

## Adsorption von 4-Chlorphenol an mit kationisiertem $\beta$ -Cyclodextrin modifiziertem Natrium-Bentonit (MX-80)

L.P. Meier, Institut für Geotechnik, Tonmineralogisches Labor, ETH, CH-8092 Zürich

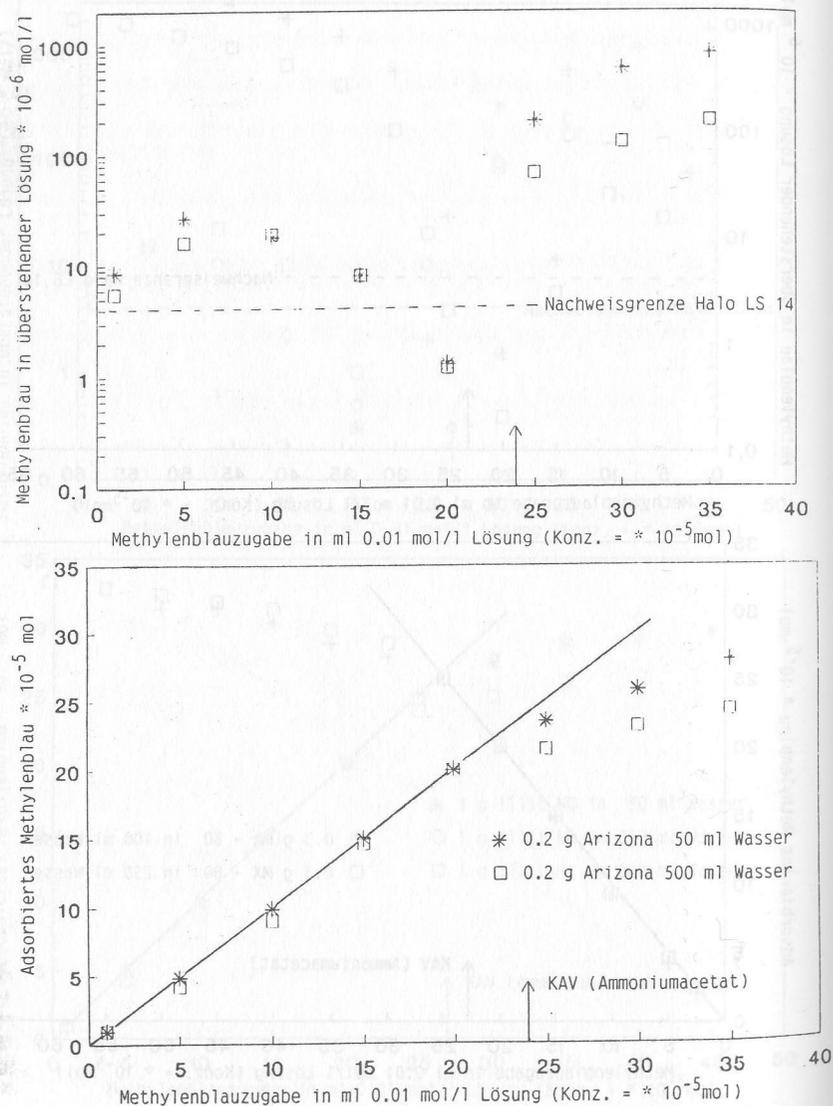
Zur Entfernung organischer Schadstoffe aus Abwässern sind verschiedene Methoden bekannt, wie thermische Behandlung, mikrobieller Abbau, photolytische Zersetzung etc.. Um jedoch Spuren von organischen Schadstoffen aus grossen Mengen von Abwässern zu entfernen, ist Adsorption die erfolgreichste Methode. Aktivkohle wird dazu häufig eingesetzt. Daneben haben Bentonite die letzten Jahre an Bedeutung gewonnen, um unerwünschte organische Schadstoffe zu entfernen. Tone stehen in grossen Mengen von vergleichbarer Qualität zur Verfügung, werden leicht abgebaut, haben eine grosse reaktive Oberfläche und sind kostengünstig. Tone werden heute schon eingesetzt, um organische Verbindungen aus den Abwässern von Kläranlagen zu entfernen (Santarén, 1993).

In den letzten Jahren erschienen viele Publikationen über die Ad- und Absorptionsfähigkeit von z.B. PCB, PCDD, PCP, Schwermetallen verschiedener Tone u.s.w. (z.B. Michot & Pinnavia, 1991). Neben den natürlichen Bentoniten sind auch organisch modifizierte Smekтите (organophile Bentonite) sowie pillared clays getestet worden. Der Nachteil der kommerziell erhältlichen Organobentonite liegt in deren Hydrophobizität. Diese Eigenschaft schränkt eine Anwendung dieser organophilen Bentonite ein, da diese sich entweder zusammenballen oder nur an der Oberfläche aufschwimmen und die volle Oberfläche nicht zur Wirkung kommen kann.

Es wurde ein organisch modifizierter Ton entwickelt, welcher adsorbtiv organische Schadstoffe bindet und sich durch Wasser benetzen lässt.

Cyclodextrine, die in der Chemie und in der Pharmazie als einschliessende Moleküle bekannt sind (Szejtli, 1982), bieten sich zur Schadstoffadsorption an. Die Eigenschaften beruhen auf dem hydrophil/hydrophoben Effekt und sind schon seit längerem bekannt. Cyclodextrine sind Zuckerverbindungen, die aus 6, 7 oder 8 Zuckereinheiten (bezeichnet als  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Cyclodextrin) zyklisch verbunden sind. Dabei wird ein hydrophober Innenraum gebildet, der die Einschliessung von hydrophoben Molekülen erlaubt. Die hydrophilen Hydroxygruppen bilden die Aussenhülle und garantieren die Benetzbarkeit. Cyclodextrine sind als Oligosaccharide biologisch abbaubar und daher nicht umwelttoxisch.

Nachteilig wirkt sich aus, dass nur ein Molekül pro Cyclodextrin-Molekül aufgenommen werden kann. Sie besitzen also eine niedrige Kapazität. Falls Cyclodextrine jedoch eine hohe



Figur 4: Bentonit-Arizona

Photometrisch gemessene Methylenblaukonzentration in der überstehenden Lösung und der daraus abgeleiteten, adsorbierten Methylenblaumenge in Abhängigkeit der Zugabe Methylenblaulösung zu einer Suspension von 0.2 g Bentonit-Arizona in 50 und 500 ml Wasser.

Affinität oder Selektivität gegenüber Fremdmolekülen besitzen, wäre eine Anwendung bei niedrige Konzentrationen trotzdem denkbar.

#### Experimentelles

Kationisches Cyclodextrin: Synthese von 2-Hydroxy-3-Trimethylammoniopropyl-Chlorid Derivaten von  $\beta$ -Cyclodextrin (Deratani, 1989): 15,00g  $\beta$ -Cyclodextrin in einer Lösung von 1,088g Natronlauge in 15ml Wasser gelöst und mit 8,02g Glycidyltrimethylammoniumchlorid in 7,5ml Wasser versetzt und über Nacht bei 50 C gerührt. Nach Abkühlung wurde mit 10% Salzsäure neutralisiert. Gereinigt wurde durch dreimaliges Lösen in 120ml Methanol, abfiltrieren des NaCl, langsames Eintropfen in 1l trockenem Aceton, in welchem nicht reagiertes Glycidylmethylammonium-Chlorid löslich ist, Sedimentieren, Dekantieren und Trocknen der Fällung. Das Rohprodukt, das auch nicht kationisches  $\beta$ -Cyclodextrin enthält, wurde in 50ml Methanol gelöst und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Es bildet sich ein amorpher Bodensatz, welcher dekantiert wurde. Die flüssige Phase wurde eingeeengt.

Die Ladungsequivalente wurden durch Chloridbestimmung ermittelt. Sie betragen 3,2+Ladungen pro Cyclodextrin. Der Anteil ungeladenes Cyclodextrin wurde in einer wässrigen, kationischen Cyclodextrin-Lösung bestimmt. Durch Adsorption des kationischen Anteils an einer 15cm langen mit Dowex MSC-1 (makroporöser Kationen-Tauscher) beladenen Säule mit 5mm Durchmesser, die zuerst mit Methanol gewaschen und getrocknet wurde, um die Konzentration nicht zu verändern, wurde der ungeladene Anteil abgetrennt. Der Drehwert des Eluats wurde mit dem Anfangswert verglichen. Der Anteil nicht kationisches Cyclodextrin betrug weniger als 5%. Das Molekulargewicht beträgt damit 1620g/Mol. Ausbeute: 11,77g (55%).

Bentonit: Für die Adsorption wurde die  $<2\mu\text{m}$ -Fraktion des Natrium-Bentonites MX-80 aus Wyoming verwendet. Die Ionenaustauschkapazität beträgt 0,80mmol/g.

#### Adsorptionsmessungen von kationischem $\beta$ -Cyclodextrin an die Bentonite

Für die Messungen wurden 5ml einer 2% Lösung von Na-Bentonit-Suspension in bidestilliertem Wasser in einem 10ml Masskolben mit der entsprechenden Menge 2,025% Cyclodextrin-Lösung (1ml entspricht 0,5eq) versetzt, mit Wasser auf 10ml verdünnt und mit einem Vortex Schüttelmixer gemischt. Die Suspensionen wurden 2 Tage mit dem Overtuner gemischt und zentrifugiert bis keine Trübung mehr sichtbar war. Die überstehende Lösung

wurde abgetrennt, der polarimetrische Drehwinkel mit einer 10cm Quarzglasküvette gemessen und mit einer Eichlösung verglichen.

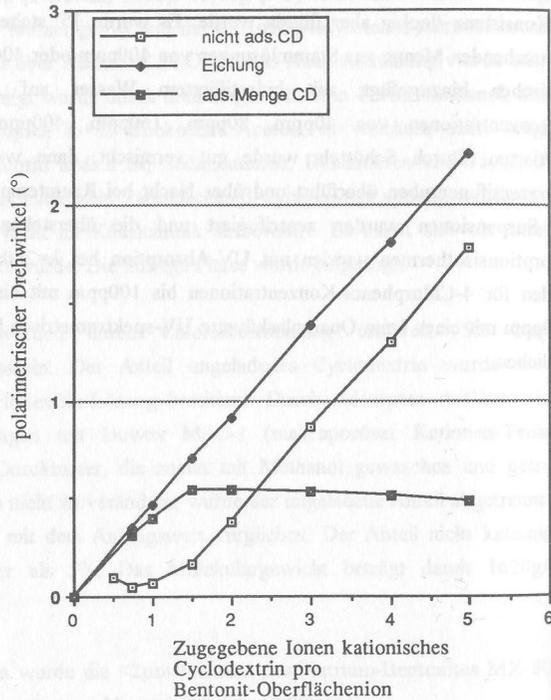
#### Adsorptionsmessungen von 2-Chlorphenol an $\beta$ -Cyclodextrin-modifiziertem Bentonit

Dafür werden in einem 10ml Masskolben 3ml einer 2% Natrium-Bentonit-Lösung (60mg) mit 3ml einer 0,810% kationischen Cyclodextrin-Lösung (1eq) versetzt, worauf sich die Suspension augenblicklich verfestigte. Das Gemisch wurde auf einem Vortex-Rührer geschüttelt, worauf die Konsistenz flockig aber flüssig wurde. Es wurde 15' stehengelassen und dann mit der entsprechenden Menge aus Stammlösungen von 400ppm oder 4000ppm 4-Chlorphenol zu den Gemischen hinzugefügt, mit bidestilliertem Wasser auf 10ml aufgefüllt, so dass Endkonzentrationen von 40ppm, 80ppm, 160ppm, 400ppm, 800ppm und 1600ppm resultierten. Durch Schütteln wurde gut vermischt, dann wurde das Gemisch in 10ml Teflonzentrifugentuben überführt und über Nacht bei Raumtemperatur am Turnover bewegt. Die Suspensionen wurden zentrifugiert und die überstehende Lösung gemessen. Die Adsorptionsisothermen wurden mit UV-Absorption bei  $\lambda=280\text{nm}$  bestimmt. Die Resultate wurden für 4-Chlorphenol-Konzentrationen bis 100ppm mit einer 10mm, von 200ppm bis 1600ppm mit einer 1mm Quarzglasküvette UV-spektrometrisch bestimmt und mit Eichlösung verglichen.

Resultate

Cyclodextrin-Adsorption an MX-80

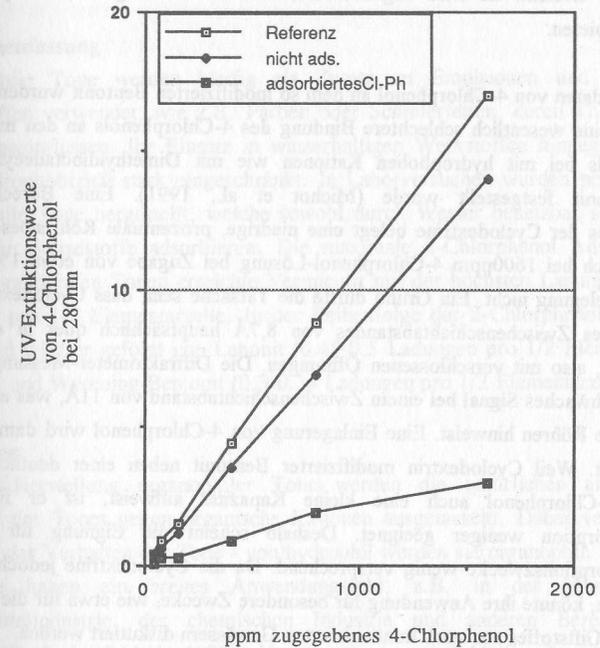
Fig.1 Adsorptionsisotherme von kationischem Cyclodextrin an MX-80



Durch Vergleich des gemessenen Drehwertes mit dem Referenzwert kann die Adsorption an die Oberfläche bestimmt werden. Ausgehend von einem durchschnittlichen Ladungsgrad von 3,2+ Ladungen pro  $\beta$ -Cyclodextrin wurde eine 120%-Adsorption bezüglich der Ionenaustauschkapazität erreicht (100% adsorbiertes  $\beta$ -Cyclodextrin entsprechen einem Drehwinkel von 0,463°)

4-Chlorphenol-Adsorption an modifiziertem Bentonit

Fig.2 Messung der 4-Chlorphenol an mit Cyclodextrin modifiziertem MX-80



In Fig.2 wird die 4-Chlorphenol-Adsorption an modifiziertem Bentonit MX-80 gezeigt. Daraus wird ersichtlich, dass die Menge adsorbiertes 4-Chlorphenol zwischen 28% bei niedrigen 4-Chlorphenol-Konzentrationen und 17% bei hohen Konzentrationen liegt. Der Belegungsgrad der Cyclodextrin-Röhren erreicht bei 1600ppm Ausgangskonzentration 15% (1930ppm adsorbiertes 4-Chlorphenol entspricht 100% Belegung).

Schichtabstände der Tone

Gitterparameter des luftgetrockneten Probenmaterials: Basisabstände in Å

MX-80 (<math>2\mu\text{m}</math>)	12,6
MX-80 und CD3,2+	18,7 (21,0; wenig Intensität)

## Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass sich modifiziertes  $\beta$ -Cyclodextrin an Bentonit binden lässt. Für die gemessene, durchschnittliche Ladung von 3,2+Ladungen pro Cyclodextrin wurde ein 120% Ionen-Austausch erreicht. Es wird angenommen, dass die höher geladenen Cyclodextrine bevorzugt adsorbieren.

Die Adsorptionsdaten von 4-Chlorphenol an dem so modifizierten Bentonit wurden gemessen. Sie weisen auf eine wesentlich schlechtere Bindung des 4-Chlorphenols an den modifizierten Bentonit hin, als bei mit hydrophoben Kationen wie mit Dimethyldioctadecylammonium belegtem Bentonit festgestellt wurde (Michot et al., 1991). Eine Berechnung des Besetzungsgrades der Cyclodextrine belegt eine niedrige, prozentuale Röhrenbesetzung. Sie überschreitet auch bei 1600ppm 4-Chlorphenol-Lösung bei Zugabe von etwa 1% Adsorber eine 15%-ige Belegung nicht. Ein Grund dürfte die Tatsache sein, dass Cyclodextrin gemäss der Messung des Zwischenschichtabstandes von 8,7Å hauptsächlich quer in die Schicht eingelagert wird, also mit verschlossenen Öffnungen. Die Diffraktometer-Messungen zeigten zusätzlich ein schwaches Signal bei einem Zwischenschichtabstand von 11Å, was auf stehende aber gequetschte Röhren hinweist. Eine Einlagerung von 4-Chlorphenol wird damit in beiden Fällen erschwert. Weil Cyclodextrin modifizierter Bentonit neben einer deutlich kleineren Affinität zu 4-Chlorphenol auch eine kleine Kapazität aufweist, ist er für eine 4-Chlorphenoladsorption weniger geeignet. Deshalb scheint die Eignung für allgemeine Schadstoff-Adsorptionszwecke wenig versprechend. Da die Cyclodextrine jedoch nur kleine Moleküle binden, könnte ihre Anwendung für besondere Zwecke, wie etwa für die Entfernung eines speziellen Giftstoffes aus stark kontaminierten Gewässern diskutiert werden.

## Literatur

- Deratani, A., Lelièvre, G., Maraldo, T., Sébille, B.**, 1989: Carbohydr. Res., 192, 215-222;  
**Haderlein, S.**, 1992: Die Bedeutung mineralischer Oberflächen für die Mobilität von substituierten Nitrophenolen und Nitrobenzolen in Böden und Grundwasser, Diss ETH Nr.9744, 1-101;  
**Harrien-Rees, K.**, 1993: Minerals in waste and effluent treatment, Industrial Minerals May, 304, 29-39;  
**Michot, L.J. & Pinnavia, Th.J.**, 1991: Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clay; Clays & Clay Min. 34, 581-585;  
**Santarén, J.**, 1993: European market developments for absorbent clays. Industrial Minerals January, 304, 35-47;  
**Szejtli, J.**, 1982: Cyclodextrins and their inclusion complexes; Akadémiai, Budapest, 1-275

## Wasserbenetzbare und -dispergierbare organophile Tone

Ruth Haas

*Tonmineralogisches Labor des Institutes für Geotechnik, ETH-Zürich  
Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich*

## Zusammenfassung

Organophile Tone werden häufig als Zusatz zu Emulsionen und organischen Werkstoffen verwendet, wie z.B. Farben oder Schmierfetten, deren Thixotropie sie günstig beeinflussen. Ihr Einsatz in wasserhaltigen Werkstoffen hingegen ist durch ihre Hydrophobizität stark eingeschränkt. In Laborversuchen wurden neue zu 100% organophile Tone hergestellt, welche sowohl durch Wasser benetzbar sind als auch organische Schadstoffe adsorbieren. Die maximale 2-Chlorphenol Adsorption der neuen organophilen Tönen erreichte Vermiculit mit der höchsten Ladungsdichte von ca.  $\geq 0.8$  pro 1/2 Elementarzelle. In der Reihenfolge der 2-Chlorphenol Adsorption absteigend wird er gefolgt von Laponit (0.45-0.5 Ladungen pro 1/2 Elementarzelle), Montigel und Wyoming-Bentonit (0.3-0.34 Ladungen pro 1/2 Elementarzelle).

## Einleitung

Bei der Herstellung organophiler Tone werden die natürlichen anorganischen Kationen des Tones gegen organische Kationen ausgetauscht. Dabei verändert sich drastisch das Verhalten der Tone - von hydrophil werden sie organophil. Organophile Bentonite haben ein breites Anwendungsfeld, z.B. in der Mineralöl- und Waschmittelindustrie, der chemischen Industrie und anderen Bereichen (z.B. JASMUND & LAGALY, 1993). Unter anderem wird häufig deren Einsatz zur Abwasserbehandlung - als Alternative zu Aktivkohle- und in Tonbarrieren diskutiert, da organisch modifizierte Tone mit langen Alkylketten eine hohe Adsorptionsfähigkeit gegenüber organischen Verbindungen wie z.B. CKW aufweisen (z.B. BOYD & JAYNES, 1992; BOYD et al., 1988; WOLFE et al., 1986; MORTLAND et al., 1986; LEE et al., 1989). STOCKMEYER & KRUSE (1991) zeigten, dass von verschiedenen kommerziell erhältlichen organophilen Bentoniten der zu 50% organophile Bentonit Tixosorb der Firma Südchemie die stärkste Adsorption organischer Schadstoffe in Relation zum Kohlenstoffgehalt aufwies. Als Adsorption wurde dabei die Summe aller aus der Lösung entfernten Stoffe bezeichnet.

Die zur Zeit kommerziell erhältlichen zu 100% organophilen Bentonite sind jedoch hydrophob, dispergieren schlecht in Wasser und bieten daher bei der Verarbeitung mit anderen wasserhaltigen tonigen Materialien ernsthafte Mischprobleme (wie z.B. Mischung in Deponiebarrieren).