

## Ploché tvary v anorganickej chémii II.

Jesenák Karol · Prírodné vedy

03.02.2010



V predošlej časti článku sme sa venovali plochým tvarom v anorganickej chémii vo všeobecnosti, ich fyzikálnym vlastnostiam a výskytu. V dnešnej časti si povieme niečo o ich komerčnom využití ľuďmi po stáročia až dodnes. Načremo do histórie ich výskumu na Slovensku.

### Najstaršia chémia

Najstarším a doteraz - z hľadiska objemu výroby - aj najdôležitejším využitím ílov, sú keramika a stavebné materiály. Na Slovensku najstaršie keramické predmety pochádzajú z mladšej doby kamennej; „technológia“ ich výroby bola importovaná z Malej Ázie a zo Stredomoria. Výroba keramiky a stavebných prvkov (najmä tehál), je založená na schopnosti ílov vytvárať s vodou plastické zmesi. Táto vlastnosť ílov sa môže zdať na prvý pohľad veľmi obyčajnou ale v skutočnosti je úplne unikátnou a pre anorganické látky aj veľmi zriedkavou vlastnosťou. Plasticita ílov je spôsobená schopnosťou ílu pohlcovať veľké množstvo vody. Zmena tvaru tejto plastickej zmesi je spôsobená vzájomným kĺzaním sa čiaštočiek ílu na tenkých adsorbovaných filmoch vody. Tvar zformovaného telesa sa pritom zachováva vďaka relatívne veľkým adhéznym silám medzi týmito čiaštočkami. Odstránenie vody jednoduchým vysušením, tak ako to vidíme u nepálených tehál, fixuje vytvorený tvar telesa, avšak teleso je schopné opätovne reverzibilne viazať vodu. U pálených tehál a keramiky je však fixácia tvaru trvalá a to v dôsledku vysokoteplotných, tzv. sliňovacích reakcií medzi časticami ílu a inými zložkami zmesi. I keď neolitickí hrnčiarci mnoho o chémii nevedeli, neznamená to, že vznik keramického produktu je jednoduchý dej. Naopak, z pohľadu chemika sa jedná o komplikovaný komplexný dej, zahrňujúci adsorbciu vody na rôznych výstavbových úrovniach štruktúry ílu, jej spätné odstraňovanie s požiadavkou čo najmenších deformácií tvaru a vysokoteplotné reakcie medzi rôznymi zložkami počas vypalovania.



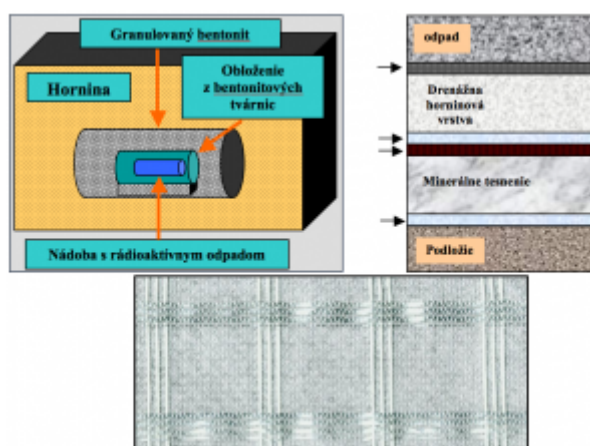
Obr. 9. Pre výrobu takejto keramiky (ľavý obrázok) sa používa polyminerálny substrát obsahujúci najmä ílové minerály montmorillonit, kaolinit a illit a neílové zložky ako napríklad kremeň a živce. Surovina pre výrobu porcelánu (pravý obrázok) sa nazýva kaolín s ílovým minerálom kaolinitom; táto surovina nesmie obsahovať žiadne farebné zložky ako napríklad oxidy železa



Obr. 10. Metódy stavby „obydlí“ sú rôzne, východiskový materiál je však takmer rovnaký

### Staré a nové tesniace substráty

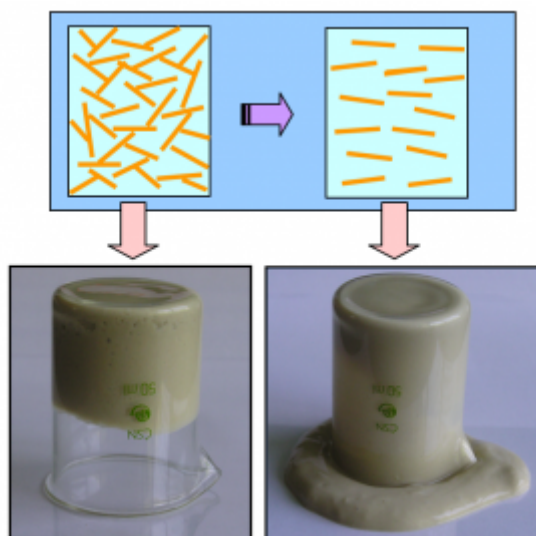
Ľudstvo už od nepamäti riešilo problém ako zabrániť vnikaniu vody do stavebných objektov alebo jej unikaniu z vodných zásobární alebo zavodňovacích systémov. Pre tento účel sa íly používali veľmi často. Podobným spôsobom sa íly používajú aj teraz, avšak väčšina modernejších aplikácií využívajúcich tesniace vlastnosti ílov je v súčasnosti zameraná skôr na ochranu životného prostredia. Moderné skládky odpadu majú mnohonásobné istenie proti prieniku kvapalín do okolitého priestoru a jedným z nich sú aj ílové vrstvy. Niektoré riešenia sú však založené na súčasnom využívaní tesniacich a sorpčných vlastností ílov. Ílové substráty sa tiež využívajú pri budovaní úložísk rádioaktívneho odpadu, kde však íl slúži aj na tlmenie pohybov horniny, ktoré môžu poškodiť kontajnery s rádioaktívnym obsahom. Staré aj nové aplikácie tohoto druhu sú založené na veľkom odpore ílových vrstiev voči prieniku vody. Odborným fyzikálnym parametrom vyjadrujúcou túto vlastnosť je tzv. hydraulický odpor. Nízka priepustnosť ílov je ďalším ukázkovým príkladom výhod plochého tvaru kryštalinitov ílov. Je totiž spôsobená tesným paralelným ukladaním týchto kryštalinitov.



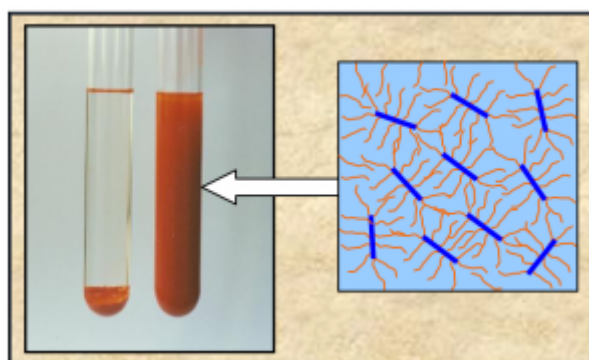
Obr. 11. Obrázky ukazujú využitie ílových substrátov pri ukladaní rádioaktívnych odpadov v hlbinných úložiskách a pri budovaní povrchových skládok odpadu. Šípky na pravom obrázku označujú rôzne typy fólií a tzv. geotextílií. Niektoré geotextílie (dole) obsahujú aj ílové substráty

## Antisedimentačné vlastnosti

V súčasnosti existuje mnoho tekutých sústrátov obsahujúcich také tuhé zložky, u ktorých si nepravíme aby sa sedimentáciou oddelili od kvapaliny. Príkladom je mnoho ale typické sú najmä náterové hmoty. Riešenie musí byť také, aby sa pri aplikácii sústrátu zachoval jeho tekutý charakter. (Pol kila sádry do plechovky s farbou náš problém totiž nevyrieši.) Riešenie sa nazýva tixotropná suspenzia, na ktorej sa tiež dá úspešne dokumentovať výhoda plochého tvaru ílových platničiek. Tixotropná suspenzia ílu sa v kludovom stave chová tak ako tuhá látka, čo znemožňuje čiatočkám pigmentu sedimentovať. Avšak pri malom mechanickom „strese“ táto suspenzia začne tiecť tak ako to vidíme u bežnej kvapaliny. Tento podivný jav názorne vysvetľuje obr. 12., z ktorého je vidieť, že v kludovom stave štruktúru suspenzie tvorí kostra budovaná zo vzájomne pospájaných lístočkov ílu. Táto kostra je však veľmi labilná a pri mechanickej záťaži sa rozsype na množstvo nezávisle sa pohybujúcich kryštálov ílu v kvapaline. Tixotropné ílové suspenzie sa používajú ako pre vodné, tak aj nevodné prostredia. Avšak v druhom prípade sa používajú rôzne chemicky upravované íly. Veľmi dôležitým využitím ílov, založeným na tixotropných vlastnostiach, sú vrtné výplachové suspenzie. Sú to suspenzie používané pri prieskumnom alebo dobývacom vrtaní hornín. Tieto suspenzie majú za úlohu zabrániť sedimentácii tuhých častíc, ktoré sa používajú jednak pre zvýšenie hustoty suspenzie. Zároveň znižujú trenie vrtnej súpravy a zabraňujú zrúteniu sa stien vrtu.



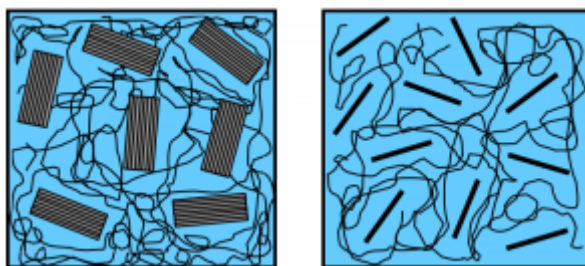
Obr. 12. Tixotropná suspenzia ílovej horniny bentonitu



Obr. 13. Vplyv prídavku antisedimentačných aditív na báze organomont – morillonitu do suspenzie pigmentu a schématické znázornenie ich účinku

## Ílové minerály v polyméroch

K moderným ílovým produktom patria v súčasnosti tzv. polymérne ílové mikrokompozity a polymérne ílové nanokompozity. Sú to látky pozostávajúce z organického polyméru a ílových minerálov. Všeobecné dôvody prečo „zakomponovať“ do polyméru ílový minerál alebo dokonca aj niektorý z makrokryštalických fylosilikátov je niekoľko. Najdôležitejšie sú dva. Ten prvý je zlepšenie mechanických vlastností polyméru. Tento efekt je založený na rozdieloch v šírení lomových dráh v čistých a kompozitných materiáloch. Lomová dráha sa totiž na „cudzorodej“ látke jednoducho zastaví. Druhý dôvod je zníženie priepustnosti plynov cez polymér. Táto vlastnosť polymérov je veľmi dôležitá, pretože značná časť polymérov slúži aj pre výrobu rôznych obalových materiálov, napríklad pre potraviny alebo chemikálie. Toto zlepšenie je všeobecne zapríčinené zväčšením difúzných dráh molekúl plynu, ktoré musia „obtekať“ ploché kryštály ílového minerálu. V oboch vyššie uvedených prípadoch má plochý tvar kryštálikov ílu rozhodujúcu úlohu. Tento tvar nie je možné ovplyvňovať; to čo sa však dá ovplyvňovať, je hrúbka vrstiev a veľkosť čiastočiek ílov. Mikrokompozity a nanokompozity sa líšia najmä vo veľkosti častíc ílového minerálu. V prvom prípade sa jedná o častice s veľkosťou jednotiek až desiatok mikrometrov, v druhom prípade je hrúbka vrstiev ílu na úrovni jednotiek nanometra. Hlavnou prednosťou polymérnych nanokompozitov oproti mikrokompozitom sú lepšie užitkové vlastnosti. Jednou z nich je vyššia transparentnosť polymérov, ktorá je priamym dôsledkom „nanorozmerov“ anorganickej zložky.



Obr. 14. Rozdiel medzi medzi polymérnym ílovým mikrokompozitom (vľavo) a polymérnym ílovým nanokompozitom (vpravo) spočíva v rôznom stupni separácie silikátových súvrství ílového minerálu v polymére. Funkciu separačného média plní veľký organický katión

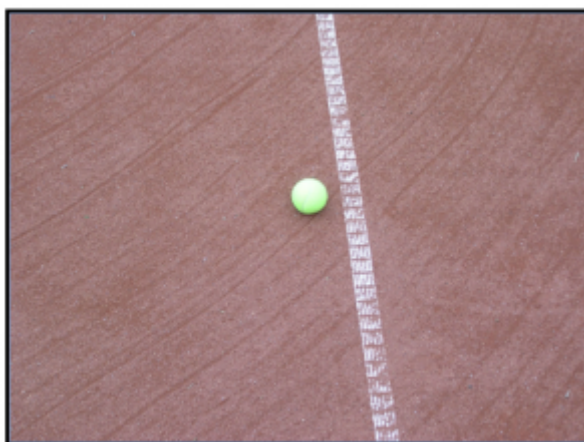
Príprava nanokompozitov však naráža na rôzne problémy. Najväčším je nutnosť rozbiť štruktúru ílu až na najmenšie štruktúrne jednotky, ktorými sú vrstvy s hrúbkou približne jedného nanometra. Realizovať to vo vodnom prostredí nie je veľký problém, avšak v nevodných prostrediach je to problém často neprekonateľný. Ďalším problémom je vytvorenie dostatočne silnej väzby medzi polymérom a povrchom ílového minerálu. Pretože organický polymér a ílový minerál sú často chemicky veľmi nekompatibilné látky, tento problém sa rieši tak, že iónovými reakciou ílových minerálov s niektorým organickým katiónom sa pripraví hybridný „anorganicko-organický“ medziprodukt, ktorý je už pre polymér „prijateľný“. V prípade, že sa však nepodarí zaistiť dostatočne silnú väzbu medzi povrchom ílu a polymérom, výsledný produkt má vlastnosti horšie ako samotný polymér. Pre výrobu polymérnych ílových nanokompozitov sa využívajú najmä ílové minerály montmorillonit a hektorit.

## Iné dôležité aplikácie

Íly sú dávno známym pomocníkom pri separácii nežiadúcich zložiek z tekutých potravinárskych výrobkov. Separácia týchto zložiek je založená na adsorpcii alebo obyčajnom mechanickom oddelovaní týchto zložiek filtráciou. Významným použitím ílov sú aditíva do papiera a iných materiálov. Vo farmaceutickom a kozmetickom priemysle sú íly zasa zložkou rôznych zásypov; princíp ich účinku spočíva v ich antiseptickom, dehydratačnom a adsorpčnom účinku. Íly sú obvyklou zložkou rôznych pôdnych aditív, kde často plnia funkciu nosičov aktívnej zložky (napr. hnojiva, fungicídu a iných) s retardačným účinkom.



*Obr. 15. Tento farmaceutický produkt sa používa pri žalúdočných obtiažach. Jeho hlavnou zložkou je ílový minerál beidelit. Napriek tomu, že sa nejedná o najsofistikovanejší ílový výrobok, určite je jedným z najdrahších*

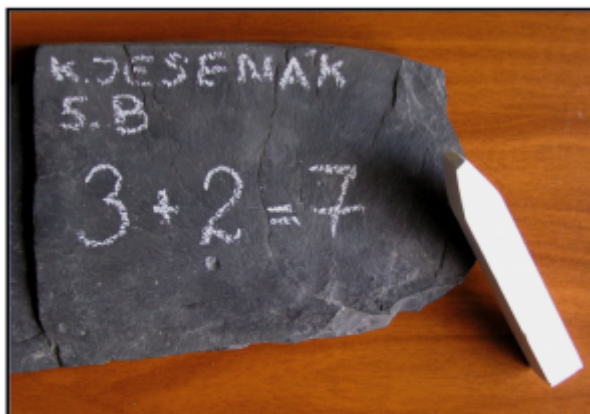


*Obr. 16. Tenis je šport, ktorý sa najčastejšie hráva na antuke, jemnom prášku, ktorý sa získava mletím odpadu pri výrobe tehál. Rafael Nadal je s týmito tepelne spracovanými fylosilikátmi spo kojný; naopak švajčiar Roger Federer obľubuje vo Wimblendone skôr listy „trávové“*

### **Učítelia a vrstevnaté kremičitany**

Vzťah pedagogických pracovníkov k fylosilikátom – bez ohľadu na to – aký predmet a na akom stupni ho učia, je dlhodobo veľmi dôverný. V minulosti ho reprezentovali už spomenuté tabuľky z bridlíc. Tu treba povedať, že čierne bridlice sú vlastne vysokým

tlakom stmelené, ílové minerály. Čiernu farbu majú z vysokého podielu organických zložiek, pochádzajúcich zo živej organickej hmoty nachádzajúcej sa v pôvodných sedimentoch. Napriek nedostatočne financovanému školstvu na Slovensku, sa bridlicové tabuľky u nás už nepoužívajú. V dnešnej dobe kontakt medzi pedagógmi a fylosilikátmi reprezentuje takmer výlučne krieda. Tu treba povedať, že slovo „krieda“ je jednak odborným názvom pre mäkkú horninu, ktorej hlavnú zložku tvorí mikrokryštalický uhličitan vápenatý ale zároveň je to aj názov bieleho predmetu, ktorým píšeme na tabuľu. Nie je náhodou, že obe látky majú rovnaký názov. Táto hornina totiž slúžila na výrobu školskej kriedy. V súčasnosti je však hlavnou zložkou kriedy ílový minerál kaolinit. Na „čmáranie“ sa však používa aj iný fylosilikát. Je ním mastenec; nepoužívajú ho však učitelia ale krajčíri.



Obr. 17. Dve tradičné pomôcky pre pedagógov tvorené „fylosilikátmi“ a jeden z produktov ich márneho snaženia

### **Dokážeme pripraviť ílové minerály aj v chemickom laboratóriu?**

Mikrokryštalické kremičitany sa v prírode nachádzajú vo veľkých množstvách a preto sa zdá, že nie je racionálny dôvod pokúšať sa o laboratórnu syntézu týchto látok. Vo všeobecnosti sa však chemici dosť často pokúšajú o prípravu nejakých umelých analógov prírodných látok. Majú na to rôzne dôvody. Tak napríklad príroda neposkytuje pre priemysel dostatok týchto látok v reprodukovateľnej a (alebo) požadovanej kvalite. To je príklad inej zaujímavej skupiny silikátov - zeolitov. Avšak prírodné zeolity nemôžu svojimi vlastnosťami konkurovať zeolitom syntetickým. Platí to pre väčšinu ich aplikácií v organickej katalýze. U ílových minerálov je to presne naopak. Syntetické produkty nie sú omnoho lepšie ako ich prírodné vzory avšak ich cena je neporovnateľne vyššia. Pokusy o syntézu fylosilikátov majú preto charakter „vedeckej zábavy“, zameranej na objasnenie nejakého vedeckého problému. Môže sa napríklad týkať simulovania podmienok pri vzniku týchto látok v prírode alebo syntéza môže byť zameraná na prípravu takých typov ílov, ktoré sa v prírode vôbec nenachádzajú. Metóda prípravy sa nazýva hydrotermálna syntéza a prebieha niekoľko týždňov vo vysokotlakových nádobách pri teplote 300 °C a tlaku 80 atm. Cena takto pripravených ílov však mnohonásobne prekračuje cenu prírodných ílov.

### **Ploché tvary v službách prírody**

Väčšina anorganických látok v prírode je reprezentovaná chemicky málo reaktívnou hmotou, ktorá navyše je koncentrovaná vo veľkých blokoch nepórovitých hornín, takže sa nezúčastňuje vo významnej miere na medzifázových reakciách v prírodnom

prostredí. Význam mikrokryštalických kremičitanov je v tom, že ako malé častice s veľkým merným povrchom, ktoré sú rozptýlené vo všetkých častiach zemského povrchu, sú mimoriadne reaktívnou zložkou anorganickej časti zemskej kôry. Zúčastňujú sa katalytických, sorpčných a iónovýmienných reakcií. Ich koloidné vlastnosti ovplyvňujú vlastnosti, prírodných vôd, pôdy a sedimentov. V dôsledku dobrých sorpčných vlastností ílov dochádza k separácii rôznych toxických látok na ich povrchu. Na jednej strane je to pozitívne, pretože ich odstraňuje z bezprostredného kontaktu so živými organizmami, na druhej strane problém nekončí, pretože sa presúva na riešenie nového problému kontaminácie sedimentov. Íly v prírodných sedimentoch sa často stávajú „databázou“ zmien životného prostredia a sú dokumentom rôznych environmentálnych havárií.

### **Veda o íloch - veda, menejcenná veda alebo paveda? (Malá spoločenská rubrika)**

Hlavný rys problematiky ílov je jej širokospektrálnosť a veľká previazanosť na praktické aplikácie. Najväčší rozvoj tejto problematiky bolo možné zaznamenať po II. svetovej vojne, keď počet odborných článkov o íloch dosahoval asi pol percenta všetkých chemických publikácií. Túto informáciu však dokážu oceniť iba chemici, pretože vedia, akým obrovským množstvom látok a tém sa chémia zaoberá. V súčasnosti relatívny podiel ílového výskumu poklesol, ale absolútne počty odborných článkov v tejto oblasti stále mierne rastú. (Ročne sa publikuje asi tisíc článkov o íloch.) Je to prekvapujúce, pretože sa jedná o látky dávno známe. Tento fakt je možno interpretovať ako potvrdenie ich obrovského významu. Napriek tomu, že existuje niekoľko špecializovaných odborných „ílových“ časopisov, väčšina prác vedeckého výskumu o íloch je roztrúsená v obrovskom množstve iných „neílových“ časopisov. Tento fakt je zasa najvýznamnejším dokumentom výrazne interdisciplinárneho charakteru vedy o „blate“ a súvisí s vyššie uvedenými smermi využitia týchto látok.

Fylosilikáty - ako predmet chemického výskumu - má niektoré svoje zvláštnosti, ktoré súvisia najmä s tým, že tieto látky často nie je možné získať ako úplne čisté a navyše ich zloženie a vlastnosti sú viacmenej špecifické pre každé individuálne ložisko. Jednoduchšie povedané, ich zloženie nie je tak jednoznačné ako napríklad u síranu mednatého, pretože názov ílového minerálu je vlastne názov pre skupinu látok, s konvenčne vymedzeným intervalom zloženia a vlastností. Na jednej strane je teda určitý minerál nejakou „medzinárodnou“ látkou, tak ako napríklad síran mednatý ale na druhej strane je akýmsi „lokálnym chemickým endemitom“, špecifickým pre miesto jeho nálezu. „Znečistenie“ je druhou možnou špecifickou charakteristikou fylosilikátov a to aj napriek tomu, že je pomerne ťažké si predstaviť, že blato môže byť ešte niečím znečistené. Je to viacmenej prirodzené, pretože zloženie magmy, teda hlavného prekurzora pre syntézu fylosilikátov, nebolo podobne ako celý zvetrávací proces, normované zákonmi EÚ a ani bývalej RVHP. Znečistenie ílových minerálov je teda taktiež špecifické a niekedy aj trvalé, čo znamená to, že nedá sa s tým nič robiť. Variácie obsahu doprovodných prímiesí sú často veľmi dôležité, pretože rozhodujú o perspektívach využitia konkrétneho ložiska ílových minerálov. Ak napríklad ílová hornina v danom ložisku obsahuje prímiesi toxických kovov, nepripadajú do úvahy - všeobecne ináč možné - aplikácie vo farmaceutickom a potravinárskom priemysle. Napríklad prímiesi oxidov železa v kaolíne diskvalifikujú použitie tejto suroviny pri výrobe porcelánu. Vedecké použitia môžu byť obmedzené podobným spôsobom.

Napriek tomu, že íly sú na medzinárodnej úrovni legitímnou témou chemického výskumu, na slovenskej vedecko-výskumnej scéne boli v minulosti prezentované výhrady voči „tematickej“ čistote tohoto výskumu. Argumentácia sa týkala najmä už zmieneného obsahu neodstrániteľných prímiesí a prestala byť aktuálnou až vtedy, keď sa zistilo, že supravodiče, biokeramika, katalyzátory, konštrukčná keramika a mnoho ďalších látok sú celkom užitočné viaczožkové systémy, poskytujúce kvalitatívne odlišné a v mnohom neprekonateľne lepšie vlastnosti, ako samotné čisté anorganické látky. Nie je preto prekvapujúce, že výskumné aktivity v tomto smere vyústili do novej vednej disciplíny, ktorá sa v takýmto „málo čistými látkami“ zaoberá. (Táto veda sa volá materiálová chémia.) Ďalší problém, súvisiaci s interdisciplinárnym charakterom tejto problematiky je tiež závažný. Súvisí s rozhodovaním, na akom pracovisku sa má riešiť určitý konkrétny interdisciplinárny problém tak, aby sa zachovala „vedecká čistota“ príslušných vedných odborov. Rozhodovanie môže byť ťažké a zdĺhavé, takže mnoho síl na riešenie pôvodného problému už nezostáva. Toto však nie je len problém vedy o íloch ale aj problém mnohých iných vied (dokonca nielen na Slovensku).

### **Poznámka na záver**

História výskumu ílov má na Slovensku veľkú tradíciu. Táto začala po skončení II. svetovej vojny a jej zakladateľom bol Prof. Ing. Dr. Mikuláš Gregor, DrSc. z vtedajšej Chemicko-technologickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave (dnešná Slovenská technická univerzita). Problematika výskumu fylosilikátov sa začala systematicky rozvíjať najmä na dvoch pracoviskách Anorganickom ústave Slovenskej akadémie vied v Bratislave pod vedením Ing. B. Čičela, DrSc. a neskôr RNDr. P. Komadela, DrSc; na Prírodovedeckej fakulte Univerzity Komenského v Bratislave sa geologický výskum viedol pod vedením Prof. RNDr. Ivana Krausa, DrSc. a chemický výskum bol koncentrovaný na Katedre anorganickej chémie. SAV a PRIF UK sú doteraz hlavnými reprezentantmi základného a aplikovaného výskumu v tejto oblasti.

Napriek nesporným vedeckým úspechom „ílových“ vedcov na Slovensku, vážnym problémom zostáva veľmi nízky stupeň ekonomického zhodnocovania domácich ílových surovín. (Toto konštatovanie však platí v takom prípade, ak neuvažujeme o výrobe keramiky a stavebných materiálov.) Analýza príčin uvedeného stavu nie je síce obsahom tohoto príspevku, avšak stojí za povšimnutie. To čo je úplne jasné, že na Slovensku neexistuje priamy vzťah medzi vedeckou kvalitou (hodnotenou napríklad počtom vedeckých článkov) a kvalifikovaným využívaním týchto nerudných surovín. Ak by to tak bolo, Slovensko by patrilo k významným exportérom drahých „solistikovaných“ ílových produktov. Bohužiaľ v tomto ohľade patríme k zaostalým krajinám, vyvážajúcim kvalitné suroviny z dôvodu neschopnosti zabezpečiť ich kvalifikované zhodnotenie.

**Podakovanie:** Dovoľujem si poďakovať RNDr. M. Ďurovičovej, CSc. za cenné pripomienky k rukopisu tohoto príspevku.

---

Karol Jesenák, Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava

---



