

Streszczenie w języku polskim

Ciekłe substancje o zasadowym charakterze używane są na skalę przemysłową jako katalizatory, reagenty czy neutralizatory kwasów. Jednak ze względu na silną korozyjność i wytwarzanie uciążliwych ścieków, stosowanie zasadowych cieczy jest przyczyną rosnącej obawy o środowisko naturalne i rodzi pilną potrzebę zastąpienia ich łagodniejszymi i bardziej proekologicznymi stałymi substancjami zasadowymi. Naturalne, obficie występujące w przyrodzie minerały o charakterze zasadowym, takie jak krzemiany magnezu sepiolit i talk, są odpowiednimi kandydatami do opracowania takich materiałów. Oba należą do rodziny minerałów ilastych i wykazują strukturę warstwową, a co najważniejsze zawierają jony magnezu, które nadają im zasadowy charakter. Mimo, że skład i rodzaj warstw jest w obu przypadkach podobny, w sepiolicie mają one układ wstęgowy, co powoduje, że minerał ten posiada wewnętrzne tunele. Nadaje mu to mikroporowaty charakter i dużą powierzchnię właściwą, co zasadniczo odróżnia go od talku.

Celem badań było wykorzystaniem sepiolitu i talku do zaprojektowania i syntezy stałych materiałów zasadowych o potencjale katalitycznym. Aby zmaksymalizować pożądane właściwości, minerały zostały poddane aktywacji, która obejmowała traktowanie roztworem NaOH przez różne okresy i w różnych temperaturach, bez lub z uprzednim mieleniem na sucho w planetarnym młynie kulowym. Otrzymane w ten sposób materiały zostały dokładnie scharakteryzowane przy użyciu wielu metod. Morfologia próbek i ich zdefektowanie spowodowane aktywacją zostały zobrazowane przez skaningową oraz transmisyjną mikroskopię elektronową (SEM/TEM). Skład chemiczny próbek ustalono przy pomocy fluorescencji rentgenowskiej (XRF) oraz mikroanalizy rentgenowskiej (EDX), natomiast skład chemiczny cieczy pozostałych po traktowaniu roztworem NaOH określono metodą spektroskopii absorpcji atomowej (AAS). Wgląd w strukturę badanych próbek umożliwiła dogłębna analiza przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) w zakresie środkowej (MIR) i bliskiej podczerwieni (NIR), spektroskopii Ramana, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz spektroskopii rezonansu magnetycznego jąder ^{29}Si (^{29}Si MAS-NMR). Parametry teksturalne wyznaczono przy pomocy analizy izoterm adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze -196°C . Zasadowość powierzchni otrzymanych materiałów określono poprzez adsorpcję kwasu benzoowego. Właściwości katalityczne badanych próbek przetestowano w reakcji kondensacji aldolowej acetonu oraz, w przypadku próbek otrzymanych na bazie sepiolitu,

także w reakcji Bayera-Villigera łagodnego utleniania cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktonu. Materiały sepiolitowe zostały także poddane testowi sorpcji dwutlenku węgla.

Wyniki badań pokazały, że traktowanie zasadą miało znaczny wpływ na sepiolit, natomiast praktycznie nie naruszało talku. Zgodnie z danymi literaturowymi sepiolit przekształcał się w formę sodową, laflinit. Badania ujawniły jednak nowe aspekty tej przemiany, co doprowadziło do reinterpretacji dotychczasowej wiedzy na jej temat. Dowiedziono, że pod wpływem działania alkaliów następuje desilikacja sepiolitu, a najbardziej podatne na usuwanie są środkowe atomy krzemu w strukturalnych wstęgach. Ponadto, utrata magnezu, uwolnionego z sieci w wyniku podstawienia sodem, jest zahamowana dzięki natychmiastowemu wytrącaniu amorficznego $Mg(OH)_2$ w tunelach strukturalnych sepiolitu. W rezultacie, produktem alkalicznej aktywacji sepiolitu jest częściowo desilikowany laflinit z mikroporami zawierającymi osad $Mg(OH)_2$. Zasadowość takiego materiału oraz jego aktywność katalityczna w obu testowanych reakcjach były większe, niż dla wyjściowego sepiolitu. Zablockowanie porów osłabiło jednak pojemność sorpcyjną względem CO_2 .

Mielenie obu minerałów prowadziło do ich stopniowej amorfizacji, przy czym po początkowym rozdrobnieniu ziaren obserwowano ponowną agregację cząstek. Po traktowaniu mechanochemicznym zaobserwowano także tworzenie amorficznej krzemionki. W przypadku sepiolitu, połączone działanie mielenia i alkaliów skutkowało wzmożoną desilikacją. W desilikowanych, bogatych w magnez próbkach, zaobserwowano tworzenie się uwodnionego krzemianu magnezu (MSH – magnesium silicate hydrate) spowodowane, przynajmniej częściowo, reakcją amorficznej krzemionki z $Mg(OH)_2$. Nieprzereagowana część wodorotlenku magnezu krystalizowała bez ograniczeń przestrzennych, dając brucyt. Talk, po uprzednim zmieleniu, stał się o wiele bardziej podatny na działanie alkaliów. Podobnie jak w przypadku sepiolitu zaobserwowano powstawanie fazy MSH. Przemianie tej towarzyszyła krystalizacja brucytu. Wykazano, że mechanizm transformacji obejmował spowodowaną mieleniem depolimeryzację tetraedrycznej warstwy krzemowej talku, oraz wywołaną przez działanie zasady repolimeryzację prowadzącą do utworzenia warstwy tetraedrycznej w strukturze MSH. Powstanie bogatej w magnez fazy MSH, charakteryzującej się dobrze rozwiniętą mikroporowością i powierzchnią właściwą, skutkowało także znaczną poprawą zasadowości materiałów utworzonych na bazie talku oraz poprawiło ich aktywność katalityczną w testowej reakcji kondensacji aldolowej.

Konkludując, zaprezentowane badania pokazały, że połączone działanie mechanochemicznej obróbki oraz aktywacji alkaliami jest prostym i ekonomicznie atrakcyjnym sposobem na przekształcenie naturalnych, tanich krzemianów magnezu w aktywne, łagodne dla środowiska katalizatory lub sorbenty.