = \alpha l, \quad (1)$$

a propustnost je definována jako

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\varepsilon lc}, \quad (2)$$

kde  $I$  je intenzita záření které prošlo vzorkem,  $I_0$  je intenzita záření vycházejícího ze zdroje,  $\alpha$  je absorpční koeficient,  $l$  je dráha paprsku,  $\varepsilon$  je molární absorpční (extinkční) koeficient a  $c$  je molární látková koncentrace. FTIR Spektroskopie se využívá jak ke kvalitativní tak i kvantitativní analýze, strukturní analýze či identifikaci anorganických látek a organických molekul. Pro kvantitativní analýzu se využívá znalosti Lambert-Beerova zákona (viz. rovnice 1 a 2). [23] [24]

## 9 UV/VIS spektroskopie

Princip ultrafialové viditelné spektroskopie je obdobný jako princip IČ spektroskopie. Obecně patří do UV/VIS spektroskopie metody, které využívají absorpci elektromagnetického záření v oblasti ultrafialového a viditelného spektra. Tedy světla s vlnovou délkou v rozmezí 380 – 770 nm. Mezi metody UV/VIS řadíme kalorimetrii, fotometrii a spektrofotometrii. V této práci bude měření provedeno pomocí poslední zmíněné metody, tedy pomocí UV/VIS spektrometrie. Tato metoda sleduje energii, kterou pohltí látka (vzorek) při průchodu záření. Výsledkem měření jsou absorpční spektra, která graficky určují závislost absorpance na vlnové délce. Míra absorpance je závislá na koncentraci a délce kyvety. Tuto závislost můžeme popsat obdobně jako v IČ spektroskopii pomocí Lambert-Beerova zákona

$$A = \varepsilon dc, \quad (3)$$

kde  $d$  je délka kyvety,  $\varepsilon$  je molární absorpční (extinkční) koeficient a  $c$  je molární látková koncentrace. [25]

## 10 XRD analýza

Metoda rentgenové difrakční analýzy (dále jen XRD) se používá k identifikaci minerálních látek, jenž mají krystalický charakter. Krystalová mřížka je dána krystalovými indexy, jejichž polohu určujeme pomocí Millerových indexů ( $h, k, l$ ) a dále mezivrstvou vzdáleností označovanou písmenem „d“ a tedy příslušnými indexy „ $d_{h,k,l}$ “. Při této analýze se využívá rentgenové záření, jenž má přesně měřitelné vlnové délky. Charakter toho záření je dán materiálem antikatody. Změřením mezivrstvené vzdálenosti můžeme identifikovat minerály, které látka obsahuje. V této práci byly touto metodou analyzovány vzorky GE. [26]

## 11 Výsledky a diskuze

### 11.1 TG analýza

TG analýza byla realizována na tři minerální materiály GE, účelem bylo pozorování změny hmotnosti v závislosti na teplotě. Měření probíhalo v teplotním režimu 30 – 1000°C, za zvyšování teploty 10°C/minutu. Navážka byla  $33,0 \pm 4,0$  mg. Jako pecní atmosféra byl zvolen vzduch, jelikož jako takový nemá vliv na měřený vzorek.

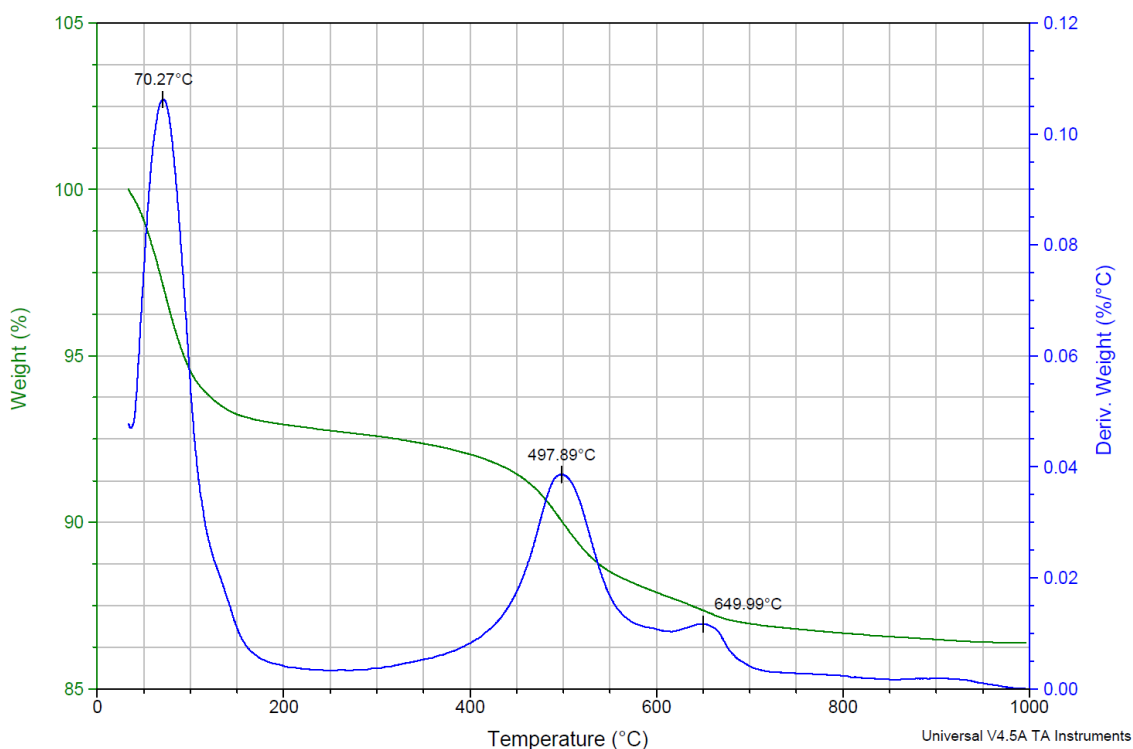
#### 11.1.1 TG křivky GEC

Křivku je možné rozdělit na čtyři části. Přibližně do 200°C dochází k odpaření povrchové volné vody. Nejvyšší spád křivky nastává při teplotě 61,66°C, v této teplotě se nachází inflexní bod křivky. Od teploty 200°C do teploty 500°C dochází k úbytku vázané vody. Jíly GE jsou tvořeny z illitu, kaolinitu a MMT a jelikož illit nedokáže vázat vodu ve svém mezivrství dochází k úbytku vody pouze v mezivrství MMT a kaolinitu. Při 500°C také dochází k transformaci kaolinitu na tzv. metakaolinit. Obecně se při 925-950°C mění metakaolinit dále na spinel. Tomu však u jílu GE nedochází, TG křivka nevykazuje v této teplotní oblasti žádný „exopík“. Důvodem je nízké množství kaolinitu v těchto jílech. Lze tedy říct, že při teplotě 700°C dochází k ustálení TG křivky.

#### 11.1.2 TG křivky GEM, GEP

Jelikož jíly s označením GE mají obdobné vlastnosti, jejich TG křivky se téměř neliší. Jen minimálně se liší v hodně teploty, kde má křivka inflexní bod a úbytku hmotnosti v tomto bodě. Dále se liší v úbytku hmotnosti při teplotě 500°C, kdy jíl typu GEP vykazuje větší procento ztráty hmotnosti v závislosti na teplotě než jíl typu GEC. Tento rozdíl

je způsoben nejspíše kvůli lepší hydratační vlastnosti jílu GEP. U jílu GEM a GEP dochází k obdobné transformaci kaolinitu. TG křivky Sabenilu a Bentonitu GII a Kaolinu GII nebyli měřeny. Pro porovnání byla TG křivka Sabenilu převzata ze starší práce (viz. příloha obr. 80). Díky anorganickým kationtům v mezivrstvi B75 a Sabenilu mají jejich TG křivky na rozdíl od GE jílu odlišný a složitější průběh.

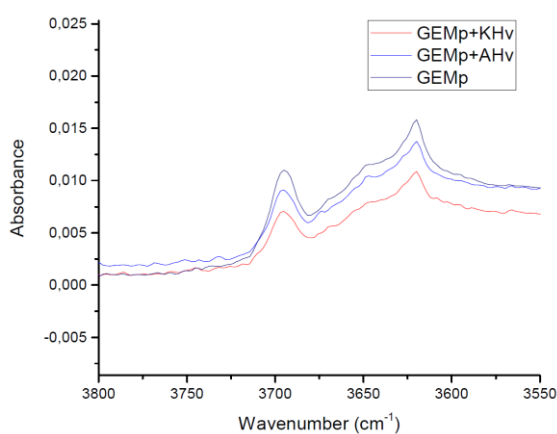


Obrázek 21 TG křivka jílu GEC

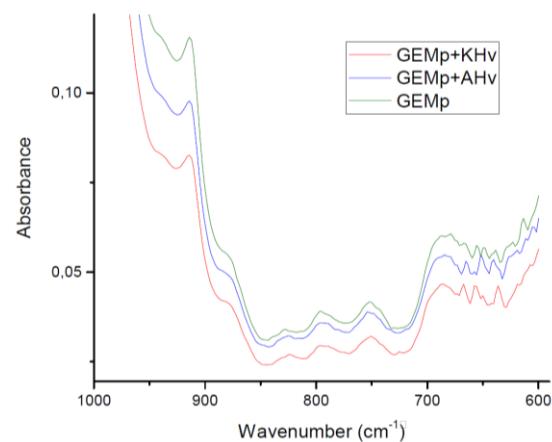
## 11.2 FTIR Spektroskopie

Metodou FTIR bylo naměřeno infračervené spektrum přírodního a vápenatého jílu GEM sorbovaného huminovými látkami. Sorpci jílu lze vyvodit ze změn IČ spekter. Při vlnočtech 3600 až 3700  $\text{cm}^{-1}$  dochází u jílu GEM s alkalickými a kyselými huminovými látkami ke značnému snížení intenzity pásu. Toto snížení souvisí s uvolněním vody při sorpci. Při vlnočtech 1680 – 1580  $\text{cm}^{-1}$  a 1000 – 600  $\text{cm}^{-1}$  dochází k rozšíření pásu, což značí sorpci HL. Nejzřetelnější rozšíření pásu má přírodní jíl GEM s vápenatým KH a vápenatý jíl GEM s NH. Rozšíření pásu tohoto vzorku je zřetelné i při vlnočtu 2250  $\text{cm}^{-1}$ . Při vlnočtu 1008  $\text{cm}^{-1}$  se nachází pík IČ spektra. Tento pík je typický pro všechny jílové minerály obsahující MMT neboť vyznačuje maximum vibrací  $\text{SiO}_2$ . Při tomto vlnočtu zaznamenaly vzorky přírodních jílu GEM s AH a KH a vápenatý jíl GEM s NH

pokles intenzity pásu. Snížení intenzity opět upozorňuje na sorpci HL. Díky sorpci se převaha hmotnosti  $\text{SiO}_2$  sníží a tím se sníží i intenzita pásu.

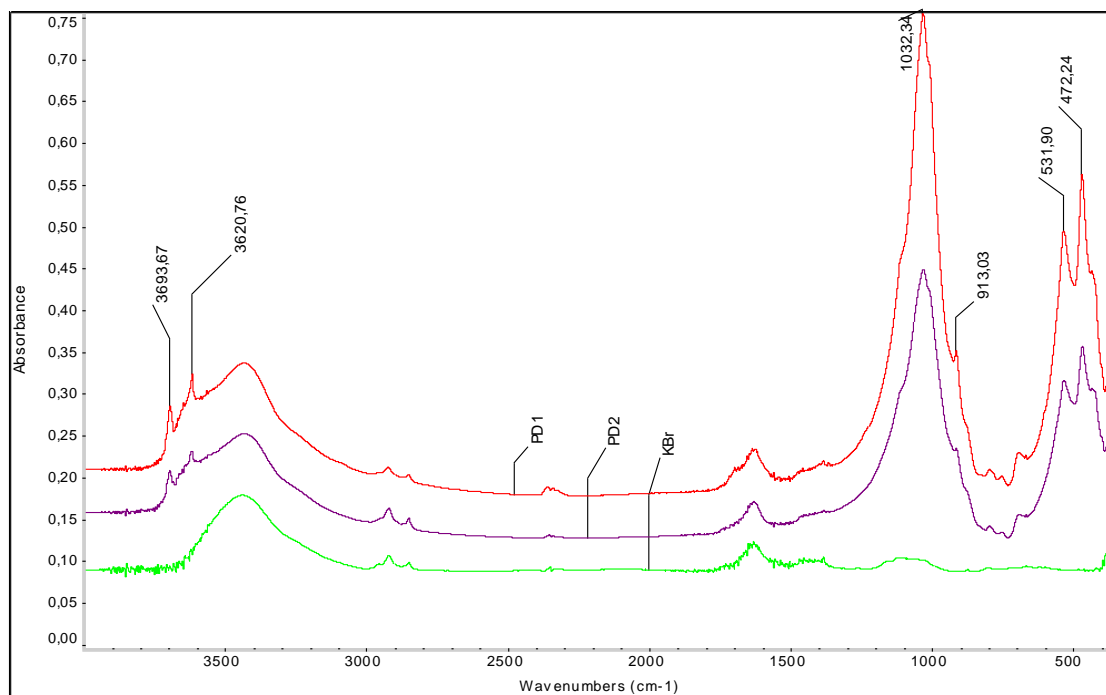


Obrázek 22 Výřez IČ spektra pro přírodní jíl GEM - rozsah vlnočtu 3800 – 3550 cm<sup>-1</sup>



Obrázek 23 Výřez IČ spektra pro přírodní jíl GEM - rozsah vlnočtu 1000 – 600 cm<sup>-1</sup>

Dále bylo měřeno IČ spektrum s využitím KBr tablety. Spektrum bylo měřeno pro přírodní jíl GEM sorbovaný vápenatým NH a pro původní přírodní jíl (přibližně 1 mg od každého vzorku v 300 mg KBr). Tableta KBr je změřená samostatně a použita jako pozadí. Z IČ spektra lze pozorovat snížení intenzity pásů při vlnočtu 3693 cm<sup>-1</sup> kde dochází k uvolnění vody, 2900 cm<sup>-1</sup> - příspěvek C-H vibrací, 1650 cm<sup>-1</sup> – příspěvek C=O vibrací, 1032 cm<sup>-1</sup> - maximum vibrací  $\text{SiO}_2$ , a dále při vlnočtech 913, 531 a 472 cm<sup>-1</sup>. Snížení intenzity pásů opět upozorňuje na sorpci HL.



Obrázek 24 IČ spektrum s využitím KBr tablety pro jíl GEM sorbovaný vápenatým NH

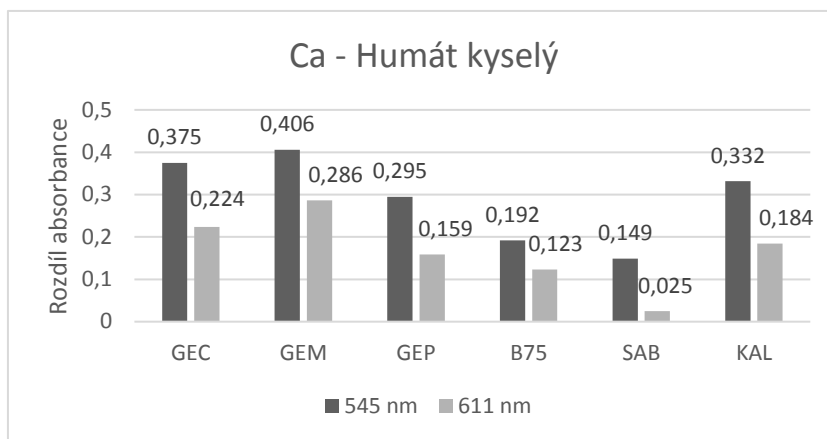
### 11.3 UV/VIS spektroskopie

Metodou UV/VIS spektroskopie byla naměřena absorpční spektra jednotlivých filtrátů. Při sorpci jílu huminovými látkami, ztrácí vodný roztok HL své typické černo-hnědé zbarvení. Filtrát po sorpci obsahuje menší koncentraci HL a je tedy světlejší, než původní vodný roztok HL. Z absorpčních spekter byly odečteny hodnoty míry absorbance při vlnové délce 545 nm a 611 nm. V těchto hodnotách se vyskytují píky a rozdíl absorbance je zde nejznačnější. Postupem A, tedy sorpce jílu vápenatými HL se nejvíce HL zachytilo na jílu Sabenil při použití Humátu neutrálního (pH 6,5-7,0). Na jílech GEC a GEM bylo zachyceno téměř totožné množství huminových látek jak při použití humátu kyselého (pH 4,5-5,5) tak při použití humátu alkalického (pH 8-10) oproti tomu jíl GEP nevykazuje téměř žádné zachycení HL při použití humátu alkalického.

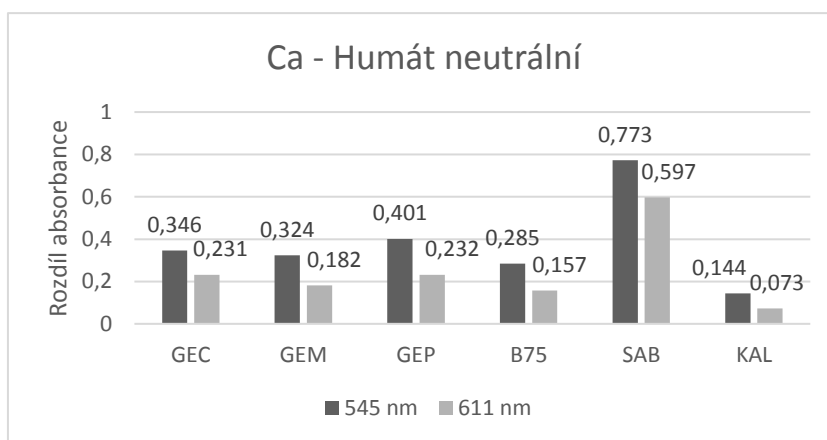


**Tabulka 2** Hodnoty absorbance jednotlivých filtrátů a rozdílů absorbance filtrátu a původními roztoky huminových látek

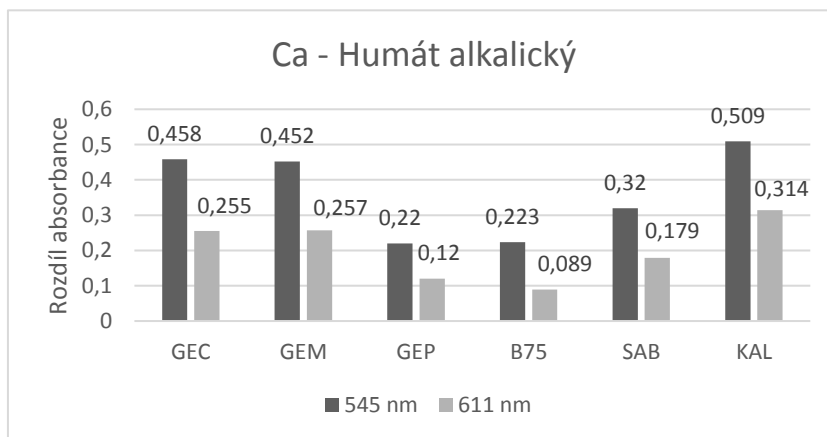
	HK		HN		HA		
	545 nm	611 nm	545 nm	611 nm	545 nm	611 nm	
<b>Na-HL</b>	Před syčením	1,052	1,461	1,083	1,115	1,461	1,305
	<b>GEC</b>	0,926	1,077	1,019	1,044	1,124	1,096
	<i>rozdíl</i>	<i>0,126</i>	<i>0,384</i>	<i>0,064</i>	<i>0,071</i>	<i>0,337</i>	<i>0,209</i>
	<b>GEM</b>			0,776	0,981	1,015	1,07
	<i>rozdíl</i>			<i>0,307</i>	<i>0,134</i>	<i>0,446</i>	<i>0,235</i>
	<b>GEP</b>	0,676	0,827	0,888	1,077	1,126	1,127
	<i>rozdíl</i>	<i>0,376</i>	<i>0,634</i>	<i>0,195</i>	<i>0,038</i>	<i>0,335</i>	<i>0,178</i>
	<b>B75</b>	0,536	0,761	0,973	1,096	1,338	1,261
	<i>rozdíl</i>	<i>0,516</i>	<i>0,7</i>	<i>0,11</i>	<i>0,019</i>	<i>0,123</i>	<i>0,044</i>
	<b>SAB</b>	0,798	0,958	0,535	0,773	1,209	1,168
	<i>rozdíl</i>	<i>0,254</i>	<i>0,503</i>	<i>0,548</i>	<i>0,342</i>	<i>0,252</i>	<i>0,137</i>
	<b>KAL</b>	0,899	1,019	0,987	1,089	1,119	1,116
	<i>rozdíl</i>	<i>0,153</i>	<i>0,442</i>	<i>0,096</i>	<i>0,026</i>	<i>0,342</i>	<i>0,189</i>
	<b>Ca-HL</b>						
		545 nm	611 nm	545 nm	611 nm	545 nm	611 nm
Před syčením		0,884	0,98	1,067	1,129	1,165	1,153
<b>GEC</b>		0,509	0,756	0,721	0,898	0,707	0,898
<i>rozdíl</i>		<i>0,375</i>	<i>0,224</i>	<i>0,346</i>	<i>0,231</i>	<i>0,458</i>	<i>0,255</i>
<b>GEM</b>		0,478	0,694	0,743	0,947	0,713	0,896
<i>rozdíl</i>		<i>0,406</i>	<i>0,286</i>	<i>0,324</i>	<i>0,182</i>	<i>0,452</i>	<i>0,257</i>
<b>GEP</b>		0,589	0,821	0,666	0,897	0,945	1,033
<i>rozdíl</i>		<i>0,295</i>	<i>0,159</i>	<i>0,401</i>	<i>0,232</i>	<i>0,22</i>	<i>0,12</i>
<b>B75</b>		0,692	0,857	0,782	0,972	0,942	1,064
<i>rozdíl</i>		<i>0,192</i>	<i>0,123</i>	<i>0,285</i>	<i>0,157</i>	<i>0,223</i>	<i>0,089</i>
<b>SAB</b>		0,735	0,955	0,294	0,532	0,845	0,974
<i>rozdíl</i>		<i>0,149</i>	<i>0,025</i>	<i>0,773</i>	<i>0,597</i>	<i>0,32</i>	<i>0,179</i>
<b>KAL</b>		0,552	0,796	0,923	1,056	0,656	0,839
<i>rozdíl</i>	<i>0,332</i>	<i>0,184</i>	<i>0,144</i>	<i>0,073</i>	<i>0,509</i>	<i>0,314</i>	



Obrázek 25 Graf rozdílu absorbance pro vápenatý KH a přírodní jíly



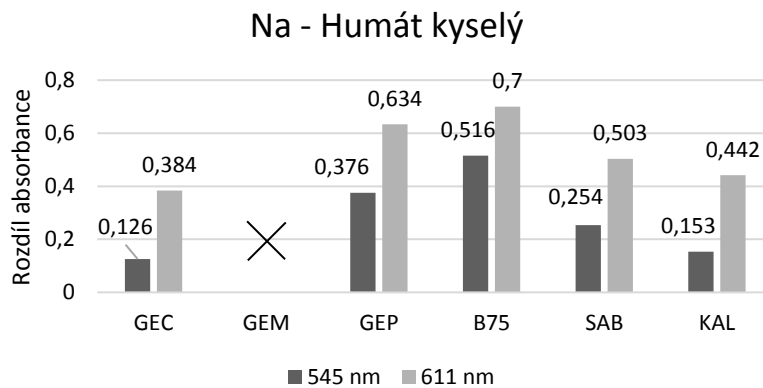
Obrázek 26 Graf rozdílu absorbance pro vápenatý NH a přírodní jíly



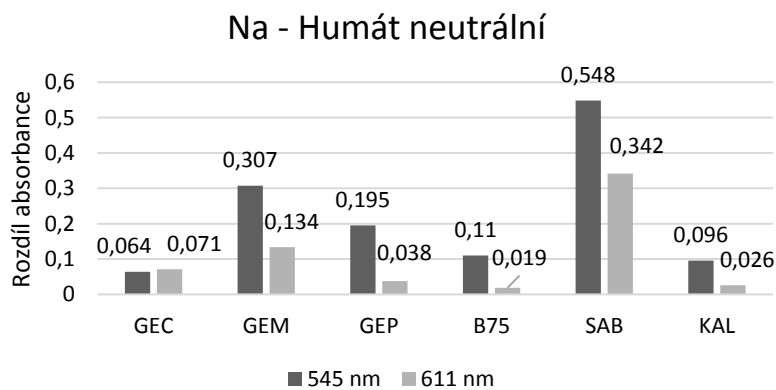
Obrázek 27 Graf rozdílu absorbance pro vápenatá AH a přírodní jíly

Při postupu B, tedy sorpce vápenatých jílu přírodními roztoky HL bylo nejvíce HL zachyceno na Bentonitu B75, při použití humátu kyselého. Na jílech typu GE bylo největší množství HL zachyceno při použití humátu alkalického. To je s největší pravděpodobností způsobeno minerálem kaolinitem, který je v jílech GE přítomen ve velkém množství

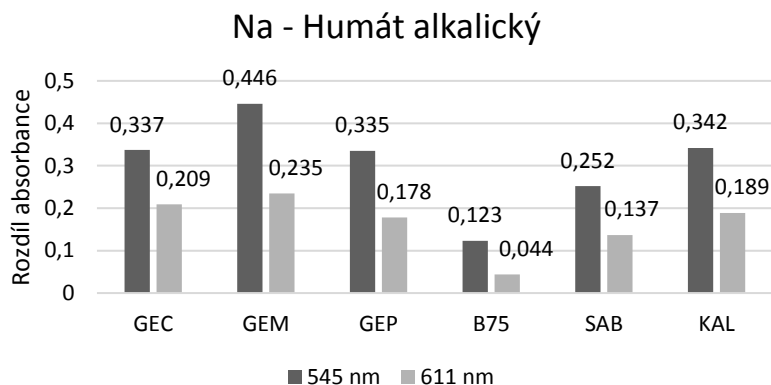
(viz. Tabulka 2-1 Procentuální zastoupení minerálů v jílech GE). Při použití humátu neutrálního se podařilo zachytit HL pouze na jílu Sabenil, který naopak při použití KH, AH žádné zachycení HL nevykazuje. Pro filtrát jílu GEM sorbovaný sodným kyselým humátem nebylo stanoveno spektrum. Filtrát i po opakovaném filtrování obsahoval značný počet mikročástic jílu, díky kterým se měřené spektrum neustálilo a nebylo možné jej zachytit.



**Obrázek 28** Graf rozdílu absorbance pro sodný KH a vápenaté jíly

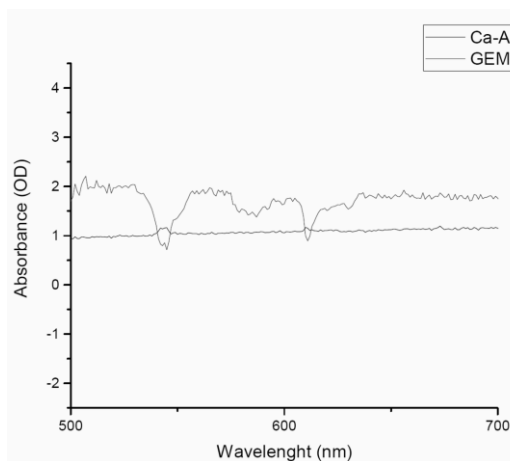


**Obrázek 29** Graf rozdílu absorbance pro sodný NH a vápenaté jíly

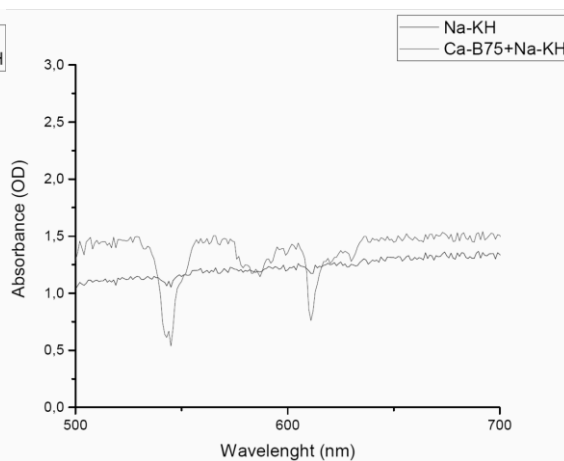


**Obrázek 30** Graf rozdílu absorbance pro sodný AH a vápenaté jíly

Z uvedených grafů plyne, že humáty s vysokých pH se zachycují lépe na jíly obsahující minerál kaolinit (GE) oproti humátům s nízkým pH, které se zachycují spíše na jíly tvořené především z MMT (B75, Sabenil).



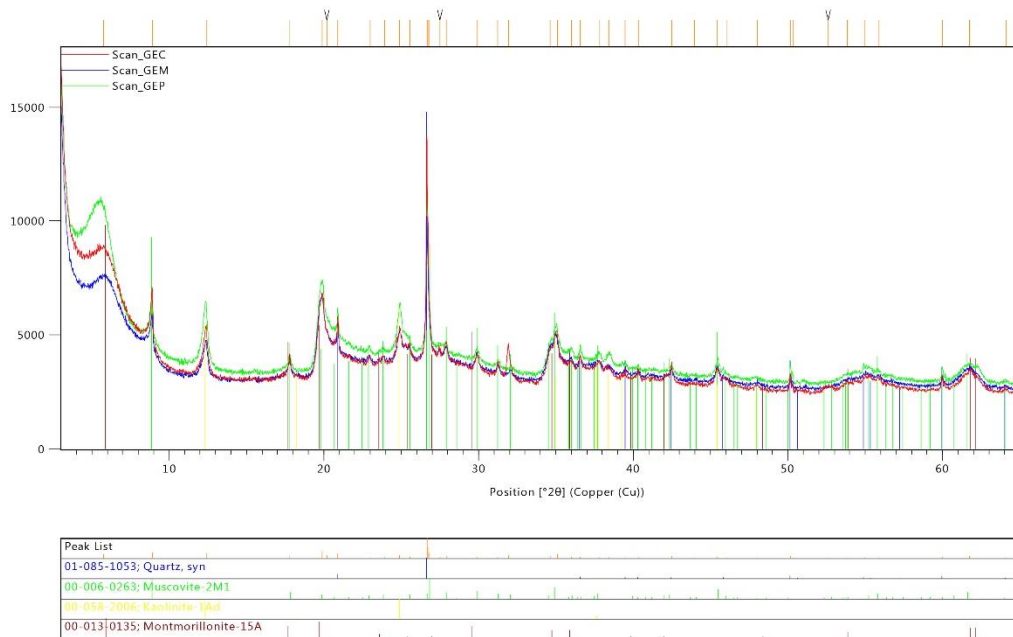
**Obrázek 31** Výřez spektra pro přírodní GEM a vápenatý AH



**Obrázek 32** Výřez spektra pro vápenatý B75 a přírodní KH

## 11.4 XRD a SAXS analýza

XRD analýza byla provedena na vzorcích jílu GE. Dle získaných difraktogramů (viz. Obrázek 33 Difraktogram jílu GE) lze říci, že mineralogické složení jílu GE se téměř neliší. Tato analýza tedy potvrdila, že jíly GE jsou tvořeny směsí kaolinitu, illitu a MMT.



Obrázek 33 Difraktogram jílů GE

K dalšímu popisu materiálu z pohledu sorpce HL byla použita metoda SAXS. Pro toto měření byl vybrán vzorek přírodního jílu GEM, dále vzorek tohoto jílu sorbovaný vápenatým NH a vzorek jílu GEM ve vápenaté formě sorbovaný sodným NH. Měření nebylo provedeno s absolutní kalibrací rozptylové intenzity, proto jsou její jednotky udány v a.u. (arbitrary units). K detekci záření byla použita rtg zobrazovací destička (image plate) spolu s vyčítacím zařízením CyclonePlus<sup>®</sup> Reader (PerkinElmer, Inc.). Měřicí rozsah rozptylového vektoru  $q$  je 0,2 až  $6 \text{ nm}^{-1}$ , tj. je možné stanovovat velikosti nanostruktur až do přibližně 20 nm a periodické struktury s periodou až cca. 30 nm. Pro velikost rozptylového vektoru  $q$  platí:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta,$$

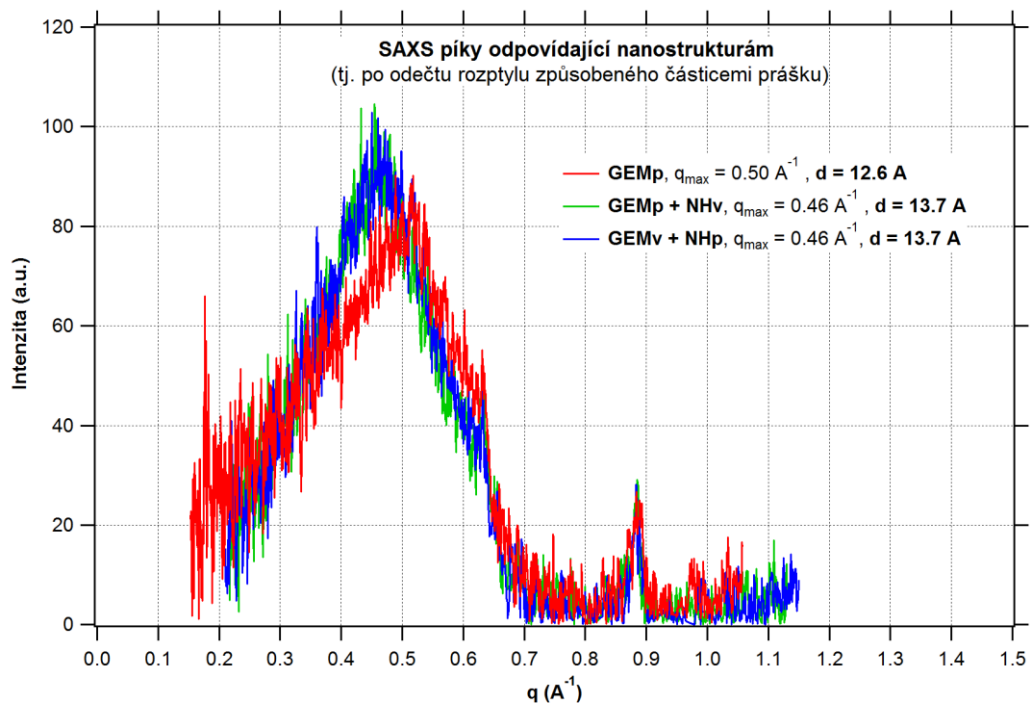
kde  $\lambda$  je vlnová délka rtg záření a  $\theta$  je Braggův úhel (tj. polovina rozptylového úhlu). Jsou-li přítomné difrakční píky, platí pro periodu opakujících se struktur vztah:

$$d = \frac{2\pi}{q_{max}},$$

kde  $q_{max}$  je velikost rozptylového vektoru odpovídající maximu difrakčního píku. Z naměřených 2D rozptylových obrazců byly azimutálním průměrováním vytvořeny 1D radiální profily, což bylo možné učinit vzhledem k azimutální (rotační) symetrii difrakčních obrazců. Ta je přítomna vždy, když je materiál izotropní (má ve všech směrech stejné

vlastnosti – tj. není orientovaný). U prášků je tato symetrie přítomna vždy vzhledem k náhodné orientaci částic prášku (i kdyby samotný materiál izotropní nebyl).

Z naměřeného spektra je patrné, že pro modifikované vzorky se pík poněkud posunul doleva (k nižším hodnotám  $q$ ), což znamená, že perioda lamelárních struktur vzrostla. U GEMp její hodnota činí cca. 12,6 Å a u obou modifikovaných vzorků je vyšší a stejná a rovna cca. 13,7 Å. Došlo tedy k nárůstu mezivrstevní vzdálenosti  $d_{001}$  ačkoliv rozdíl není velký - činí přibližně 1 Å.



Obrázek 34 Průběh SAXS pro přírodní jíl GEM a jeho modifikace HL

## 12 Závěr

Cílem experimentu bylo stanovení sorpční schopnosti dodaných vzorků jílu pro huminové látky a jejich vápenaté soli. Dále obdobné stanovení sorpční schopnosti těchto vzorků jílu pro vápenaté interkaláty pro identické huminové látky.

Metodou v suspenzi byly připraveny materiály s obsahem produktu GEP, GEM, GEC (hlavní složka Illit), Bentonit B75 (hlavní složka MMT), Sabenil (hlavní složka MMT, aktivovaný Na) a Kaolin GII (hlavní složkou kaolinit). Všechny suspenze byly připraveny v obsahu plniva 5%. Dále byly připraveny roztoky huminových látek KH, NH, AH v poměru uvedeném výrobcem. Následně proběhla příprava vápenatých solí huminových látek a vápenatých interkalátů dodaných jílu.

Metodou UV/VIS Spektroskopie bylo prokázáno, že:

- **Jíly GE** jsou schopné vytvářet vazbu s huminovými látkami. Nejvýraznější množství HL bylo zachyceno za použití vápenaté formy jílu a humátu s vysokou hodnotou pH tedy humátu alkalického ve své původní formě (Postup B, pH 8-10). Vysoká hodnota sorbce byla naměřena při sorpci jílu GEP humátem kyselým (Postup B, pH 4,5-5,5). Pro vápenaté formy jílu typu GEC a GEM nedošlo při použití humátu kyselého a neutrálního k výrazné sorpci HL. Při použití přírodní formy jílu GE a vápenatých solí huminových látek došlo k nejvýraznějšímu zachycení HL za použití humátu alkalického pro jíl GEC a GEM (Postup A, pH 8-10). U přírodní formy jílu GEP byla naměřena větší sorbce při použití humátu kyselého než humátu alkalického (Postup A, pH 4,5-5,5). Jíl GEP obsahuje oproti GEM a GEC větší množství kaolinitu. Je tedy pravděpodobné, že právě kaolinit je důvodem vyšší sorbce HK u jílu GEP než je tomu u GEM a GEC.
- **Bentonit B75** Při postupu A, tedy při použití přírodní formy B75 nebylo zachyceno značné množství HL pro žádnou z vápenatých solí HL. Při postupu B se největší množství HL zachytilo při použití vápenaté soli KH. Při použití vápenatých solí NH a AH se nezachytilo téměř žádné množství HL. Je zřejmé, že pro interkalát HL-B75 je výhodné použít přírodní formu B75 a vápenatou formu huminových látek s kyselým charakterem.
- **SABENIL** jako jediný z dodaných minerálních materiálů vykazuje největší sorbci pro humát neutrální a to jak ve vápenaté formě, tak ve formě přírodní. Při

použití ostatních HL nedošlo k výrazné sorpci. Pro interkalát HL-SAB je tedy nejvhodnější použít HL neutrálního charakteru.

- **Kaolin GII** dle spekter došlo k velké změně absorpance při použití přírodního kaolinu a vápenaté formy AH.

Metodou FTIR bylo pro vzorek jílu GEM prokázáno:

Změna intenzity pásů se vyskytla pro všechny měřené interkaláty, tedy pro roztoky NH, AH, KH a pro vápenaté soli KH a AH. Změna intenzity pásů byla naměřena i pro průběh FTIR s využitím KBR tablety pro jíl typu GEM sorbovaný vápenatou solí NH. Změna intenzity pásů upozorňuje na sorpci HL, a tedy souhlasí s výsledky UV/VIS Spektroskopie.

Další popis materiálu z pohledu sorpce byl získán průběhem SAXS pro který byl vybrán opět vzorek jílu GEM v přírodní formě sorbovaný vápenatou solí NH a ve vápenaté formě sorbovaný přírodním roztokem NH. Dle SAXS průběhu došlo k nepatrnému nárůstu mezivrství (přibližně o 1 Å) u přítomného MMT a to u obou měřených vzorků, přičemž obě struktury (tedy získané postupem A i B) se jeví jako identické. Nelze zatím usuzovat blíže o interkalaci HA do struktury MMT s ohledem na minimální expanzi mezivrství.

### **Zhodnocení experimentu**

V Experimentu se v několika případech podařilo navázat HL na dodané minerální materiály a to jak na jíly obsahující velkou část MMT tak i na jíly typu GE tvořené především kaolinitem a ilitem. Pokud vazba mezi HL a jíly bude dostatečně silná, mohou tyto organicko-minerální komplexy jílu GE najít své využití v zemědělství jako sorbenty iontů těžkých kovů. Obecně však nelze říct, zda je výhodnější pro výrobu interkalátu HL-Jíl používat vápenatou sůl huminových látek či vápenatý interkalát Ca-Jíl.



## Citovaná literatura

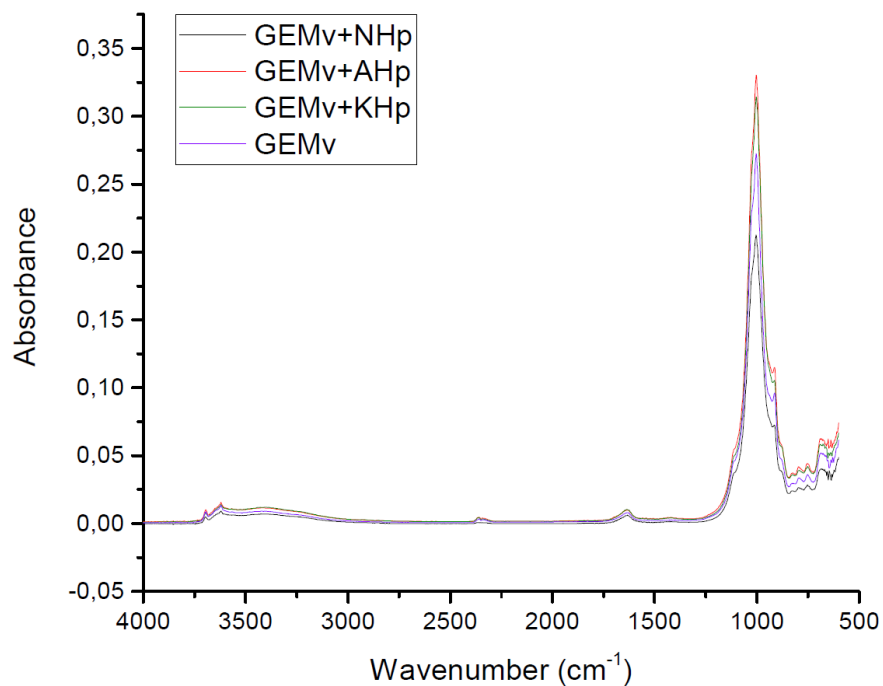
- [1] Chempoint, „Chempoint,“ 2 Únor 2011. [Online]. Available: <http://www.chempoint.cz/huminove-latky>. [Přístup získán 24 Listopad 2016].
- [2] T. Hladík, Sledování komplexace mědi s huminovými kyselinami fluorescenční metodou, Brno: Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009.
- [3] J. Weber, „Soil Humic Substances,“ [Online]. Available: <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/humic.htm#start>. [Přístup získán 24 Listopad 2016].
- [4] M. Pivokonský, L. Pivokonská, P. Bubáková a V. Janda, „Chemické listy,“ 16 Březen 2010. [Online]. Available: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_11\\_1015-1022.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1015-1022.pdf). [Přístup získán 24 Listopad 2016].
- [5] M. Pokorná, Sorpční schopnosti huminových kyselin, Brno: Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011.
- [6] L. Žáček, Úprava huminových vod čířením, Praha: Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, 1991.
- [7] P. Dolejš, Procesy úpravy pitné vody z povrchových zdrojů obsahujících huminové látky - interakce teorie a praxe, Brno: Habilitační práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2002.
- [8] M. Mucha, J. Pavlovský, L. Herecová, D. Míček a H. Věžníková, „Chemické listy,“ 15 Prosinec 2011. [Online]. Available: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_12\\_1140-1142.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_12_1140-1142.pdf). [Přístup získán 27 Listopad 2016].
- [9] S. Boggs, D. Livermore a M. G. Seltz, Humic Substances In Natural Waters And Their Complexation With Trace Metals And Radionuclides a Review, Oregon: University of Oregon, 1985.
- [10] Z. Weiss a M. Kužvart, Jílové minerály jejich nanostruktura a využití, Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2005.

- [11] K. Rusín, Slévárenské formovací materiály, Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1991.
- [12] V. Vávra a Z. Losos, „Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium: Fylosilikáty,“ Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno., 2006. [Online]. Available: [http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_7\\_13\\_fylosil/kap\\_7\\_13\\_fylosil.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm). [Přístup získán 31 Říjen 2016].
- [13] B. Čičel, I. Novák a I. Horváth, Mineralógia a kryštalochémia ílov, Bratislava: Slovenská Akadémia Vied, 1981.
- [14] K. Melka a M. Štastný, Encyklopedický přehled jílových a příbuzných minerálů, Praha: ACADEMIA, 2015.
- [15] P. Čoupek, „On-line geologická encyklopedie,“ Česká geologická služba, 2007. [Online]. Available: [http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove\\_mineraly](http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?jilove_mineraly). [Přístup získán 4 Listopad 2016].
- [16] L. Dlouhý, Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech, Plzeň: Diplomová práce. Západočeská univerzita, Fakulta strojní, 2013.
- [17] M. Hejl, Pojiva na bázi slévárenských jíků a jejich vlastnosti, Brno: Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009.
- [18] M. Gregor a B. Čičel, Bentonit a jeho využitie, Bratislava: Slovenska akademia vied, 1969.
- [19] R. Černý, „Bentonitické suroviny v Chebské pánvi a jejich využití,“ LB MINERALS, s.r.o., 2013.
- [20] F. Eichler, „Mineralogický a geochemický rozbor vzorků jíků GE,“ 2013.
- [21] KERAMOST, a.s., „Keramost,“ KERAMOST, a.s., [Online]. Available: <http://www.keramost.cz/cz/produkty/bentonity>. [Přístup získán 12 Březen 2017].

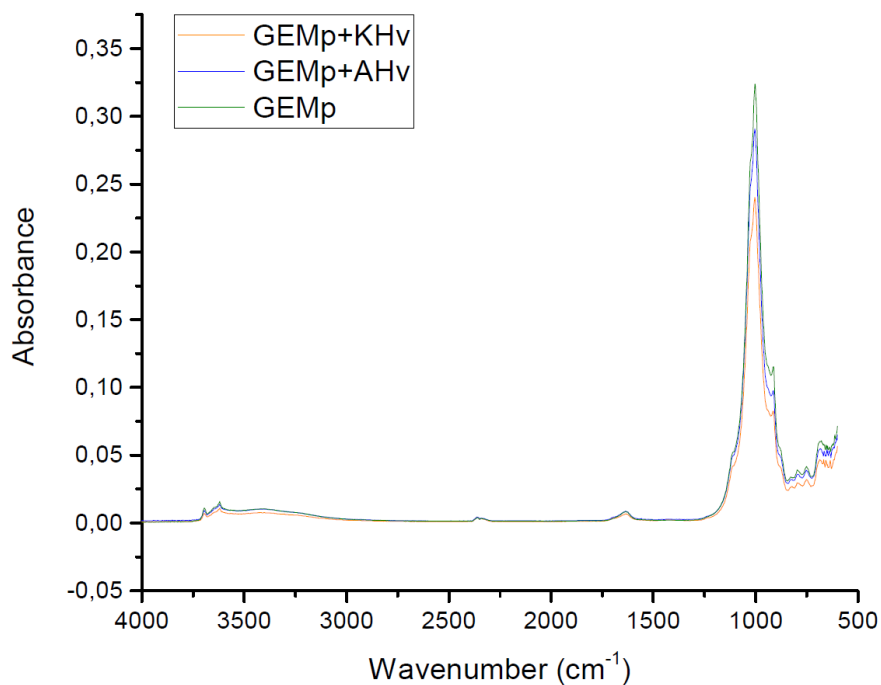
- [22] A. Kloužková, P. Zemenová, J. Kloužek a W. Pabst, „Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy se zaměřením na anorganické nekovové materiály,“ VŠCHT PRAHA, Praha, 2012.
- [23] I. Michalčáková, „Spektroskopické metody charakterizace materiálů (UV/VIS, FTIR),“ Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2008.
- [24] Centrální laboratoře VŠCHT Praha, „Laboratoř molekulové spektroskopie,“ [Online]. Available: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>. [Přístup získán 15 Duben 2017].
- [25] V. Hejsková, „UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie,“ UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, Praha, 2016.
- [26] M. Klekner, „Aplikace analytických metod využívajících RTG záření v oblasti analýz staveních materiálů,“ Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2012.
- [27] IHSS, „International Humic Substances Society,“ Listopad 2007. [Online]. Available: <http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>. [Přístup získán 24 Listopad 2016].
- [28] Z. Jelínková, Problematika huminových látek jako prekurzorů trihalogenmethanů, Brno: Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009.
- [29] M. Minárik, Mikrovlnná aktivace bentonitických jíílů, Plzeň: Západočeská univerzita, 2014.

## Příloha

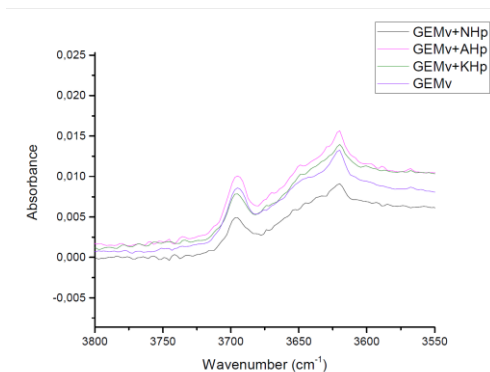
### Průběhy FTIR



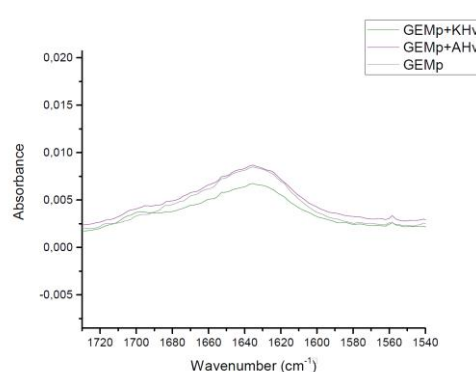
Obrázek 35 Průběh FTIR jílu Ca-GEM + HL



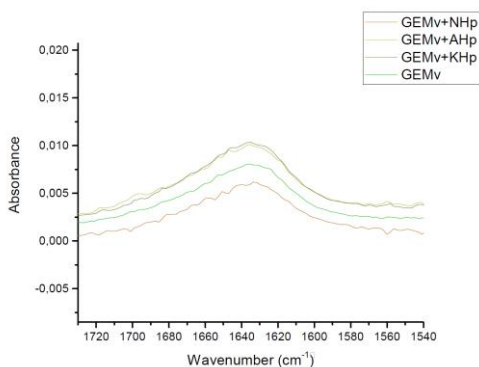
Obrázek 36 Průběh FTIR jílu GEM+Ca-HL



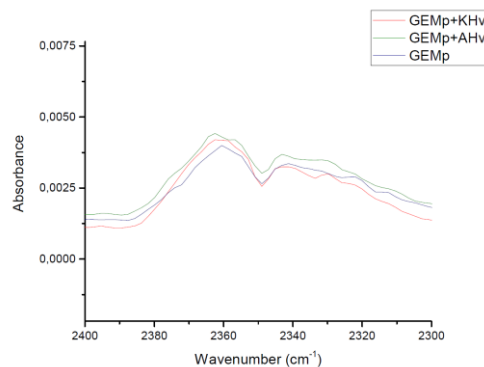
Obrázek 37 Výřez FTIR jílu Ca-GEM+HL v rozmezí 3800-3550 cm<sup>-1</sup>



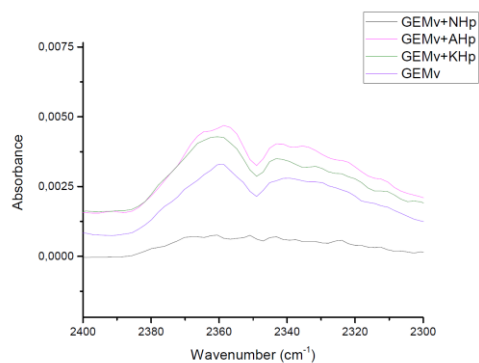
Obrázek 38 Výřez FTIR jílu GEM+Ca-HL v rozmezí 1720-1540 cm<sup>-1</sup>



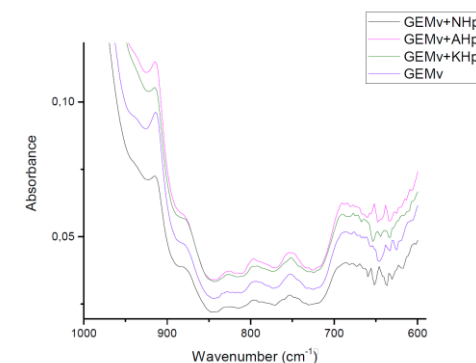
Obrázek 39 Výřez FTIR jílu Ca-GEM+HL v rozmezí 1720-1540 cm<sup>-1</sup>



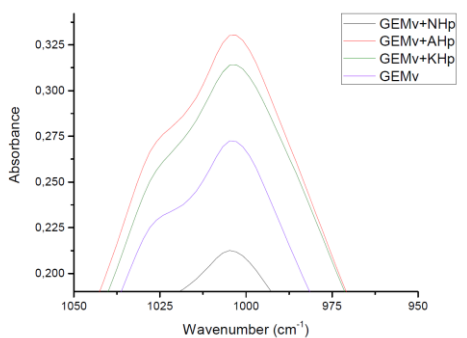
Obrázek 40 Výřez FTIR jílu GEM+Ca-HL v rozmezí 2400-2300 cm<sup>-1</sup>



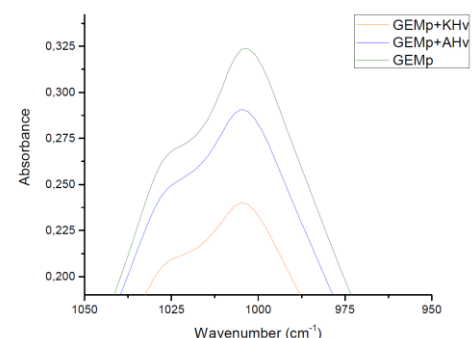
Obrázek 41 Výřez FTIR jílu Ca-GEM+HL v rozmezí 2400-2300 cm<sup>-1</sup>



Obrázek 42 Výřez FTIR jílu Ca-GEM+HL v rozmezí 1000-600 cm<sup>-1</sup>

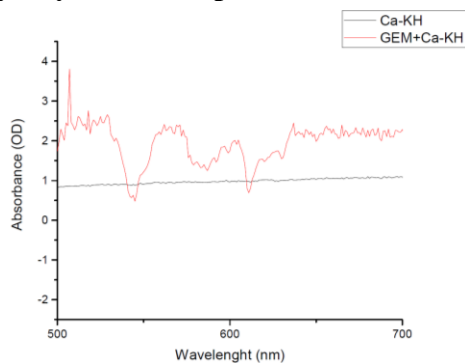


Obrázek 43 Výřez FTIR jílu Ca-GEM+HL v rozmezí 1050-950 cm<sup>-1</sup>

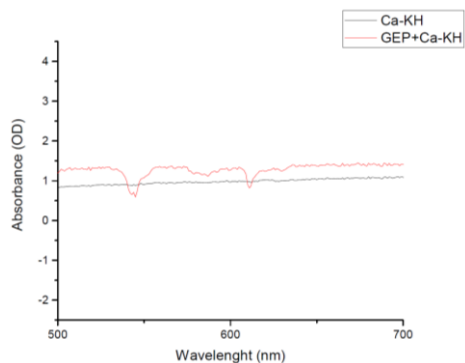


Obrázek 44 Výřez FTIR jílu GEM+Ca-HL v rozmezí 1050-950 cm<sup>-1</sup>

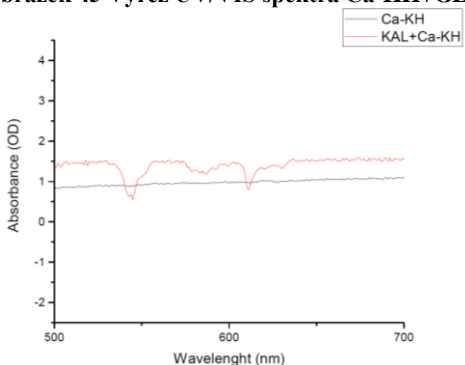
## Výřezy UV/VIS Spekter



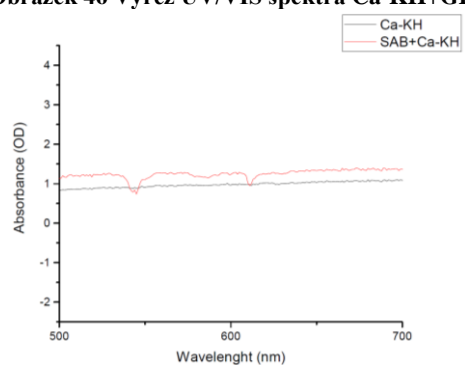
Obrázek 45 Výřez UV/VIS spektra Ca-KH+GEM



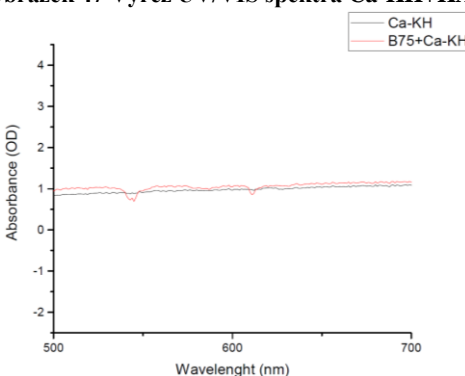
Obrázek 46 Výřez UV/VIS spektra Ca-KH+GEP



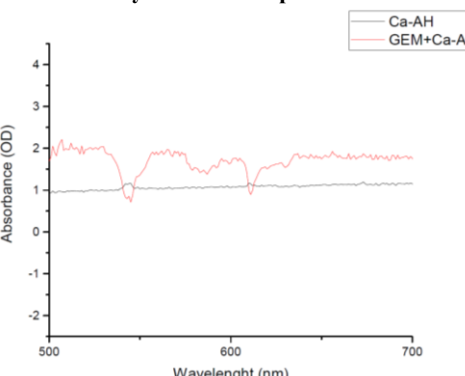
Obrázek 47 Výřez UV/VIS spektra Ca-KH+KAL



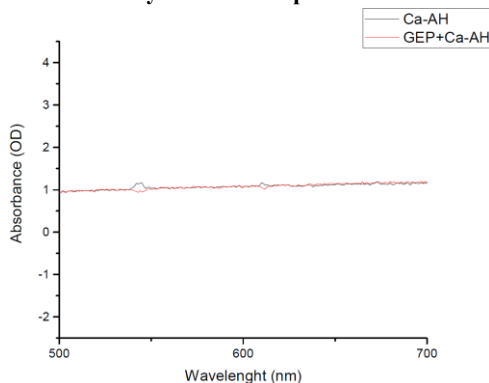
Obrázek 48 Výřez UV/VIS spektra Ca-KH+SAB



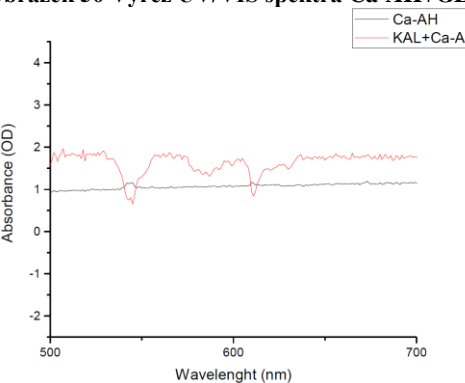
Obrázek 49 Výřez UV/VIS spektra Ca-KH+B75



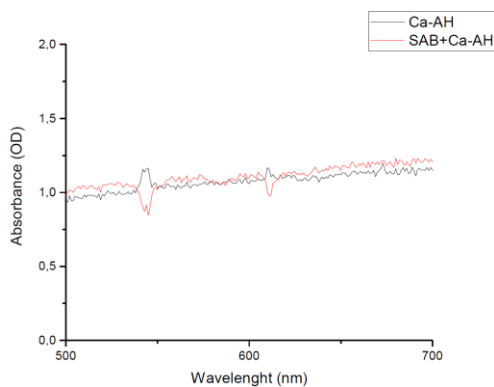
Obrázek 50 Výřez UV/VIS spektra Ca-AH+GEM



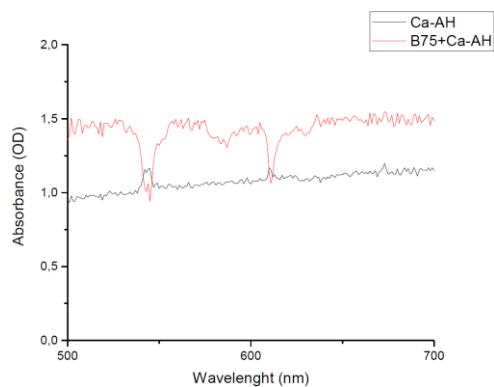
Obrázek 51 Výřez UV/VIS spektra Ca-AH+GEP



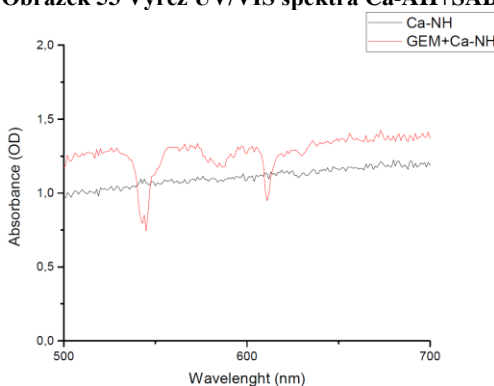
Obrázek 52 Výřez UV/VIS spektra Ca-AH+KAL



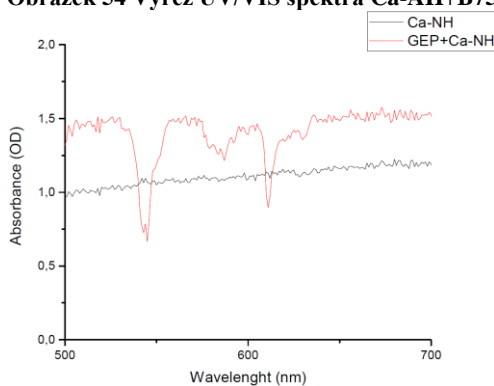
Obrázek 53 Výřez UV/VIS spektra Ca-AH+SAB



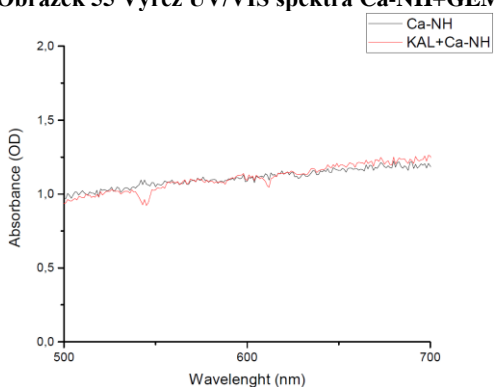
Obrázek 54 Výřez UV/VIS spektra Ca-AH+B75



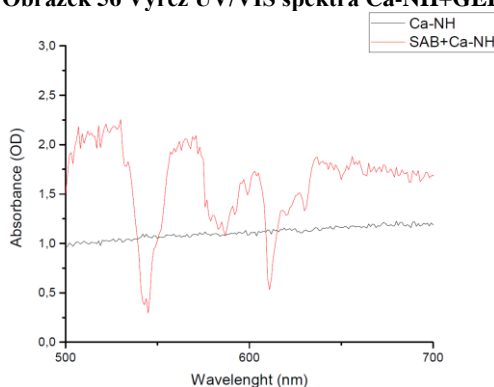
Obrázek 55 Výřez UV/VIS spektra Ca-NH+GEM



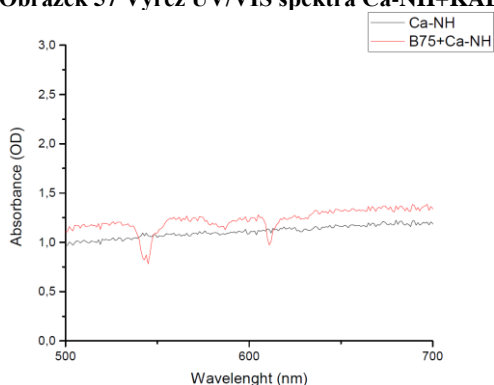
Obrázek 56 Výřez UV/VIS spektra Ca-NH+GEP



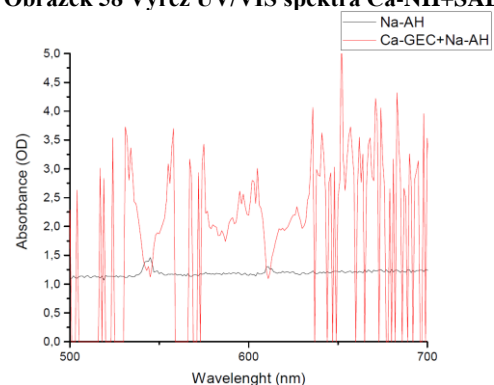
Obrázek 57 Výřez UV/VIS spektra Ca-NH+KAL



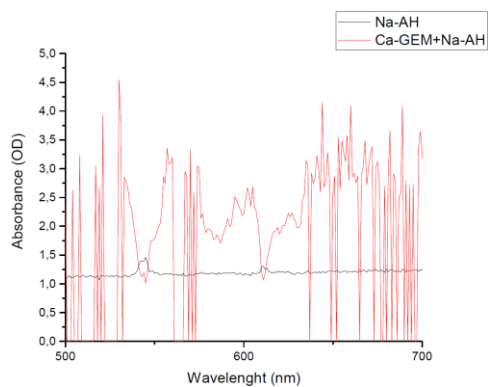
Obrázek 58 Výřez UV/VIS spektra Ca-NH+SAB



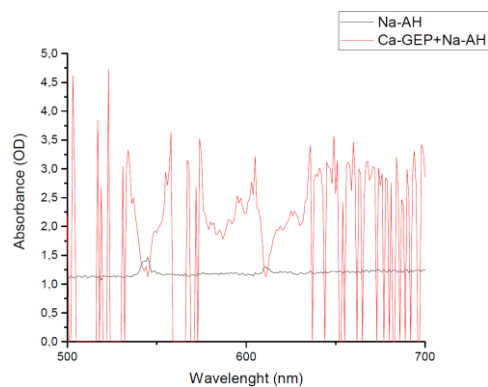
Obrázek 59 Výřez UV/VIS spektra Ca-NH+B75



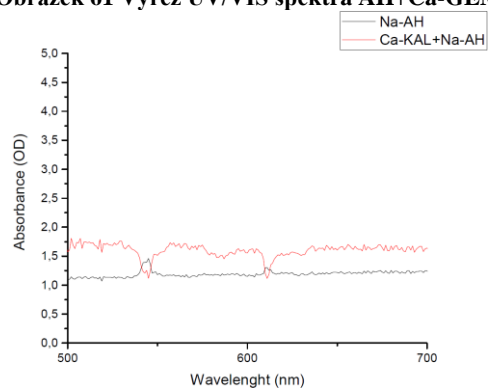
Obrázek 60 Výřez UV/VIS spektra AH+Ca-GEC



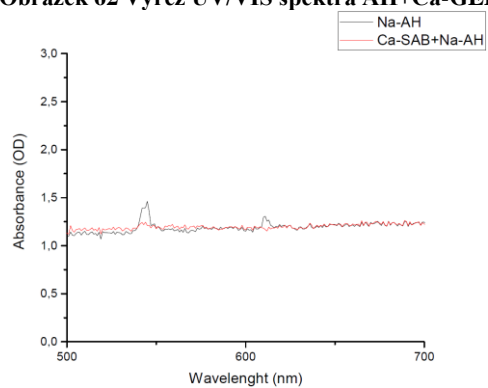
Obrázek 61 Výřez UV/VIS spektra AH+Ca-GEM



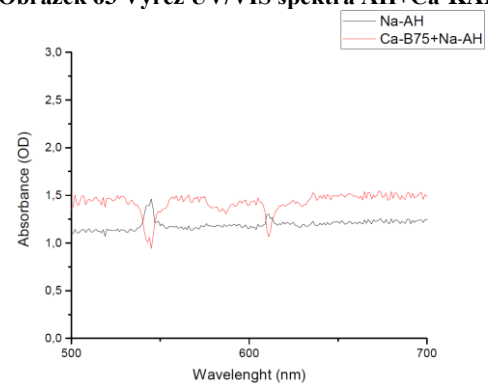
Obrázek 62 Výřez UV/VIS spektra AH+Ca-GEP



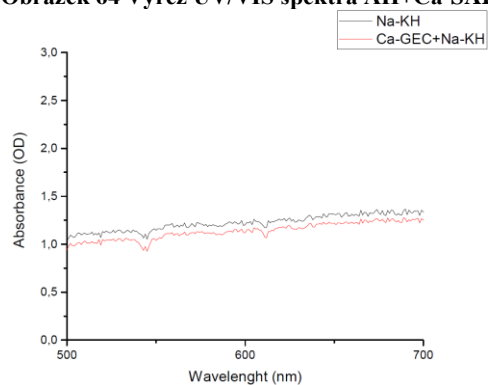
Obrázek 63 Výřez UV/VIS spektra AH+Ca-KAL



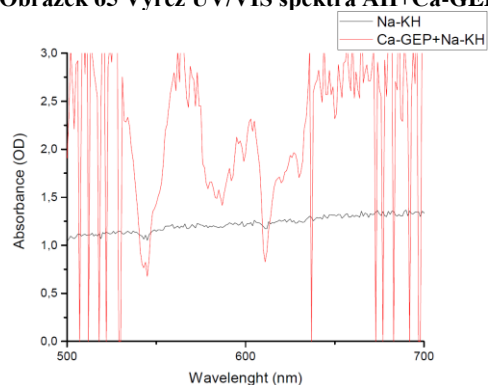
Obrázek 64 Výřez UV/VIS spektra AH+Ca-SAB



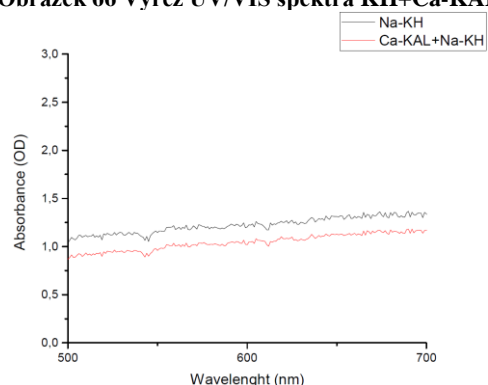
Obrázek 65 Výřez UV/VIS spektra AH+Ca-GEP



Obrázek 66 Výřez UV/VIS spektra KH+Ca-KAL

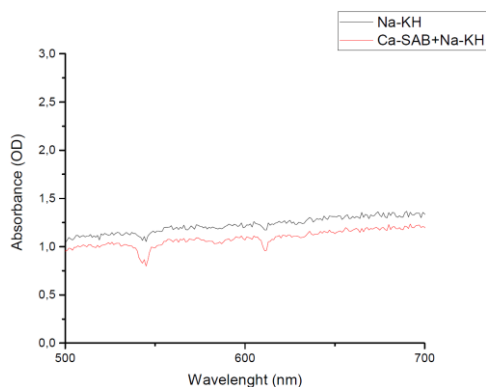


Obrázek 67 Výřez UV/VIS spektra KH+Ca-GEP

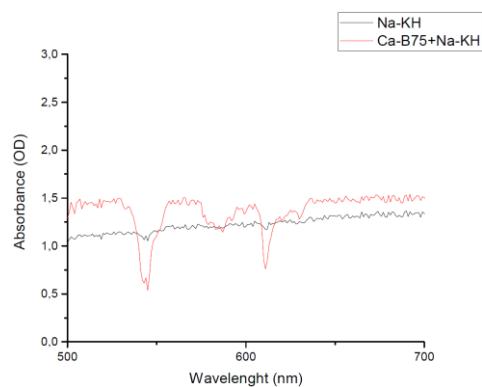


Obrázek 68 Výřez UV/VIS spektra KH+Ca-KAL

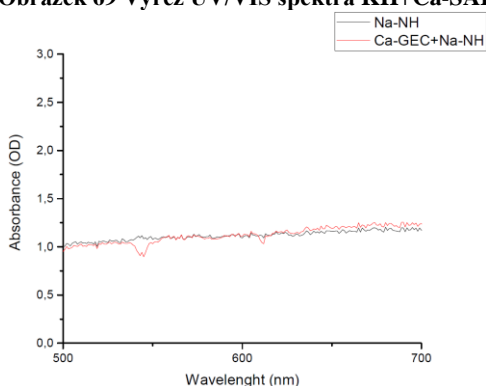




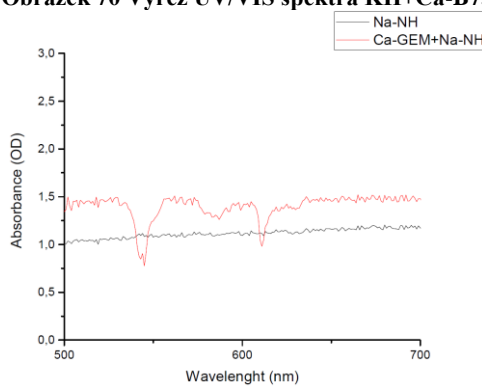
Obrázek 69 Výřez UV/VIS spektra KH+Ca-SAB



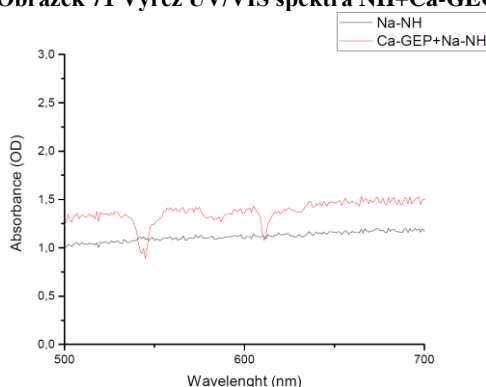
Obrázek 70 Výřez UV/VIS spektra KH+Ca-B75



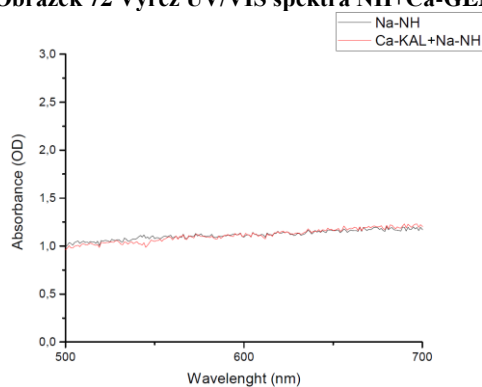
Obrázek 71 Výřez UV/VIS spektra NH+Ca-GEC



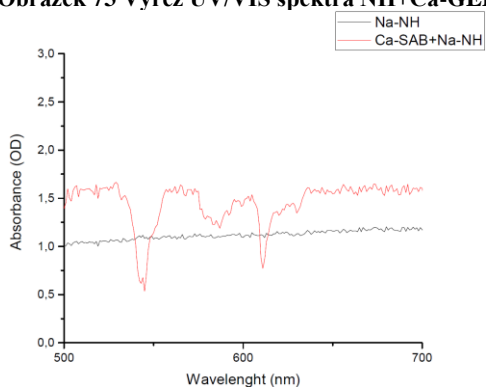
Obrázek 72 Výřez UV/VIS spektra NH+Ca-GEM



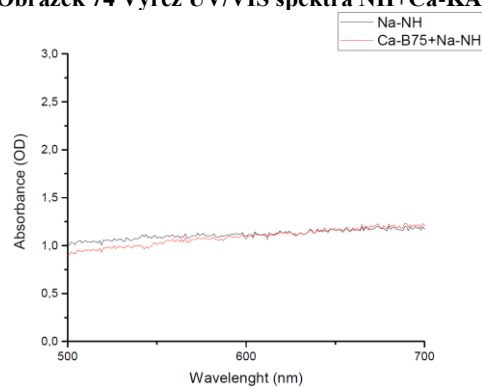
Obrázek 73 Výřez UV/VIS spektra NH+Ca-GEP



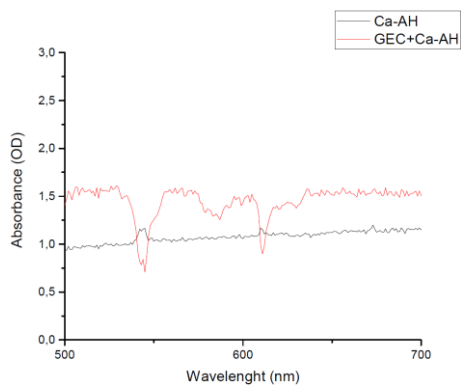
Obrázek 74 Výřez UV/VIS spektra NH+Ca-KAL



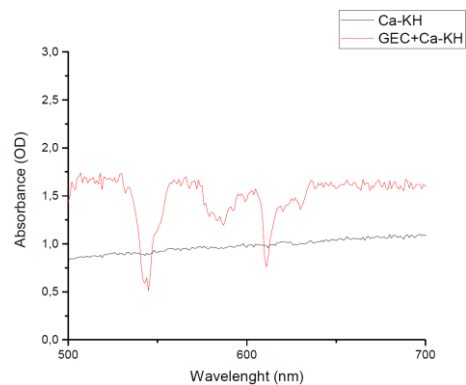
Obrázek 75 Výřez UV/VIS spektra NH+Ca-SAB



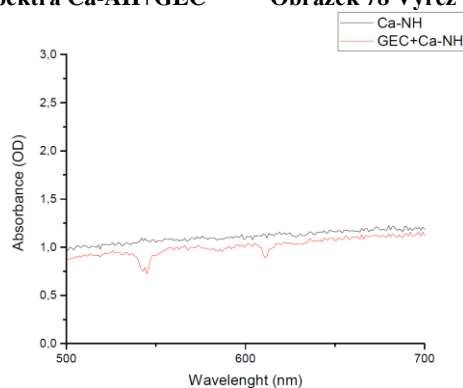
Obrázek 76 Výřez UV/VIS spektra NH+Ca-B75



Obrázek 77 Výřez UV/VIS spektra Ca-AH+GEC

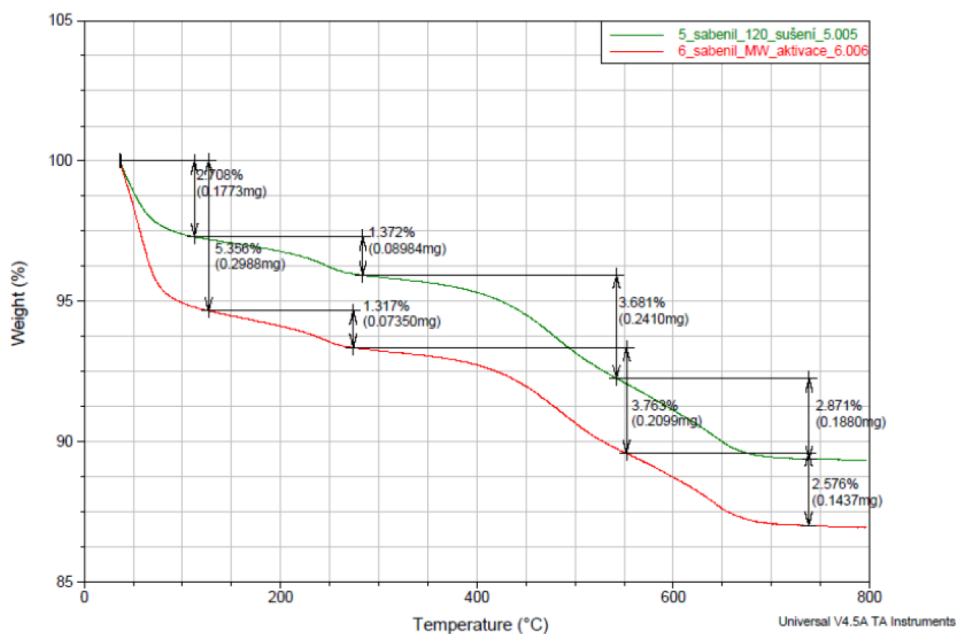


Obrázek 78 Výřez UV/VIS spektra Ca-KH+GEC

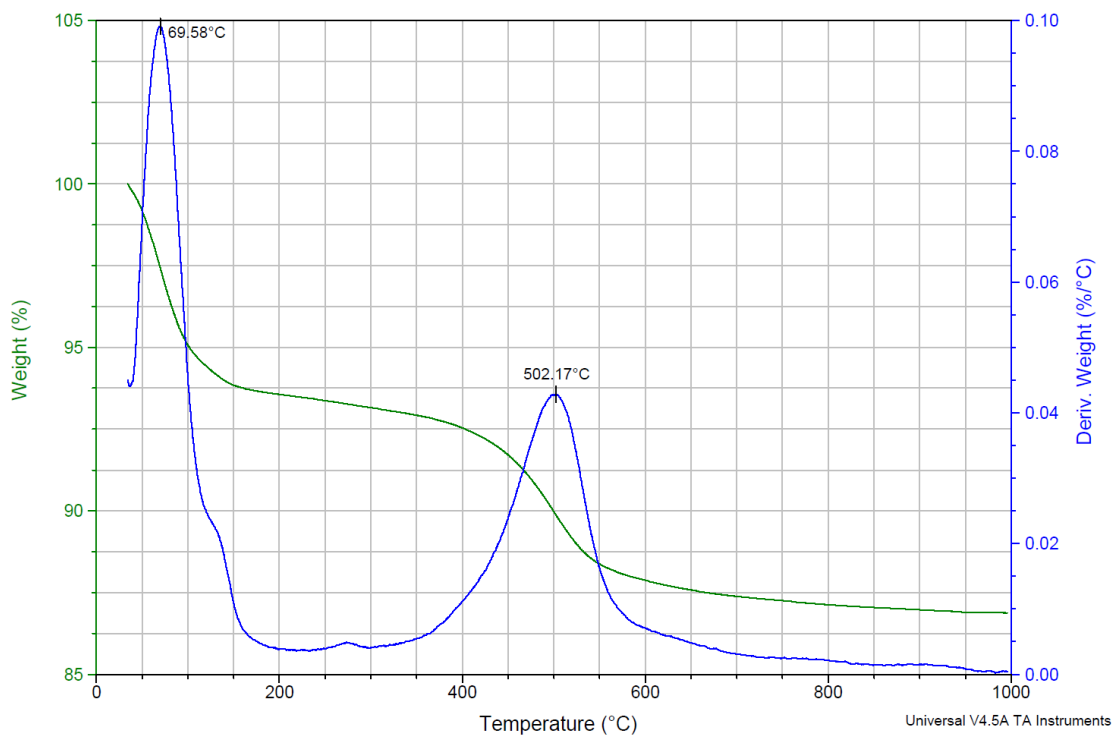


Obrázek 79 Výřez UV/VIS spektra Ca-NH+GEC

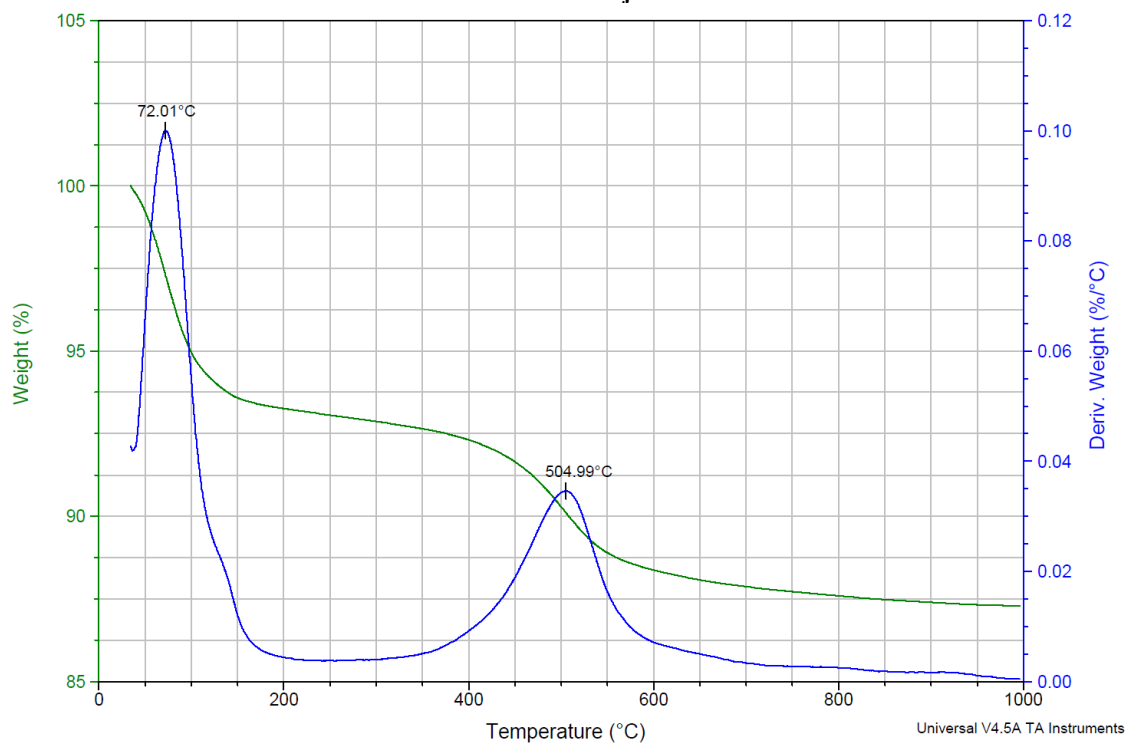
## TG křivky



Obrázek 80 TG křivky Sabenilu (spodní křivka – v přirozeném stavu, horní křivka – v dehydratovaném stavu)



Obrázek 81 TG křivka jílu GEP



Obrázek 82 TG křivka jílu GEM