
ОБЗОРЫ

УДК 631.87:632.12

ПОГЛОЩЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ОРГАНОГЛИНАМИ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗНЫХ ТИПОВ[§]

© 2025 г. Л. В. Переломов^{1,*}, М. М. Герцен¹, М. В. Бурачевская¹,
И. В. Переломова², Ю. М. Атрощенко¹

¹Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого

просп. Ленина, 125, Тула 300026, Россия

²Тульский государственный университет

просп. Ленина, 92, Тула 300026, Россия

*E-mail: perelomov@rambler.ru

Органоглины – это глинистые минералы, модифицированные путем интеркаляции, или прививки молекул органических веществ, которые имеют в целом гидрофобный характер поверхности и могут быть использованы для поглощения и закрепления органических и неорганических загрязнителей. В обзоре рассмотрены основные механизмы взаимодействия органических модификаторов с глинистыми минералами с расширяющейся структурной ячейкой и наиболее распространенные методы синтеза органоглин. Описаны свойства различных типов поверхностно-активных веществ (ПАВ) (катионных, анионных, амфотерных и неионогенных), влияющих на их поглощение на глинах. Приведены данные о поглощении органоглинами на основе различных типов ПАВ катионных форм тяжелых металлов. Несмотря на неполярный характер поверхности органоглин, некоторые из них могут эффективно поглощать катионы металлов.

Ключевые слова: микроэлементы, смектиты, поверхностно-активные вещества (ПАВ), катионные, анионные, амфотерные, неионогенные ПАВ.

DOI: 10.31857/S0002188125020126, **EDN:** VANKBA

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей областью экологических и природоохранных исследований в индустриальных условиях является разработка адсорбционных материалов для ремедиации химически загрязненных почв, грунтов и сточных вод. Сущность их действия сводится к временному или постоянному выведению загрязнителей из биогеохимического круговорота вследствие химических, физических, физико-химических и биологических процессов с их участием. При этом экологические свойства сред восстанавливаются до показателей, близких к исходным или установленных экологическими нормативами. Основная задача при этом состоит в поиске и создании ремедиантов с высокой емкостью поглощения, доступных и недорогих, придании (в зависимости от задач) универсального или селективного характера их взаимодействия с загрязнителями [1–3].

[§] Работа выполнена в рамках государственного задания Минпросвещения РФ по теме “Синтез и свойства органоглин для поглощения углеводородов нефти”.

Природные слоистые силикаты как материалы, обладающие рядом уникальных свойств, таких как микро- и нанопористая структура, наличие поверхностных активных центров различной природы, высокая катионаобменная емкость, давно и широко используют в качестве эффективных материалов для иммобилизации тяжелых металлов (ТМ) и радионуклидов в почвах и сточных водах. Однако разнообразие состава, структурных и текстурных характеристик природных глинистых минералов, гидрофильный характер поверхностей ограничивает их использование в практике охраны природы из-за низкой селективности и слабого взаимодействия с неполярными и слабополярными органическими веществами. Последнее ограничение особенно актуально в условиях реальных загрязнений, представляющих собой сложную смесь неорганических, органических и биологических поллютантов. Данная проблема может быть решена путем направленной модификации слоистых силикатов органическими поверхностно-активными веществами и получения органоглин с заданными свойствами [3].

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ СМЕКТИТА И ОРГАНОГЛИНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Бентонит, или бентонитовая глина, – горная порода, которая состоит главным образом из алюмосиликатных минералов подгруппы монтмориллонита группы смектита. Минералы группы смектита относят к филлосиликатам, имеющим трехслойное строение. В их кристаллической решетке присутствуют пакеты из 2-х элементарных тетраэдрических слоев, обращенных вершинами навстречу друг другу, между которыми находится октаэдрический слой. Пакеты не связаны жестко друг с другом, а разделены свободным пространством, в котором находятся гидратированные катионы и молекулы воды. Пакет монтмориллонита имеет слабый отрицательный электрический заряд, который нейтрализуется катионами, связывающими соседние пакеты друг с другом [4]. Поэтому филлосиликаты группы смектита могут обратимо поглощать воду в межслоевое пространство, сильно набухать и значительно увеличиваться в объеме.

Отличительной особенностью минералов группы смектита является высокая дисперсность. Разнообразные изоморфные замещения кремния на алюминий, алюминия на железо и магний влекут за собой появление отрицательных зарядов, которые уравновешиваются обменными катионами. Повышенная дисперсность и изоморфные замещения обуславливают высокую емкость катионного обмена этих минералов – 80–120 мг-экв/100 г. Внешняя удельная поверхность смектитовых глин достигает 40–70 м²/г, общая удельная поверхность – 450–850 м²/г [5, 6], пористость – ≈0.006–0.010 см³/г [7]. Емкость катионного обмена для смектитов из разных месторождений составляет 65–135 ммоль-экв/100 г [8]. Вследствие данных свойств трехслойные филлосиликаты с расширяющейся структурной ячейкой группы смектита являются основными минералами для синтеза органоглин [9, 10].

Бентонитовые глины широко применяют при очистке вод и почв от различных как неорганических, так и органических загрязняющих веществ [11]: ТМ [12, 13], радионуклидов [14, 15], органических загрязнителей, таких как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [16], ряд пестицидов [17] и др., большинство из которых заряжены положительно. Но несмотря на то что смектитовые минералы имеют анионную поверхность, значительный объем их мелких пор и большая площадь поверхности позволяют им адсорбировать некоторое количество анионных [18] и неионогенных загрязнителей [19].

Органоглины – это модифицированные путем интеркаляции, или прививки молекул органического вещества, глинистые минералы (филлосиликаты,

реже – ленточные минералы), сохраняющие структуру исходного минерала [20, 21]. При замене исходных межслоевых катионов на органические катионы образуется поверхность, включающая химически связанные органические фрагменты. При этом может сохраняться гидрофильный характер поверхности, но чаще формируется гидрофобная или амфи菲尔ная поверхность, что значительно расширяет спектр потенциальных сорбатов. В последние годы использованию органоглин для иммобилизации различных загрязнителей в почвах и грунтах, очистке природных и сточных вод уделяется большое внимание [21–23].

При взаимодействии глинистых минералов и органических соединений задействованы различные механизмы. Это чаще всего замещение обменных катионов и молекул воды в межслоевом пространстве смектитов полярными положительно заряженными частицами [26]. Межслойные катионы могут обмениваться на различные катионы органических соединений с образованием ковалентных связей между реакционноспособными поверхностными функциональными группами и органическими частицами [27]. В определении ориентации интеркалированных органических молекул с различной длиной алкильной цепи играют роль 2 вида взаимодействия – электростатическое взаимодействие для полярных групп молекул с короткими цепями, для молекул с более длинными цепочками – силы Ван-дер-Ваальса. Скорее всего силы Ван-дер-Ваальса проявляются и в первом случае, но в меньшей степени. Чем больше валентность межслоевых катионов, тем большее количество органических соединений удерживается, что обусловлено силой электростатического поля.

Нейтральные органические соединения могут образовывать с межслоевыми катионами комплексные соединения [28]. Интеркаляция нейтральных соединений не обязательно сопровождается перемещением катионов между силикатными слоями. Катионы могут оставаться в контакте с одним силикатным слоем, т.е. координационные позиции катионов могут частично занимать атомы кислорода силикатной поверхности [29]. Мягкость или жесткость обменных катионов, расположенных в межпакетном пространстве, определяет тип координационного связывания алифатических и ароматических аминов. Мягкие катионы, такие как Zn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ и Ag⁺ и другие, напрямую связывают амины, в то время как между аминами и жесткими катионами (ионами щелочных и щелочноземельных металлов) образуются водные мостики [30]. Кроме этого, между поверхностью минерала и органическим веществом возможно образование водородных связей, ион-дипольных взаимодействий, взаимодействий за счет сил Ван-дер-Ваальса и др.

Также возможна прививка органических соединений к имеющимся функциональным группам преадсорбированных органических веществ [31]. Прививка фрагментов, т.е. образование ковалентных связей между реакционноспособными поверхностными группами и органическими частицами, является важным механизмом гидрофобизации поверхности многих частиц глинистых минералов.

Ряд авторов считает, что даже после замещения межслоевых неорганических катионов часть поверхности минерала остается гидрофильной. Эту гидрофильную природу можно объяснить полярными силанольными группами, расположенными по краям слоистых силикатов [31]. Краевые силанольные группы можно изменить различными полимерными цепями. В работе [32] в качестве реагентов для химической модификации пластиноок синтетической лапонитовой глины использовали моно- и трифункциональные производные органоаллоксисилана, несущие концевую реакционноспособную метакрилоильную группу. В работе [33] недавно сообщили о получении УФ-активных глин, содержащих акрилатные и метакрилатные функциональные группы, из аналогичных силицирующих агентов. В работе [34] сообщили о прививке поликариламида на аттапульгит посредством радикальной полимеризации с переносом атома на поверхность для удаления ионов $Hg(II)$ и красителей.

По механизму катионного обмена органоглины обычно получают в растворах или методом твердофазного взаимодействия (сплавления) [28, 35]. Катионный обмен в среде растворителя – исторически первый способ получения органоглин, который используют уже 7 десятилетий [36]. Примеры приготовления органоглин таким способом при различных условиях процесса можно найти в работах [37–39]. В работе [40] интеркалировали гексадецилтриметиламмония бромид в кальциевый монтмориллонит. Гексадецилтриметиламмония бромид добавляли в 2%-ную суспензию минерала до тех пор, пока соотношение вещества : минерал не составило 0.8 ммоль/г. Смешанную суспензию предварительно обрабатывали ультразвуком для улучшения диспергирования. Смесь энергично перемешивали в течение 10 ч на водяной бане. Затем после отделения жидкой и твердой фаз центрифугированием и декантацией органоглину несколько раз промывали дистиллированной водой с последующим центрифугированием до полного исчезновения реакции на бромид в надосадочной жидкости. Кроме воды в качестве растворителя органических модификаторов могут быть использованы спирты: этанол [41], изопропанол [42] и другие органические растворители. Иногда в систему добавляют небольшие количества ацетона [43].

Органические молекулы могут быть также интеркалированы в высушенные глинистые минералы

путем твердофазной реакции без использования растворителей. Отсутствие растворителей в процессе приготовления является экологически безопасным и делает процесс более подходящим для промышленного использования. Первыми о получении органоглин путем твердофазного сплавления сообщили в работе [44]. В исследовании [45] использовали “сухой” метод, который заключался в реакции глины и соли четвертичного алкиламмония при 60°C. В работе [46] также использовали твердофазный способ интеркалирования солей анилина в монтмориллонит посредством механохимического процесса. Многие твердофазные реакции основаны на ион-дипольном взаимодействии. При этом взаимодействии органические молекулы с полярными группами присоединяются к межслоевым катионам. Также возможно присоединение отрицательно-заряженных частей органических молекул к катионам на поверхности минерала и вытеснение молекул воды, связанных с межслоевыми катионами [46]. Синтез органоглин методом твердофазного сплавления используется для получения нанокомпозитов, в которых глина выступает в качестве наполнителя полимерного матрикса. Подобные материалы не предъявляют требований к сохранению структуры минерала и зачастую, наоборот, требуют его эксфолирования.

ТИПЫ ПАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОГЛИН. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНОГЛИН НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАВ

Эффективными модификаторами для изменения характера поверхности органоглины являются ПАВ. ПАВ представляют собой амфи菲尔ные или амфипатические химические соединения, одна часть молекул которых имеет сродство к неполярной среде, а другая – к полярной. В водных растворах ПАВ их молекула обладает гидрофильной головной группой и гидрофобной цепью, или “хвостом” (рис. 1) [47].

Полярная (ионная) головная группа обычно активно взаимодействует с водной средой и сольватируется посредством диполь-дипольного или

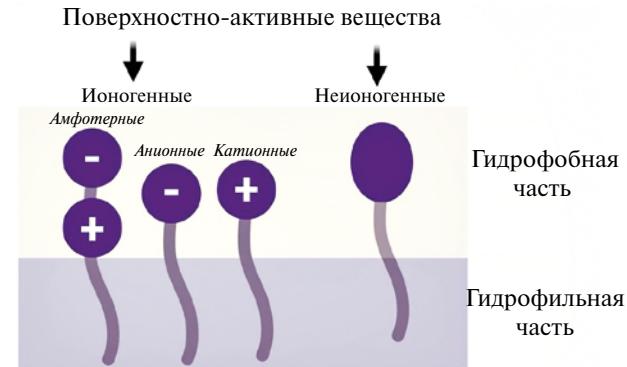


Рис. 1. Структура и классификация ПАВ [47].

ион-дипольного взаимодействия. Именно природа головной полярной группы лежит в основе наиболее распространенной классификации ПАВ, согласно которой выделяют катионные (**КПАВ**), анионные (**АПАВ**), амфотерные (цвиттерионные) (**ЦПАВ**) и неионные (**НПАВ**) сурфактанты [48]. Доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире, занимают наиболее дешевые и достаточно универсальные анионные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60% мирового производства; до 30% составляют неионогенные ПАВ, ≈10% – катионные и лишь доли процента – амфотерные ПАВ [49].

Поверхностно-активные вещества также можно классифицировать на основе сырья, использованного при их синтезе, на биологические ПАВ и обычные ПАВ [50], а также по поведению в окружающей среде – на химически разлагаемые, биоразлагаемые, трудноразлагаемые и неразлагаемые [51].

Катионные ПАВ. У катионных ПАВ в растворе головка молекулы заряжена положительно, что ведет к ее электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными поверхностями глин и обмену с неорганическими катионами. Это обуславливает широкое использование катионных ПАВ для синтеза классических органоглин, которые применяют для гидрофобизации отрицательно заряженных поверхностей филосиликатов с целью поглощения ими органических поллютантов. К ним относятся:

- алифатические и ароматические первичные, вторичные, третичные амины и их соли;
- четвертичные аммонийные соли (**ЧАС**), в том числе соли пиридиновых оснований;
- оксиды третичных аминов.

ЧАС и соли пиридиновых оснований растворимы как в кислой, так и в щелочной средах. Катионные сурфактанты являются хорошими эмульгаторами и обладают бактерицидными свойствами, в связи с чем их широко используют в качестве местных антисептиков и дезинфицирующих средств.

Галогениды четвертичного аммония с длинными алкильными цепями нашли широкое применение для модификации глинистых минералов из-за легкости, с которой соли могут обменивать неорганический компенсаторный обменный катион в межслоевом пространстве монтмориллонита [29].

При концентрации катионных ПАВ <1 емкости катионного обмена (**ЕКО**) органоглины, образованные с помощью четвертичных аммониевых солей (**ЧАС**) с короткой алкильной цепью с $n_c < 16$ (например, додецилтриметиламмоний), имеют базальное расстояние 1.4–1.6 нм, практически не зависящие от ЕКО. Для длинноцепочечных ЧАС с $n_c \geq 16$ (например, гексадецилтриметиламмония) базальное расстояние варьирует в зависимости от концентрации

соли. Для монтмориллонита с ЕКО 80–90 мэkv/100 г базальное расстояние органоглины постепенно увеличивается с увеличением нагрузки модификатором. Происходит ступенчатое увеличение базального рефлекса до 3.2–3.8 нм при концентрации ЧАС, равной 1.5 ЕКО, и до 3.5–4.0 нм при концентрации ПАВ 2.0 ЕКО [29]. Согласно [52], при интеркалировании ионов тетрадецилтриметиламмония в структуру монтмориллонита при исходной концентрации 50% от емкости катионного обмена катионы поглощаются минералом полностью, при 100% от ЕКО – от 75 до 83%.

Исходя из наличия положительного заряда, только катионные и цвиттер-ионные ПАВ обладают высоким химическим сродством к глинистым минералам. Их интеркаляция в слои филосиликатов осуществляется посредством катионного обмена, обеспечивающего стабильную и эффективную адсорбцию ПАВ. Прочность связи с глинистыми минералами у КПАВ значительно больше, чем у других видов ПАВ. При этом многократные промывки пресной водой дают лишь частичную десорбцию катионов [53].

В то же время интеркаляция катионных поверхностно-активных веществ снижает поглотительную способность органоглин по отношению к катионам, поскольку происходит конкуренция органических и неорганических катионов за сорбционные позиции и снижается отрицательный заряд поверхности глины [54]. В работе [55] показано, что органоглина на основе КПАВ проявляла гораздо меньшую способность адсорбировать $\text{Cu}(\text{II})$ по сравнению с необработанным монтмориллонитом. Гексадецилтриметиламмоний снижал адсорбцию свинца и ртути 2-мя эталонными монтмориллонитами, поскольку этот органический катион конкурирует с данными металлами за сорбционные места на поверхности глины и не имеет органических функциональных групп, способных взаимодействовать с ТМ [52]. Катионная амидная группа у бентонита, модифицированного смесью амфотерного и катионного ПАВ, ингибировала адсорбцию Cd^{2+} за счет электростатического отталкивания [56].

Анионные ПАВ. Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) при диссоциации в воде образуют отрицательно заряженный ион. Большинство анионных поверхностно-активных веществ представляют собой карбоксилат-, сульфат- и сульфонат-ионы. Наиболее часто используемыми анионными ПАВ являются алкилсульфаты, алкилэтоксилатсульфаты и мыла. Анионные ПАВ малотоксичны. Чаще в их состав входит насыщенная или ненасыщенная алифатическая цепочка состава $\text{C}_{12}\text{--C}_{18}$. Растворимость в воде ПАВ определяется наличием в нем двойных связей.

К числу основных АПАВ относятся [57]:

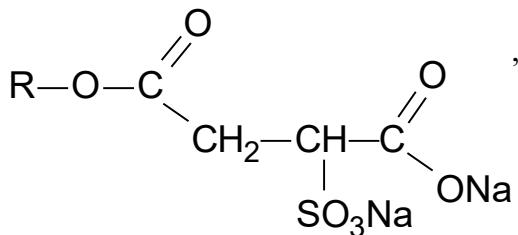
- мыла: RCOONa , RCOOK ;

– алкилсульфаты и алкилfosфаты: RSO_3Me , RPO_3Me_2 ;

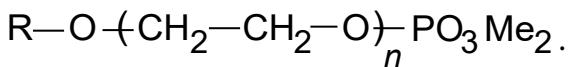
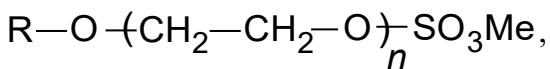
– алкиларилсульфонаты (чаще всего алкилбензолсульфонаты: $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$);

– алкилсульфонаты и алкилfosфонаты: RSO_3Me , RPO_3Me_2 ;

– алкилсульфосукцинаты:



– алкилэтоксисульфаты и алкилэтокифосфаты:



Поскольку доступные поверхностные участки глинистых минералов для связывания анионных поверхностно-активных веществ крайне ограничены, этот тип сурфактантов гораздо меньше рассматриваются для модификации набухающих глинистых минералов [58]. В работе [59] установлено, что анионогенные ПАВ адсорбировались минералами значительно хуже неионогенных ПАВ. Предполагают, что анионные поверхностно-активные вещества препятствуют адсорбции молекул воды на поверхности глинистых минералов и их попаданию в межпакетное пространство глин. После промывки пресной водой свойства глин восстанавливаются [53].

На примере органо-бентонитов, полученных путем модификации магнитного бентонита с амфотерным ПАВ и смесями амфотерного и катионного или анионного ПАВ, было показано, что содержание модификаторов в органоглинах увеличивалось в следующем порядке: амфотерно катионные модифицированные > амфотерно модифицированные > амфотерно анионные модифицированные. При этом емкость катионного обмена увеличивалась в ряду: исходный бентонит > амфотерно модифицированный бентонит > амфотерно анионные модифицированные > амфотерно катионные модифицированные [56]. Cd^{2+} адсорбировался на амфотерно анионном модифицированном бентоните за счет электростатического притяжения, индуцированного сульфогруппой [56].

Данные о влиянии АПАВ на поглощение глинистыми минералами катионов следовых элементов весьма противоречивы. В целом можно сделать вывод, что увеличение поглощения металлов органоглинами на основе АПАВ происходит только при определенных условиях. В работе [55] указано, что адсорбционная способность органоглины, полученной с участием АПАВ, по отношению к Cu(II) была сопоставима с адсорбционной способностью необработанного монтмориллонита. Некоторые авторы приводят данные, что анионогенные ПАВ, такие как додецилсульфат натрия, могут улучшать адсорбционную способность глин по отношению к ионам ТМ [43]. Авторы указывали, что извлечение ионов Sr(II) было значительно улучшено на органоглине, синтезированной с участием этого анионного ПАВ. Однако увеличение поглощения стронция органоглиной с 3.91 до 26.9 мг/г вызывало определенные сомнения [40].

Таким образом, анализ литературных источников позволяет сделать вывод о незначительном влиянии на адсорбцию следовых элементов включения в состав органоглин катионных и анионных ПАВ. Первые конкурируют с катионами металлов за сорбционные позиции на поверхности минералов, вторые – сами слабо поглощаются анионными поверхностями глин вследствие одинакового заряда.

Амфотерные ПАВ. Амфотерные поверхностно-активные вещества имеют в составе своей молекулы гидрофобную углеводородную цепь и гидрофильные как положительно, так и отрицательно заряженные центры, связанные друг с другом спейсерной группой. Фактически амфотерные ПАВ можно разделить на pH-чувствительные и pH-нечувствительные. Нечувствительные к величине pH ПАВ остаются в цвиттер-ионной форме независимо от величины pH раствора [60]. pH-чувствительные ПАВ демонстрируют катионное поведение ниже изоэлектрических точек и анионное поведение при более высоких pH. В районе изоэлектрической точки они принимают форму цвиттер-ионов. Свойства амфотерных ПАВ зависят от длины гидрофобной углеводородной цепи, числа метиленовых сегментов в спейсере, положительно и отрицательно заряженных групп и их взаимного расположения. В большинстве случаев катионная часть амфотерных ПАВ представляет собой четвертичную аммониевую, имидазолиевую, пиридиниевую или фосфониевую группу, а анионная часть – карбоксилатную, сульфонатную, сульфатную группу [61].

Наибольшее распространение получили алкиламинокарбоновые кислоты, бетаины (алкилбетаины, сульфобетаины, фосфатбетаины, амидобетаины, оксиэтилированные бетаины). Промышленное значение имеют производные аминокислот, амфолиты карбокситбетаинового и имидазолинового рядов.

К природным ЦПАВ относят некоторые фосфолипиды, например лецитины – сложные эфиры глицеридов высших жирных кислот, ортофосфорной кислоты и холина [57].

Если гидроксильная группа присутствует в метиленовом сегменте между 2-мя заряженными головными группами, то в основном образуются ПАВ типа гидроксипропилкарбоксибетаина или сульфобетаина. Амидная группа также может присутствовать на длинной гидрофобной цепи и образовывать амидосульфобетаин или амидокарбоксибетаин [62]. Фосфохолины представляют собой еще одну чрезвычайно важную группу амфотерных ПАВ, состоящую из положительно заряженной четвертичной аммониевой группы на внешней стороне и отрицательно заряженной фосфатной группы на внутренней стороне метиленового сегмента [63].

Также возможно получить амфотерные ПАВ, когда гидроксильная группа присоединена четвертичным аммонием. Гидроксильная группа обычно слабокислая, но вероятность ее депротонирования значительно больше, если она непосредственно присоединена к атому азота. Типичным примером этого вида ПАВ является оксид миристамина и оксид лаурилдиметиламина.

К амфотерным ПАВ относятся многие природные вещества, например аминокислоты и белки. Их синтетическими аналогами являются алкиламинокислоты, например цетиламиноуксусная кислота $C_{16}H_{33}NH-CH_2COOH$ и др.

Амфотерные ПАВ биологического происхождения получают из природных источников, например олеиновой кислоты [64], растительных масел [65], включая касторовое масло [66], соевое и оливковое масло [67], отходов кулинарного масла [68]. Амфотерные ПАВ биологического происхождения имеют более низкую критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), меньшую токсичность, лучшую биоразлагаемость, большую совместимость с окружающей средой. Экстремальные величины pH оказывают незначительное влияние на их действие. Они обладают широким спектром биологической активности, включая противовирусную, противомикробную и гемолитическую [69].

Амфотерные ПАВ благодаря своей специфической молекулярной структуре обладают некоторыми уникальными характеристиками, такими как высокая растворимость в воде, высокая поверхностная активность, широкий изоэлектрический диапазон, низкая критическая концентрация мицеллообразования, высокая стабильность пены, низкая токсичность, малое раздражающее действие, хорошая биоразлагаемость, биологическая активность. Из-за этих особых свойств амфотерные ПАВ нашли широкое применение в научных исследованиях и на производстве [60].

Порядок возрастания растворимости амфотерных поверхностно-активных веществ обычно соответствует ряду: сульфоимидазольные < карбоксимидазольные < сульфобетаины < фосфохолины < карбоксибетаины [70]. При комнатной температуре в водной среде карбоксибетаины и фосфохолиновые ПАВ, как правило, более растворимы, чем сульфобетаины. Возрастающая жесткость головных групп ПАВ и кристаллическая упаковка, обеспечиваемая имидазолиевым фрагментом, ведут к более низкой растворимости ПАВ по сравнению с карбоксибетаиновыми и сульфобетаиновыми ПАВ, имеющими катионную аммониевую группу. Растворимость амфотерного ПАВ снижается с увеличением длины углеводородной цепи из-за ее гидрофобного характера. Как правило, добавление соли (электролита) снижает межмолекулярные взаимодействия и улучшает растворимость ПАВ в водном растворе [71].

Образование в растворе мицелл ПАВ приводит к новым механизмам их взаимодействия как с глинистыми минералами, так и катионами микроэлементов в растворе. Поэтому способность образовывать мицеллы и концентрации, при которых они формируются (критические концентрации мицеллообразования, ККМ), являются также важными свойствами при изучении взаимодействия органоглин на основе смектитов и ПАВ разных типов со следовыми элементами. Цвиттер-ионная форма амфотерных ПАВ демонстрирует гораздо более низкую ККМ и гораздо большую поверхностную активность по сравнению с ионной формой из-за гораздо более слабого электростатического отталкивания между ионными головными группами [71].

Повышенная концентрация солей вызывала снижение ККМ и увеличение N_{agg} в результате высаливания гидрофобной углеводородной цепи амфотерного ПАВ [72]. Более того, преимущественная адсорбция анионов на поверхности мицелл еще больше снижает электростатическое отталкивание между головными группами и, таким образом, облегчает развитие более крупных мицелл [73]. Валентность добавленных ионов оказывает значительное влияние на величину ККМ.

Присутствие добавленной соли в растворе ПАВ экранирует ионную атмосферу и, следовательно, значительно уменьшает электростатическое отталкивание, способствуя мицеллообразованию. Катионы притягиваются амфотерными мицеллами очень слабо по сравнению с анионами. Для сурфактантов сульфобетаина, сульфоимидазола и карбоксимидазола притяжение катионов резко возрастает вследствие увеличения суммарной плотность заряда мицелл при взаимодействии с добавленными анионами ClO_4^- по сравнению с более гидрофильными анионами, такими как Cl^- . Этот эффект получил название эффекта хамелеона [74].

Сильногидратированные одновалентные катионы притягиваются к отрицательному центру ПАВ хуже, чем слабогидратированные двухвалентные катионы. Ряд притяжения катионов к сульфобетаину имеет вид: трехвалентные > двухвалентные > одновалентные [74]. Как правило, добавление солей, содержащих катионы более высокой валентности, может вытеснять ионы H_3O^+ с поверхности мицелл. В случае взаимодействия лантанидов с мицеллами амфотерного додецилфосфатолина (ДФХ) мицелообразование увеличивается к правой части ряда лантаноидов и является эндотермическим вследствие высвобождения молекул воды из гидратной оболочки ПАВ [75].

Цвиттер-ионные ПАВ могут интеркалироваться в межслоевое пространство бентонита, при этом на его расширение влияют длина алкильной цепи и уровень нагрузки ПАВ [76]. Было показано, что органоглины на основе ЦПАВ имеет более сложную структуру и более высокую температуру термического разложения по сравнению с органоглинами,ключающими катионные ПАВ.

В работе [77] предложен новый механизм интеркаляции монтмориллонитов цвиттер-ионным поверхностно-активным веществами (на примере 3-(N,N-диметилпальмитил-аммонио)пропансульфоната). Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) показали увеличение базального расстояния в органоглинах с 1.47 нм до 4.13 нм при увеличении нагрузки ЦПАВ от 0.2 до 4.0 катионообменной емкости. Согласно результатам анализа химического состава, количество ионов Ca^{2+} , выделяющихся в процессе приготовления органоглины, очень ограничено, а соотношения $\text{Ca} : \text{Si}$ и $\text{Ca} : \text{Al}$ в модифицированном монтмориллоните сравнимы с таковыми в исходном минерале. Эти результаты позволили предположить, что Ca^{2+} все еще остается в межслоевых пространствах органоглины, и не происходит заметной обменной реакции между цвиттер-ионным ПАВ и межслоевым Ca^{2+} . После ЦПАВ происходит смещение ряда колебаний, что может указывать на образование новой связи между Ca^{2+} и сульфонатной группой ЦПАВ.

Амфотерно-модифицированный бентонит продемонстрировал самую высокую адсорбционную способность к Cd^{2+} (233.19 ммоль/кг) по сравнению с исходным бентонитом и бентонитом, модифицированным смесями ПАВ. Согласно результатам ИК- и XPS исследований и сорбционных экспериментов, адсорбция Cd^{2+} на исходном бентоните и органобентонитах, скорее всего, связана с электростатическим взаимодействием, ионным обменом и поверхностным комплексообразованием. Адсорбция Cd^{2+} на органоглине, синтезированной с участием амфотерного ПАВ, также была связана с хелатированием [56].

Органоглина, синтезированная на основе лапонита и цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества кокамидопропилбетаина, обладала хорошей адсорбционной способностью в отношении Co^{2+} и Cs^+ по сравнению с исходным синтетическим минералом, который в значительных количествах адсорбировал Sr^{2+} [78]. Результаты показали, что механизм адсорбции катионов на органоглине может быть различным. Sr^{2+} адсорбируется как на лапоните, так и на органоглине посредством катионного обмена. На органоглине Co^{2+} , скорее всего, адсорбируется по механизму хелатирования с определенной химической группой поверхностно-активного вещества [79]. Механизм адсорбции Cs^+ на глине и органоглине малопонятен. Она, вероятно, осуществляется посредством физической адсорбции.

Количество ЦПАВ, использованное для модификации, имеет большое значение для доступности центров адсорбции, с одной стороны, и сохранения катионообменных свойств, с другой. Вероятно, что наименьшая нагрузка поверхностно активным веществом обеспечивает самые высокие адсорбционные способности по отношению к Co^{2+} и Cs^+ . Эта минимальная нагрузка, по-видимому, позволяет избежать рекомбинации молекул поверхностно-активного вещества, а также стерических препятствий в межслоевом пространстве. В испытанных тройных растворах, содержащих все 3 катиона (Co^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+}), наблюдали конкурентный характер поглощения между Cs^+ и Sr^{2+} [76].

В то же время органоглина, синтезированная с использованием цвиттерионного ПАВ, обладала соизмеримой с исходным монтмориллонитом адсорбционной способностью по отношению к Cu(II) . Адсорбция меди и фенола на органоглине не была конкурентной [55].

Таким образом, ряд амфотерных ПАВ могут быть использованы в качестве модификаторов смектитов для получения органоглин, эффективно поглащающих следовые элементы. Механизмы их взаимодействия с глинами разнообразны и выходят за рамки ионного обмена. На эффективность поглощения катионов металлов органоглинами влияет состав и структура органических модификаторов.

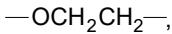
Неионные ПАВ. Неионогенные или неионные поверхностно-активные вещества обладают функциональными группами, которые проявляют лишь способность сольватироваться, или гидратироваться, но не диссоциируют в водных растворах. Молекулы НПАВ, подобно молекулам ионогенных ПАВ, состоят из обособленных гидрофобных (алкильных, алкиларильных и др.) радикалов и гидрофильных (обычно гидроксильных и этоксильных) атомных групп. НПАВ отличаются в основном химическим строением гидрофобной части молекул [47].

К неионогенным ПАВ относятся:

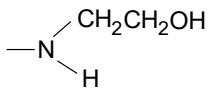
- оксиалкилированные первичные и вторичные жирные спирты;
- полиэтиленгликоловые эфиры алкилкарбоновых кислот;
- оксиалкилированные алкилфенолы;
- плороники;
- глицериды, глюкозиды, сахарины и т. п. [57].

Гидрофильными группами в неионогенных ПАВ могут быть:

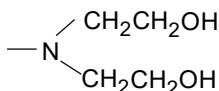
- этиленоксидная:



- этаноламинная:

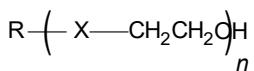


- диэтаноламинная:



и другие.

Гидрофобными являются углеводородные цепи (неразветвленные и разветвленные) с числом метиленовых групп от 10 до 20. Неионогенные ПАВ на основе оксида этилена имеют общую формулу:



где R — алкил, X — атом кислорода, азота, серы или фрагмент функциональной группы: карбоксильной $-\text{COO}-$, амидной $-\text{CONH}-$, фенольной $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ и др.

Подавляющее большинство НПАВ (до 80%) представляют собой полиоксиэтиленовые эфиры алифатических спиртов и кислот, алкилфенолов, аминов и других соединений, где полиоксиэтиленовая цепь выполняет роль гидрофильной части молекулы НПАВ.

Неионогенные ПАВ типа алкилполигликозидов, в отличие от традиционно используемых производных этиленоксида, получают из возобновляемого сырья [80]. Основные преимущества таких ПАВ: высокая скорость биоразложения, низкая токсичность для водоемов, отсутствие канцерогенности. Кроме того, алкилполигликозиды являются мягкими ПАВ и не оказывают нежелательного воздействия на кожу и слизистую оболочку [81]. Полярные группы в молекулах алкилполигликозидов представляют собой фрагменты углеводов (глюкозы, мальтозы и др.). Если в состав входят остатки глюкозы, ПАВ называются

алкилполиглюкозидами (АПГ). К неполярной части относится длинноцепочный углеводородный радикал.

Неионогенные поверхностно-активные вещества обладают разнообразным фазовым поведением и низкими величинами критической концентрации и критической температуры мицелообразования.

Структура самоорганизующихся агрегатов и жидкокристаллических фаз неионогенных сурфактантов широко изучена в зависимости от содержания воды и величины температуры, а также длины гидрофобных и гидрофильных цепей [82]. Уже при порядках концентраций μM – mM неионогенные ПАВ самоорганизуются в сферические мицеллы. По сравнению с другими классами, НПАВ обладают необычным свойством: гидратация головной группы уменьшается с повышением температуры [83], что приводит к непрерывному изменению спонтанной кривизны границы раздела между гидрофильной и гидрофобной областями.

Функции неионогенного ПАВ связаны с гидрофильным фрагментом молекулы, который чаще представлен этоксилированной частью. Чем больше содержание этиленоксида (ЭО), тем более водорастворимым является ПАВ. Общая последовательность фаз при повышении температуры или уменьшении длины цепи этиленоксида следующая: сферические мицеллы, мицеллярная кубическая фаза, удлиненные мицеллы, гексагональная фаза, ламеллярная фаза, непрерывная кубическая фаза, губчатая фаза и обращенная мицеллярная фаза [84]. Помимо обычных кубических, двумерных гексагональных и пластинчатых жидкокристаллических фаз, некоторые неионогенные ПАВ образуют необычные структуры, такие как ленточные и сетчатые фазы [85].

Между молекулами неионогенных ПАВ и глинистыми минералами теоретически вообще нет интеркалирующей силы. Поскольку доступные поверхностные участки глинистых минералов для связывания анионных или неионогенных ПАВ крайне ограничены, эти 2 типа поверхностно-активных веществ гораздо меньше рассматриваются для модификации набухающих глинистых минералов [58]. По сравнению с ионными поверхностно-активными веществами, глины, модифицированные неионными соединениями, отличаются гидрофобностью без изменения степени заряда [86].

Тем не менее, в работе [87] успешно использовали неионогенные ПАВ для получения органобентонитов. Полученные продукты обеспечивали более высокую адсорбционную способность и химическую устойчивость по сравнению с бентонитом, модифицированным катионными ПАВ.

В работе [59] было установлено, что неионогенные ПАВ адсорбировались в разной степени различными минеральными адсорбентами, при этом

анионогенное ПАВ адсорбировалось значительно хуже. Количество ПАВ, поглощенных адсорбентами, увеличивалось по мере увеличения доли (в %) содержания глинистых минералов в различных минеральных смесях.

Жирные кислоты и сложные эфиры сorbitола (например, Spans 80 и Tweens 80, химически известные как моноолеат сорбитана и его полиэтиоксилированная форма соответственно), а также этоксилаты алкилфенола (например, Triton X-100) могут быть использованы в качестве неионогенных ПАВ для модификации глин. Полагали, что эти ПАВ образуют комплексы в межпакетном пространстве глинистых минералов типа монтмориллонита за счет водородных связей и ион–дипольных взаимодействий [86, 88]. Гидрофобные компоненты данных органоглин склонны к биологическому разложению [89].

Гибридные материалы на основе глин и НПАВ, как оказалось, обладают весьма перспективными свойствами [90]. Т-октилфеноксиполиэтоксиглицерин (Тритон X-100, TX100) является одним из наиболее популярных неионогенных ПАВ с точки зрения модификации глин. Рентгеноструктурный анализ систем НПАВ бентонит показал, что неионогенные ПАВ вызывают незначительное расширение межслоевого пространства смектита. Это говорит о том, что модификация бентонита Тритоном X-100 происходит преимущественно на поверхности. Анализ удельной поверхности по БЭТ, ИК-Фурье-спектрам, СЭМ–изображениям и кривым ТГ/ДТА позволил выяснить структурные изменения в бентоните вследствие адсорбции ПАВ и доказать эффективность процесса модификации. В ИК-Фурье-спектрах обнаружены полосы поглощения, указывающие на присутствие ПАВ, адсорбированных глинистыми минералами. Наличие полос ОН-колебаний в образцах с адсорбированным TX100 позволяет предположить взаимодействие молекул ПАВ с силикатом через функциональные группы сурфактанта и воды, координированные с обменными катионами глинистых минералов ионно-дипольной или водородной связью. Анализ кривых ТГ/ДТА показал, что интеркаляция ПАВ повышает структурную и термическую стабильность органобентонитов. Согласно расчетам по изотермам адсорбции–десорбции азота, интеркаляция НПАВ приводит к уменьшению удельной поверхности и общего объема пор бентонита. СЭМ-изображения подтвердили, что модификация бентонита неионогенными ПАВ происходит преимущественно на поверхности [90].

В работе [53] считали, что неионогенные ПАВ препятствуют адсорбции молекул воды на поверхности глинистых минералов и их попаданию в межпакетное пространство глин. После промывки пресной водой свойства глин восстанавливаются.

Одно из ранних исследований влияния разных типов ПАВ на поглощение глинами ТМ [91] показало, что для того, чтобы можно было наблюдать измеримые эффекты, должны присутствовать относительно высокие концентрации НПАВ. При этом неионогенные сурфактанты могут как способствовать, так и препятствовать поглощению ионов меди.

На процесс поглощения оказывает влияние величина pH и поглащаемый катион. Отмечено, что неионогенные ПАВ адсорбируются на глинистых поверхностях за счет сочетания полярного притяжения, сил Ван-дер-Ваальса и слабых связей C–H...O (глинистых связей) [92]. Это может привести к смещению молекул воды и образованию органических слоев в межслоевых пространствах. Такие взаимодействия будут иметь тенденцию к блокированию обменных центров на частицах монтмориллонита и приводить к уменьшению поглощения металла. Наиболее выраженный эффект адсорбции был обнаружен при использовании этоксилата октадециламина – продукта, в котором противоположные гидрофильные и липофильные группы в молекуле находятся примерно в равновесии и который растворяется в воде с образованием сильноосновного раствора (pH 8–10 ед.).

Таким образом, органоглины, синтезированные с неионогенными ПАВ, являются примером органико-минеральных комплексов, в основе синтеза которых лежит не ионный обмен, а иные механизмы. При этом поглощение ими катионов следовых элементов может быть весьма эффективным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблему ограничения использования глинистых минералов в качестве ремедиантов окружающей среды из-за их низкой селективности и слабого взаимодействия с неполярными и слабополярными органическими веществами можно решить путем целенаправленной модификации слоистых силикатов органическими ПАВ и получения органоглин с заданными свойствами. Интеркаляция глинистых минералов катионными ПАВ снижает адсорбционную способность органоглин по отношению к катионам тяжелых металлов вследствие конкуренции органических и неорганических катионов за сорбционные позиции и нейтрализации отрицательного поверхностного заряда.

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод, что анионные ПАВ, которые сами по себе слабо адсорбируются отрицательно заряженными поверхностями минералов, оказывают незначительное влияние на адсорбцию микроэлементов глинами. Ряд амфотерных ПАВ можно использовать

в качестве модификаторов смектитов для получения органоглин, эффективно адсорбирующих микроэлементы. Механизмы их взаимодействия с глинами разнообразны и выходят за рамки ионного обмена. Органоглины, синтезированные с неионогенными ПАВ, являются примером органо-минеральных комплексов, синтез которых основан не на ионном обмене, а на других механизмах. В то же время адсорбция ими катионов микроэлементов может быть весьма эффективной. На эффективность адсорбции катионов металлов органоглинами с участием амфотерных и неионогенных ПАВ влияет не столько тип ПАВ, сколько состав и строение молекул органических модификаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasilyeva G., Mikhedova E., Zinnatshina L., Strijakova E., Akhmetov L., Sushkova S., Ortega-Calvo J.J. Use of natural sorbents for accelerated bioremediation of grey forest soil contaminated with crude oil // Sci. Total Environ. 2022. V. 850. 157952.
2. Kulikova N.A., Perminova I.V. Interactions between humic substances and microorganisms and their implications for nature-like bioremediation technologies // Molecules. 2021. V. 26. № 9. P. 2706.
3. Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М., Минкина Т.М., Переломова И.В., Бауэр Т.В., Пинский Д.Л. Органоглины – новый класс перспективных сорбентов для рemedиации химически загрязненных объектов окружающей среды // Агрохимия. 2021. № 8. С. 82–96.
4. Uddin M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade // Chem. Engin. J. 2017. V. 308. P. 438–462.
5. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород / Под ред. Сергеева Е.М. М.: Недра, 1989. 211 с.
6. Покидько Б.В., Буканова Е.Ф., Туторский И.А., Ильина М.Б. Влияние ионов кальция на адсорбцию ионных и неионных ПАВ на бентоните // Вестн. МИТХТ. 2009. № 4(1). С. 77–83.
7. Fetter G., Bosch P. Microwave effect on clay pillar-ing // Pillared clays and related catalysts / Eds. Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. N.Y., Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010. P. 1–21.
8. Ammann L., Bergaya F., Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited // Clay Minerals. 2005. V. 40. P. 441–453.
9. Theng B.K.G. Polymer-clay nanocomposites // Developments in clay science. V. 4 / Ed. Theng B.K.G. Elsevier, 2012. P. 201–241.
10. Ray S.S. Introduction to environmentally friendly polymer nanocomposites // Environmentally friendly polymer nanocomposites, types, processing and properties. 1st ed. Woodhead Publishing, 2013. P. 3–24.
11. Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Уч. пособ. Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
12. Hussain S.T., Ali S.A.K. Removal of heavy metal by ion exchange using bentonite clay // J. Ecol. Engin. 2020. V. 22. № 1. P. 104–111.
13. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Treatment of water contaminated with Pb(II) and Cd(II) by adsorption on kaolinite, montmorillonite and their acid-activated forms // Ind. J. Chem. Technol. 2009. V. 16. № 6. P. 457–470.
14. Liu H., Fu T., Sarwar M.T., Yang H. Recent progress in radionuclides adsorption by bentonite-based materials as ideal adsorbents and buffer/backfill materials // Appl. Clay Sci. 2023. V. 232. P. 106796.
15. Singh B.K., Um W. Application of clay materials for sorption of radionuclides from waste solutions // Minerals. 2023. V. 13. № 2. P. 239.
16. Satouh S., Martín J., Orta M.d.M., Medina-Carrasco S., Messikh N., Bougdah N., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural, synthetic and modified clays // Environments. 2021. V. 8. № 11. P. 124.
17. Masini J.C., Abate G. Guidelines to study the adsorption of pesticides onto clay minerals aiming at a straight for evaluation of their removal performance // Minerals. 2021. V. 11. № 11. P. 1282.
18. Borchardt G. Smectites // Minerals in soil environments, / Eds. Dixon J.B., Weed S.B. 2nd ed. SSSA Book Series; Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 1989. P. 675–727.
19. Dehmani Y., Ed-Dra A., Zennouhi O., Bouymajane A., Rhazi Filali F., Nassiri L., Abouarnadasse S. Chemical characterization and adsorption of oil mill wastewater on Moroccan clay in order to be used in the agricultural field // Heliyon. 2020. V. 6. № 1. E03164.
20. Guégan R. Organoclay applications and limits in the environment // Comptes Rendus Chimie. 2018. V. 22. № 2–3. P. 132–141.
21. Mukhopadhyay R., Bhaduri D., Sarkar B., Rusmin R., Hou D., Khanam R., Sarkar S., Biswas J.K., Vithanage M., Bharnagar A., Ok Y.S. Clay-polymer nano-composites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment // J. Hazard. Mater. 2020. V. 383. P. 121125.
22. Sarkar B., Rusmin R., Ugochukwu U.C., Mukhopadhyay R., Manjaiah K.M. Modified clay minerals for environmental applications // Modified clay and zeolite nano composite materials: environmental and pharmaceutical applications / Eds. Mercurio M., Sarkar B., Langella A. Elsevier, 2019. P. 113–127.
23. Lagaly G., Ogawa M., Dékány I. Clay mineral-organic interactions // Handbook of clay science. Developments in clay science. Eds. Bergaya F., Lagaly G. Elsevier, V. 5. 2013. P. 435–505.

24. *Brixie J.M., Boyd S.A.* Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol // *J. Environ. Qual.* 1994. V. 23. № 6. P. 1283–1290.
25. *Zhu R., Chen Q., Zhou Q., Xi Y., Zhu J., He H.* Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 123. P. 239–258.
26. *Bergaya F., Lagaly G.* General introduction: clays, clay minerals, and clay science // *Develop. Clay Sci.* 2006. V. 1. P. 1–18.
27. *Moazed H., Viraraghavan T.* Removal of oil from water by bentonite organoclay // *Practic. Period. Hazard. Toxic. Radioact. Waste Manag.* 2005. V. 9. № 2. P. 130–134.
28. *de Paiva L.B., Morales A.R., Valenzuela Díaz F.R.* Organoclays: Properties, preparation and applications // *Appl. Clay Sci.* 2008. V. 42. № 1–2. P. 8–24.
29. *He H., Ma L., Zhu J., Frost R.L., Theng B.K., Bergaya F.* Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 100. P. 22–28.
30. *Lagaly G.* Interaction of alkylamines with different types of layered compounds // *Solid State Ionics.* 1986. V. 22. № 1. P. 43–51.
31. *Mansoor Y., Atghia S.V., Zamanloo M.R., Imanzadeh Gh., Sirousazar M.* Polymer–clay nanocomposites: Free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite // *Eur. Polymer J.* 2010. V. 46. P. 1844–1853.
32. *Herrera N.N., Letoffe J.M., Putaux J.L., David L., Lami E.B.* Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 5. P. 1564–1571.
33. *Dean K.M., Bateman S.A., Simons R.* A comparative study of UV active silane-grafted and ion-exchanged organo-clay for application in photocurable urethane acrylate nano- and micro-composites // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 2231–2240.
34. *Liu P., Guo J.* Polyacrylamide grafted attapulgite (PAM-ATP) via surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) for removal of Hg(II) ion and dyes // *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Aspects.* 2006. V. 282–283. P. 498–503.
35. *Gurses A.* Introduction to polymer-clay nanocomposites. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. 360 p.
36. *Barrer R.M., MacLeod D.M.* Intercalation and sorption by montmorillonite // *Transact. Faraday Soc.* 1954. V. 50. P. 980–989.
37. *Xi Y., Ding Z., He H., Frost R.L.* Structure of organoclays – an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 277. P. 116–120.
38. *Hongping H., Ray F., Jianxi Z.* Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite // *Spectrochim. Acta. P. A.* 2004. V. 60. P. 2853–2859.
39. *Zhu J., He H., Zhu L., Wen X., Deng F.* Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 286. № 1. P. 239–244.
40. *Wu P., Dai Y., Long H., Zhu N., Li P., Wu J., Dang Z.* Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies // *Chem. Engin. J.* 2012. V. 191. P. 288–296.
41. *Borja M., Dutta P.* Fatty acids in layered metal hydroxides: membrane-like structure and dynamics // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 5434–5444.
42. *Fröscher A., Hasse H.* Adsorption of oleic acid dissolved in isopropanol–water mixtures on hydrotalcite // *Adsorp. Sci. Technol.* 2018. V. 36. № 3–4. P. 919–926.
43. *Lin S.H., Juang R.S.* Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite // *J. Hazard. Mater.* 2002. V. 92. № 3. P. 315–326.
44. *Ogawa M., Handa T., Kuroda K., Kato C.* Formation of organo-ammonium montmorillonites by solid–solid reactions // *Chem. Lett.* 1990. V. 19. № 1. P. 71–74.
45. *Breakwell K.I., Homer J., Lawrence M.A.M., McWhinnie W.R.* Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities // *Polyedron.* 1995. V. 14. № 17–18. P. 2511–2518.
46. *Yoshimoto S., Osashi F., Kameyama T.* X-ray diffraction studies of intercalation compounds prepared from aniline salts and montmorillonite by mechanical processing // *Sol. Sta. Comm.* 2005. V. 136. № 5. P. 251–256.
47. *Dave N., Tejas J.* A concise review on surfactants and its significance // *Inter. J. Appl. Chem.* 2017. V. 13. № 3. P. 663–672.
48. *Olkowska E., Polkowska Z., Namiesnik J.* Analytical of surfactants in the environment: Problems and challenges // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 5667–5700.
49. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. 4-е изд., испр. и доп. СПб.: Лань, 2010. 416 с.
50. *Mondal M.H., Malik S., Roy A., Saha R., Saha B.* Modernization of surfactant chemistry in the age of gemini and bio-surfactants: a review // *RSC Advances.* 2015. V. 5. P. 92707–92718.
51. *Myers D.* Surfactant science and technology. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 393 p.
52. *Cruz-Guzmán M., Celis R., Hermosín M.C., Koskinen W.C., Nater E.A., Cornejo J.* Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 2006. V. 70. № 1. P. 215–221.

53. Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. 2-е изд. М.: Недра, 1984. 229 с.
54. Sanchez-Martin M.J., Rodriguez-Cruz M.S., Andrade M.S., Sanchez-Camazano M. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity // *Appl. Clay Sci.* 2006. V. 31. № 3–4. P. 216–228.
55. Ma L., Chen Q., Zhu J., Xi Y., He H., Zhu R., Tao Q., Ayoko G.A. Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 283. P. 880–888.
56. Ren S., Meng Z., Sun X., Lu H., Zhang M., Lahori A.H., Bu S. Comparison of Cd²⁺ adsorption onto amphoteric, amphoteric-cationic and amphoteric-anionic modified magnetic bentonites // *Chemosphere*. 2019. 124840.
57. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. 116 с.
58. Fu M., Zhang Z.P., Wu L.M., Zhuang G.Z., Zhang S., Yuan J.Y., Liao L.B. Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 132–133. P. 694–701.
59. Amirkanshoja T., Junin R., Kamal Idris A., Rahmani O. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals // *J. Petrol. Sci. Engin.* 2013. V. 101. P. 21–27.
60. Sarkar R., Pal A., Rakshit A., Saha B. Properties and applications of amphoteric surfactant: A concise review // *J. Surfact. Detergent*. 2021. V. 24. № 5. P. 709–730.
61. Ward R.S., Davies J., Hodges G., Roberts D.W. Synthesis of quaternary alkylammonium sulfobetaines // *Synthesis*. 2002. V. 16. P. 2431–2439.
62. Parris N., Pierce C., Linfield W.M. Soap based detergent formulation: XXIV. sulfobetaine derivatives of fatty amides // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1977. V. 54. № 7. P. 294–296.
63. Pambou E., Crewe J., Yaseen M., Padia F.N., Rogers S., Wang D., Xu H., Lu J.R. Structural features of micelles of zwitterionic dodecyl-phosphocholine (C12PC) surfactants studied by small-angle neutron scattering // *Langmuir*. 2015. V. 31. № 36. P. 9781–9789.
64. Zhang Q.Q., Cai B.X., Gang H.Z., Yang S.Z., Mu B.Z. A family of novel bio-based zwitterionic surfactants derived from oleic acid // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 38393–38396.
65. Gang H.Z., Zhang Q.Q., Wang W., Cai B.X., Liu J., Yang S., Mu B. Synthesis and interfacial properties of bio-based zwitterionic surfactants derived from different fatty acids in non-edible vegetable oils // *J. Renew. Mater.* 2020. V. 8. № 4. P. 417–429.
66. Zhang Q.Q., Cai B.X., Gang H.Z., Yang S.Z., Mu B.Z. Novel zwitterionic surfactant derived from castor oil and its performance evaluation for oil recovery // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects*. 2015. V. 483. P. 87–95.
67. Xu Y., Zhang X., Zhou X., Liu H., Xu B. Synergistic interactions between zwitterionic surfactants derived from olive oil and an anionic surfactant // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2018. V. 40. № 9. P. 1308–1316.
68. Zhang Q.Q., Cai B.X., Gang H.Z., Liu J.F., Yang S.Z., Mu B.Z. The Rebirth of waste cooking oil to novel bio-based surfactants // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 9971.
69. De S., Malik S., Ghosh A., Saha R., Saha B. A review on natural surfactants // *RSC Adv.* 2015. V. 81. P. 65757–65767.
70. Gerola A.P., Costa P.F.A., Nome F., Quina F. Micellization and adsorption of zwitterionic surfactants at the air/water interface // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 32. P. 48–56.
71. Wang X., Liu J., Yu L., Jiao J., Wang R., Sun L. Surface adsorption and micelle formation of imidazolium-based zwitterionic surface active ionic liquids in aqueous solution // *J. Colloid. Interface Sci.* 2013. V. 391. P. 103–110.
72. Ren Z.H. Mechanism of the salt effect on micellization of an aminosulfonate amphoteric surfactant // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 40. P. 9683–9688.
73. Ren X.Z., Li G.Z., Wang H.L., Xu X.H. Study of betaine solutions by fluorescent probes of pyrene and pyrene-3-carboxaldehyde // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 1995. V. 100. P. 165–172.
74. Drinkel E., Souza F.D., Fiedler H.D., Nome F. The chameleon effect in zwitterionic micelles: binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilizing agents // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 2013. V. 18. № 1. P. 26–34.
75. Sofroniou C., Chazapi I., Leontidis E. Binding of lanthanide salts to zwitterionic phospholipid micelles // *J. Colloid. Interface Sci.* 2019. V. 557. P. 568–579.
76. Zhu J., Qing Y., Wang T., Zhu R., Wei J., Tao Q., Yuan P., He H. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites // *J. Colloid. Interface Sci.* 2011. V. 360. № 2. P. 386–392.
77. Zhu J., Zhang P., Qing Y., Wen K., Su X., Ma L., Wei J., Liu H., He H., Xi Y. Novel intercalation mechanism of zwitterionic surfactant modified montmorillonites // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 141. P. 265–271.
78. Thiebault T., Brendle J., Auge G., Limousy L. Zwitterionic-surfactant modified LAPONITE®'s for removal of ions (Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺) from aqueous solution as a sustainable recovery method for radionuclides from

- aqueous wastes // *Green Chem.* 2019. V. 21. № 18. P. 5118–5127.
79. Woodward G.L., Peacock C.L., Otero-Fariña A., Thompson O.R., Brown A.P., Burke I.T. A universal uptake mechanism for cobalt(II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2018. V. 238. P. 270–291.
80. Ware A.M., Waghmare J.T., Momin S.A. Alkylpolyglycoside: carbo-hydrate based surfactant // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2007. V. 28. P. 437–444.
81. Дремук А.П. Коллоидно-химические свойства двойных и тройных смесей ПАВ различной природы: Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ, 2018. 151 с.
82. Chernik G.G. Phase studies of surfactant-water systems // *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* 1999. V. 4. № 6. P. 381–390.
83. Lindman B., Carlsson A., Karlström G., Malmsten M. Nonionic polymers and surfactants—some anomalies in temperature dependence and in interactions with ionic surfactants // *Adv. Colloid. Interface Sci.* 1990. V. 32. № 2–3. P. 183–203.
84. Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. Surfactants and polymers in aqueous solution. N.Y.: Wiley, 2002. 562 p.
85. Ferreira T.M., Bernin D., Topgaard D. NMR studies of nonionic surfactants // *Ann. Rep. NMR Spectroscop.* 2013. V. 79. P. 73–127.
86. Guégan R. Intercalation of a nonionic surfactant ($C_{10}E_3$) bilayer into a Na–montmorillonite clay // *Langmuir.* 2010. V. 26. P. 19175–19180.
87. Shen Y.H. Preparations of organobentonite using non-ionic surfactants // *Chemosphere.* 2001. V. 44. № 5. P. 989–995.
88. Parfitt R.L., Greenland D.J. The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals // *Clay Minerals.* 1970. V. 8. № 3. P. 305–315.
89. Calabrese I., Gelardi G., Merli M., Rytwo G., Sciascia L., Liveri M.L.T. New tailor-made bio-organoclays for the remediation of olive mill waste water // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Engin.* 2013. V. 47. P. 012040.
90. Andrunik M., Bajda T. Modification of bentonite with cationic and nonionic surfactants: structural and textual features // *Materials.* 2019. V. 12. P. 3772.
91. Beveridge A., Pickering W.F. The influence of surfactants on the adsorption of heavy metal ions by clays // *Water Res.* 1983. V. 17. № 2. P. 215–225.
92. Law J.P., Kunze G.W. Reactions of surfactants with montmorillonite: adsorption mechanisms // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1966. V. 30. № 3. P. 321–327.

Adsorption of Heavy Metals by Organoclays Based on Bentonite and Surfactants of Different Types

L. V. Perelomov^{a, #}, M. M. Herzen^a, M. V. Burachevskaya^a,
I. V. Perelomova^b, Yu. M. Atroshchenko^a

^aTula State Lev Tolstoy Pedagogical University,
prosp. Lenina 125, Tula 300026, Russia

^bTula State University,
prosp. Lenina 92, Tula 300026, Russia
[#]E-mail: perelomov@rambler.ru

Organoglycines are clay minerals modified by intercalation, or grafting, of organic molecules, which have a generally hydrophobic surface character and can be used to absorb and fix organic and inorganic pollutants. The review examines the main mechanisms of interaction of organic modifiers with clay minerals with an expanding structural cell and the most common methods of organoglycan synthesis. The properties of various types of surfactants (cationic, anionic, amphoteric and nonionic) affecting their absorption on clays are described. Data on the absorption of cationic forms of heavy metals by organoglycans based on various types of surfactants are presented. Despite the nonpolar nature of the surface of organoglycans, some of them can effectively absorb metal cations.

Keywords: trace elements, smectites, surfactants, cationic, anionic, amphoteric, nonionic surfactants.