

### **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  $^{29}\text{Si}$  ( $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR). Parametry teksturalne wyznaczono przy pomocy analizy izoterm adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$ . 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  $\epsilon$ -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.

## Abstract

In today's industry bases or basic materials are mainly used in liquid form, as catalysts, reactants or neutralizers of acidic species. However, the use of liquid bases, which are highly corrosive and produce burdensome wastewaters, is a cause of growing concern for the environment, and a reason for the urgent need to replace them with more benign solid base materials. Natural, abundant in nature minerals with intrinsic basicity, such as magnesium silicates sepiolite and talc, represent suitable candidates for development of such materials. Both belong to the clay minerals family, display layered structure, and, most importantly, contain Mg ions which impart the basic character. Although the type of layer and its composition is similar in both cases, the ribbon-like arrangement of layer units in sepiolite endows this mineral with internal tunnels and gives rise to microporosity and large specific surface area, which fundamentally distinguishes it from talc.

The aim of the study was to design and synthesize solid base materials with catalytic potential, derived from sepiolite and talc. To maximize the desired properties, the minerals were subjected to procedures of activation. These encompassed alkali treatment with NaOH solution for different periods and at different temperatures, with or without prior dry-grinding of different durations in a planetary ball mill. The solids obtained in such a way were subjected to an extensive physicochemical characterization with a number of methods. Morphology of the mineral grains and damage caused by activation were studied with scanning and transmission electron microscopy (SEM/TEM). Chemical composition of solids was established with aid of X-ray fluorescence analysis (XRF) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Chemical composition of eluents after NaOH treatment was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS). In-depth structural analysis was carried out with use of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in mid-infrared (MIR) and near-infrared (NIR) ranges, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and magic angle spinning nuclear magnetic resonance of  $^{29}\text{Si}$  ( $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR). Textural parameters were determined with  $\text{N}_2$  adsorption/desorption at  $-196^\circ\text{C}$  analysis. Surface basicity of the solids was assessed by the benzoic acid adsorption. Prepared materials were tested for their catalytic performance in aldol self-condensation of acetone, and, in the case of sepiolite-derived samples, also in a mild Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone to  $\epsilon$ -caprolactone. Solids obtained from sepiolite were also studied for their  $\text{CO}_2$  sorption capacity.

Results of the study showed that alkali treatment had a significant impact on sepiolite, but practically did not affect talc. Sepiolite transformed to its sodium form, loughlinitite, in agreement with the literature data. However, new aspects of this transformation have been revealed, which led to reinterpretation of the existing knowledge as to the composition of the resulting product. It was evidenced that a degree of desilication occurred upon alkali treatment, and that Si sites in the centers of sepiolite's structural ribbons were most prone to leaching. Moreover, the loss of Mg, released from the lattice by Na substitution, was prevented due to the instantaneous precipitation of amorphous  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in the structural tunnels. In consequence, the alkali activated sepiolite yielded desilicated loughlinitite with micropores containing  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  precipitate. The basicity of alkali treated solids, as well as catalytic activity in both test reactions, increased, which was assigned to the presence of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  deposit. On the other hand, the blockage of micropores suppressed the  $\text{CO}_2$  sorption capacity of alkali activated samples.

Grinding of both minerals caused a gradual amorphization of structure and, after initial fragmentation of grains, reaggregation of particles. Also, formation of amorphous silica upon mechanochemical treatment was observed. Joint action of grinding and alkali activation on sepiolite caused increased desilication of the mineral. In desilicated, magnesium-rich samples, formation of magnesium silicate hydrate (MSH) phase occurred, due, at least in part, to the reaction of amorphous silica with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . The unreacted portion of magnesium hydroxide crystallized without spatial limitations, yielding brucite. Grinding of talc rendered the mineral much more susceptible to alkali activation, which, similarly as in the case of sepiolite, led to the formation of MSH phase along with crystalline  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . It was shown that the mechanism of transformation involved grinding-induced depolymerization of the talc tetrahedral sheet, which upon alkali activation underwent repolymerization to form tetrahedral sheets in the MSH. The presence of Mg-rich MSH phase, characterized by well-developed microporosity and specific surface area, enhanced the textural properties and basicity of the talc-derived materials, and improved their performance in aldol condensation of acetone.

In conclusion, the presented study demonstrated that joint action of mechanochemical and alkali treatment constitutes a simple and affordable way for transformation of natural, cheap magnesium silicate minerals into active, benign catalysts and/or adsorbents.