

Ljubica Vasiljević<sup>1\*</sup>, Branko Škundrić<sup>2</sup>,  
Miladin Gligorić<sup>1</sup>, Časlav Lačnjevac<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, Republika Srpska, <sup>2</sup>Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Banja Luka, Republika Srpska, <sup>3</sup>Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Republika Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 620.192.4:549.67

doi: 10.5937/ZasMat1604533V



Zastita Materijala 57 (4)  
533 - 538 (2016)

## Zavisnost apsorpcije lutensola, kristaličnosti i specifične površine od temperature kristalizacije zeolita

### IZVOD

U cilju određivanja zavisnosti apsorpcije lutensola, kristaličnosti i specifične površine na zeolitu sintetisanom pri različitim temperaturama kristalizacije, praćena je promjena kristaličnosti (XRD), apsorpcija lutensola (LUT), srednji prečnik čestica ( $D_s$ , 50%), specifična površina, a urađena je i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sintetisanih uzoraka zeolita. Sinteza uzoraka se odvijala na temperaturi kristalizacije 70, 75, 80, 85 i 90°C, dok su sirovine (Na-aluminat i Na-silikat) bile na temperaturi 90°C na početku sinteze. Srednji prečnik čestica kretao se zavisno od temperature kristalizacije u skladu sa principima autokatalitičke nukleacije i „efekta pamćenja“ gela. Povećanje kristaličnosti u sintezama sa manjom apsorpcijom lutensola uočeno je u analiziranim sistemima sa temperaturom kristalizacije od 75°C. Na temperaturi kristalizacije od 90°C kristaličnost znatno pada i iznosi 37,87%, dok apsorpcija raste na račun povećanja udjela drugih nezeolitnih vrsta. Ovo potvrđuje i SEM analiza. Specifična površina se smanjuje sa povećanjem udjela kristalne faze zeolita A, od 11,30 do 2,14 m<sup>2</sup>/g zeolita.

**Ključne reči:** apsorpcija lutensola, kristaličnost, temperatura kristalizacije, zeolit.

### 1. UVOD

Zeoliti su mikroporozni materijali sa šupljinama manjim od 2 nm. Osnovne strukturne jedinice čine tetraedri silicijuma [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> i aluminijuma [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, međusobno povezani preko kiseoničnih mostova. Na taj način grade različite četvoročlane i šestočlane prstenove tzv. sekundarne strukturne jedinice. One su međusobno povezane pri čemu dijele jedan ili više uglova formirajući prsten preko kiseonikovih atoma. Daljim udruživanjem, povezivanjem preko četvoročlanih ili šestočlanih prstenova, grade kompleksnije trodimenzionalne porozne strukture sa porama molekulskih dimenzija, koje se nazivaju zeolitske mreže [1, 2].

To su mikroporozni materijali koji se zahvaljujući svojim strukturnim i sorpcionim karakteristikama široko koriste u adsorpcionim i separacionim procesima ali i kao heterogeni katalizatori. Apсорpcija ulja je jedan od značajnih kriterijuma za karakterizaciju zeolita kao adsorbenasa koji pripadaju velikoj klasi alumosilikata kristalne strukture [3-5].

Sintetički zeoliti se obično dobijaju u natrijumovom, ali se mogu dobiti i u drugim katjonskim oblicima. Tako npr., zeolit tipa LTA (zeolit A) Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>24</sub>O<sub>48</sub> • 27 H<sub>2</sub>O, ako je u natrijumovom obliku, ima oznaku NaA (4A zeolit), u kalcijumovom obliku CaA (5A zeolit) ili kalijumovom obliku KA (3A zeolit).

Iako je proces kristalizacije, uopšte, prilično jednostavan, proces kristalizacije zeolita obuhvata niz složenih i međusobno povezanih fizičko-hemijskih procesa koji zavise od različitih faktora kao što su: temperatura, pH, priroda reaktanata, izvor silikata i aluminata, vrijeme reakcije, koncentracija itd. Vrsta i osobine krajnjeg proizvoda kristalizacije (zeolita) zavise od uslova kristalizacije koji se primjenjuju [6 - 10].

Temperatura ima direktan uticaj na reakcije polimerizacije reaktivnih silikata, aluminata i alumosilikatnih vrsta. Temperatura utiče na nekoliko faktora u sintezi zeolita: promjenu dobijene faze, kao i indukcion period prije početka kristalizacije. Ovaj indukcion period se smanjuje sa povećanjem temperature [11 - 12].

U cilju određivanja korelacije između kristaličnosti i apsorpcije ulja na osobine čestica zeolita A, hidrotermalnim („hydro-gel“) postupkom su sintetisani uzorci, od sirovina na temperaturi 90°C, koji su

\*Autor za korespondenciju: Ljubica Vasiljević

E-mail: ljubicav09@gmail.com

Rad primljen: 27. 04. 2016.

Rad prihvaćen: 17. 06. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

kristalisali na temperaturama 70, 75, 80 85 i 90°C respektivno. Sintetisanim uzorcima je praćena promjena udjela kristalne faze (XRD), apsorpcije lutensola (LUT), veličine čestica ( $D_{s50\%}$ ), specifična površina i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) [13-14].

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za proces sintetisanja zeolita korišćen je aluminiatni rastvor, koji je pripreman u laboratorijskim uslovima rastvaranjem hidrata  $Al(OH)_3$  sa 50% NaOH, u kojem se koncentracija  $Al_2O_3$  kretala u granicama između 100 i 120g/l a koncentracija  $Na_2O$  između 137 i 169g/l.

Silicijum, potreban za sinteze zeolita, je uziman iz natrijum-silikata (vodenog stakla), dobivenog u procesu proizvodnje u fabrici glinice „Birač“. Koncentracija  $SiO_2$  u ovom staklu se kretala u granicama između 375 i 385g/l, dok se koncentracija  $Na_2O$  u staklu kretala između 160 i 170g/l.

Pored ovih sirovina za sintezu je korištena i destilovana voda.

Iz ovih sirovina u laboratorijskim uslovima, sintetisano je više uzoraka zeolita, hidrogel metodom, pri čemu je temperatura sirovina bila 90°C, a temperatura kristalizacije 70, 75, 80, 85 i 90°C. Proces sinteze je vođen tako da budu zadovoljeni sledeći moljski odnosi:  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.88$ ;  $Na_2O/Al_2O_3 = 4.2$ ;  $H_2O/Al_2O_3 = 90$ ;  $H_2O/Na_2O = 25$ .

Specifična površina ( $S_p$ ) određivana je niskotemperaturnom adsorpcijom azota (BET metodom) na temperaturi degazacije 400°C u trajanju od 4 sata, na aparatu Micromeritics „FLOWSORB II 2300“.

Veličina čestica kao i njihov srednji prečnik ( $D_{s50\%}$ ) određivani su na laserskom aparatu za veličinu čestica BA INSTRUMENTS, „MicroSaizer-201S“, u opsegu mjerenja 0-50 $\mu m$  i 30 sekundi soniranja pri jaćini ultrazvuka od 50W.

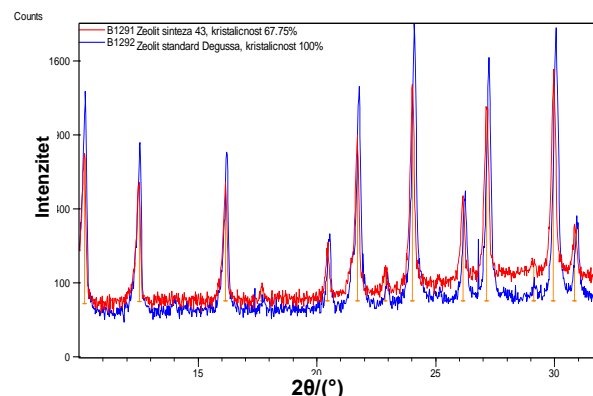
Stepen kristaličnosti (XRD) određen je na difraktometru PHILIPS PW 1710 uz upotrebu Cu

antikatoda (40V, 50 mA,  $K_{\alpha} = 0,15405 \mu m$ ). Snimanje je vršeno u području  $2\theta$  od 5 do 40°, a rezultati su obrađeni korišćenjem softvera za automatsku difrakciju praha (PC-APD) i ICDD/JCPDS PDF-2 baze podataka.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) urađena je na aparatu JEOL JSM 6460LV, a za pripremu uzoraka korišćen je uređaj BAL-TEC, SCD 005 Sputer Coaltar.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Temperatura kristalizacije za zadani moljski odnos reagujućih komponenata kretala se od 70 do 90°C, sa povećanjem za 5°C u svakoj narednoj sintezi sukcesivno (tabela1). Na višim temperaturama kristalizacije (80, 85 i 90°C), sintetizovani uzorci zeolita su imali više vrijednosti apsorpcije lutensola, jer se za vrijeme nukleacije na visokoj temperaturi kristalizacije stvara više nukleusa koji nastavljaju proces kristalizacije, što za posledicu ima povećanu poroznost tako formiranih čestica.



Slika 1 - Rendgenogram zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije 70°C

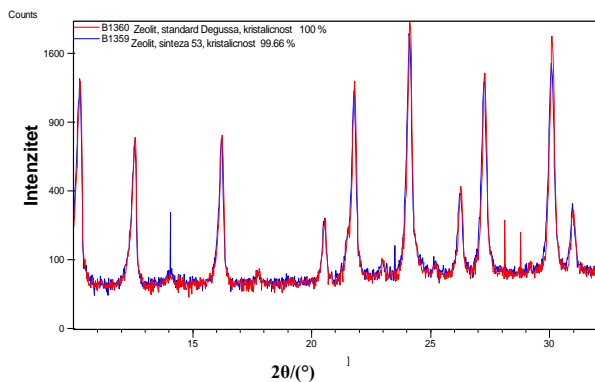
U prilog ovoj činjenici ide i srednji prečnik čestica ( $D_{s50\%}$ ) koji je iznosio 4,77; 4,21 i 3,89  $\mu m$ , sukcesivno za ove temperature (tabela1).

Tabela 1 - Fizičko hemijske osobine zeolita dobijenog iz sirovina sa temperaturom 90°C pri različitim temperaturama kristalizacije

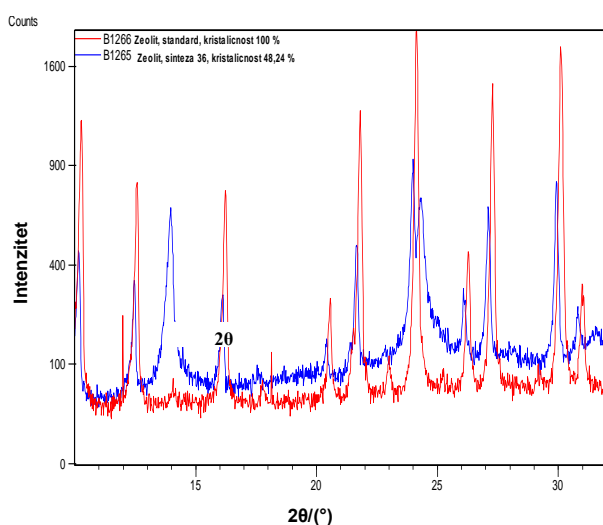
Redni broj sinteze	Temperatura kristalizacije [°C]	Apsorpcija LUT [cm <sup>3</sup> /g zeolita]	Relativna kristaličnost [%]	Specifična površina [m <sup>2</sup> /g]	Srednji prečnik čestica $D_{s50\%}$ [ $\mu m$ ]
1	70	0,80	67,75	3,47	5,16
2	75	0,85	99,66	2,14	3,61
3	80	1,05	48,24	5,60	4,77
4	85	0,95	49,20	5,40	4,21
5	90	1,00	37,87	11,30	3,89

Relativna kristaličnost sintetizovanih uzoraka mjerena je u odnosu na standardni uzorak zeolita A „Degussa“. Relativna kristaličnost u ovim uzorcima kretala se od 37,87 do 49,20%. Očigledno je da su uzorci kristalični ali se udio kristalne faze, koja odgovara zeolitu A, smanjuje u uzorcima dobijenim sintezom br. 3, 4 i 5, što pokazuje i intenzitet ovih pikova na rendgenogramima dobijenog zeolita (slike 3, 4, 5). Istovremeno na ovim slikama, uočavamo da sa smanjenjem udjela kristalne faze zeolita A, raste intenzitet pikova na položaju  $12^\circ \theta$  i  $22^\circ \theta$ , koji odgovaraju hidrosodalitu.

Dobijeni rendgenogram zeolita A iz sinteze br. 2, ukazuje da je temperatura od  $75^\circ\text{C}$  dala zeolit koji ima kristaličnost 99,66 % (slika 2). Pri višim temperaturama kristalizacije od  $80$ ,  $85$  i  $90^\circ\text{C}$ , nastaje pored zeolita A i hidrosodalit koji doprinosi povećanju vrijednosti apsorpcije lutensola ( $0,95 - 1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  zeolita,) (tabela 1).

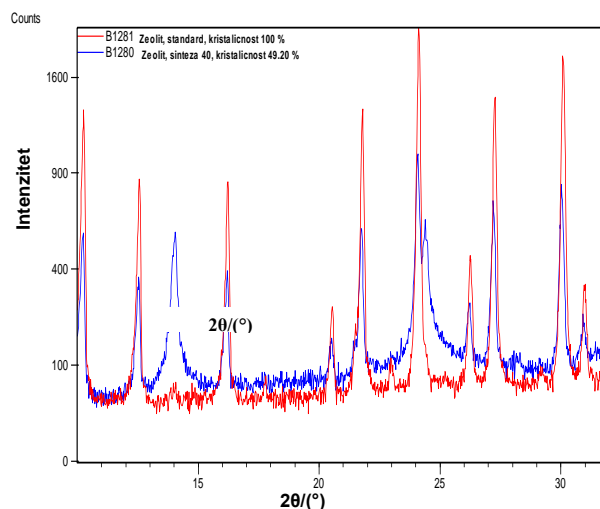


Slika 2 - Rendgenogram zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije  $75^\circ\text{C}$

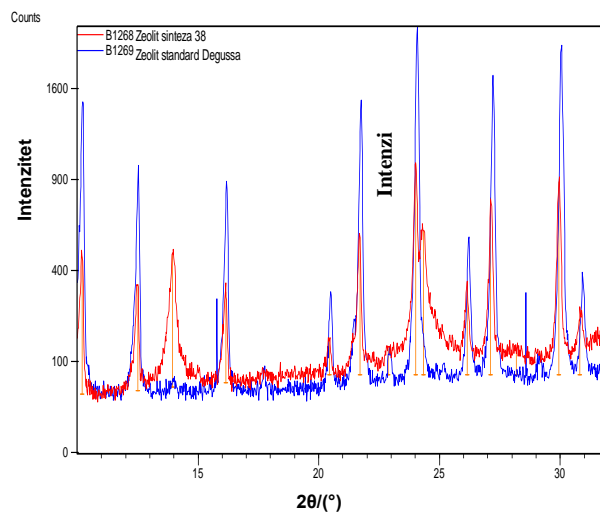


Slika 3 - Rendgenogram zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije  $80^\circ\text{C}$

Pri nižim temperaturama kristalizacije  $70$  i  $75^\circ\text{C}$ , apsorpcija lutensola je niža i iznosi  $0,80$  i  $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$  zeolita. Udio kristalne faze, zeolita A, se ne može dovesti u direktnu zavisnost sa temperaturom kristalizacije ali se kretao u intervalu od 99,66 do 37,87%. (slika 1-5).



Slika 4 - Rendgenogram zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije  $85^\circ\text{C}$

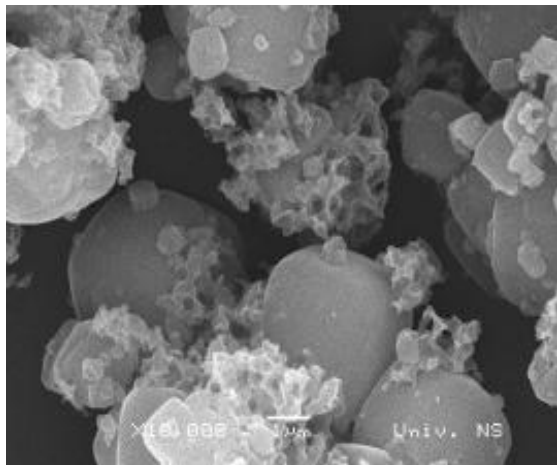


Slika 5 - Rendgenogram zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije  $90^\circ\text{C}$

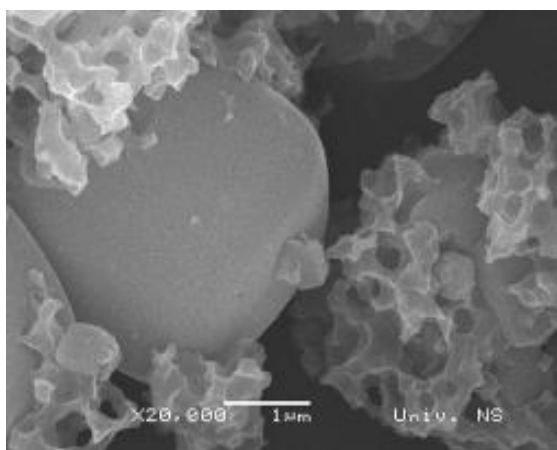
SEM fotografije zeolita dobijenog pri navedenim uslovima sinteze, date na slikama 6, 7, 8, 9 i 10, respektivno ukazuju na činjenicu da se apsorpcija LUT-a, dovodi u zavisnost sa veličinom čestica i njihovim srednjim prečnikom.

Činjenica da je pri temperaturi od  $75^\circ\text{C}$  dobijen uzorak čija je kristaličnost 99,66%, ukazuje na to da je dominantna faza zeolit A, što potvrđuju i SEM analize ovog uzoraka (slika 7).

Veličina čestica sintetizovanih uzoraka su slične u većini ispitivanih sistema pri navedenim temperaturama kristalizacije, što je u skladu sa principima autokatalitičke nukleacije i „efekta pamćenja“ gela.

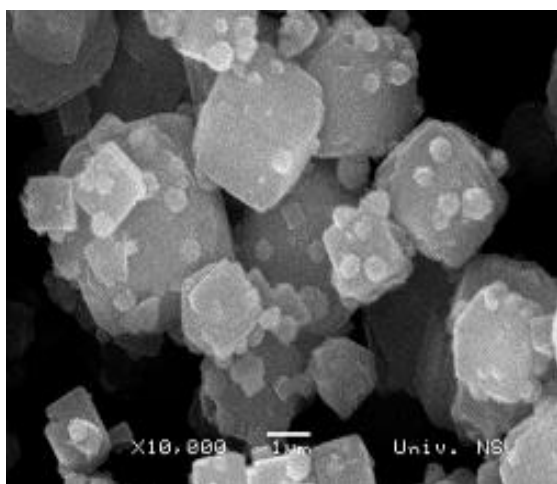


a)

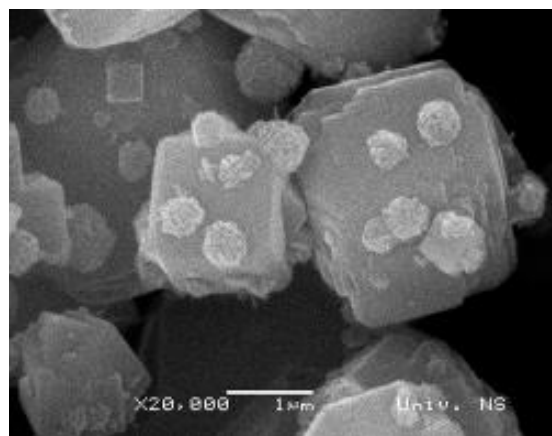


b)

Slika 6 - SEM fotografije zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije 70°C, (a) uvećanje 10 000, b) uvećanje 20 000

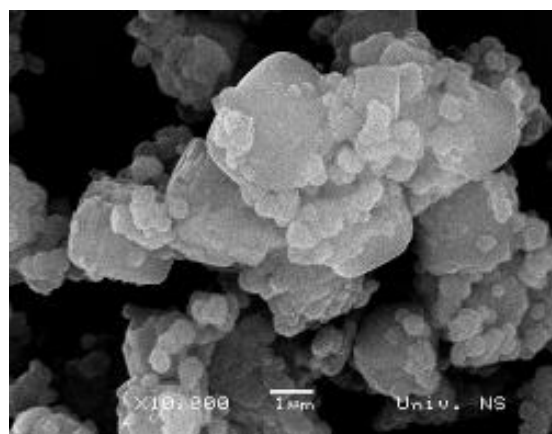


a)

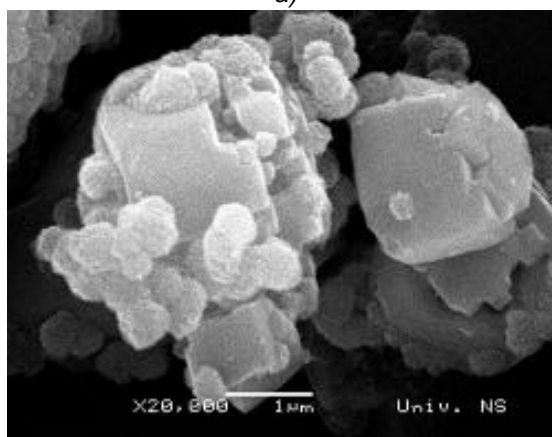


b)

Slika 7 - SEM fotografije zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije 75°C, (a) uvećanje 10 000, b) uvećanje 20 000

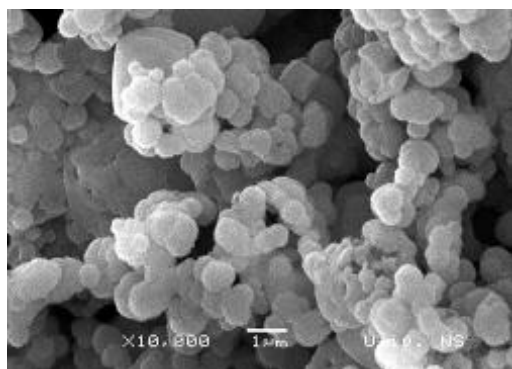


a)

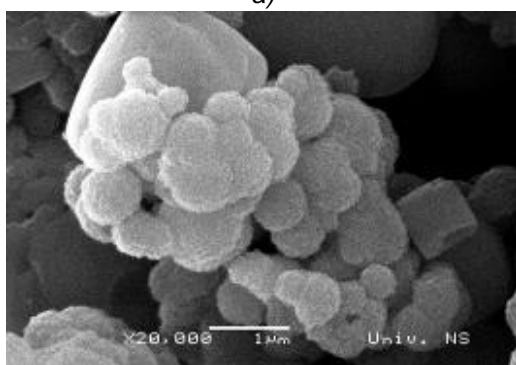


b)

Slika 8 - SEM fotografije zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije 80°C, (a) uvećanje 10 000, b) uvećanje 20 000

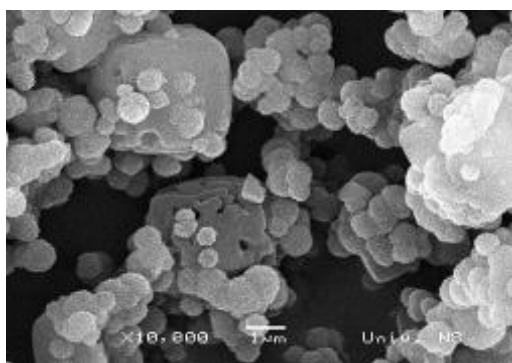


a)

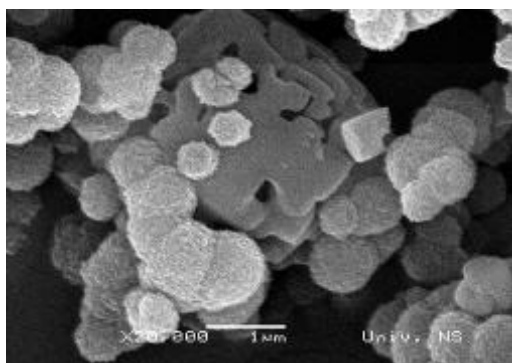


b)

Slika 9 - SEM fotografije zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije 85°C, (a) uvećanje 10 000, b) uvećanje 20 000



a)



b)

Slika 10 - SEM fotografije zeolita dobijenog na temperaturi kristalizacije 90°C, (a) uvećanje 10 000, b) uvećanje 20 000

Specifična površina sintetizovanih uzoraka kretala se u intervalu od 2,14 do 11,30 m<sup>2</sup>/g (tabela 1), što jasno ukazuje da postoji direktan uticaj temperature kristalizacije na strukturu i poroznost nastalih zeolita odnosno molekulskih sita kako ih često nazivaju različiti autori.

Nađene zavisnosti analiziranih sistema koji su dobijeni „hydro-gel“ metodom potvrđeni su u istraživanjima koja su rađena „dry-gel“ metodom od grupe autora u Kini. Relativna kristaličnost i u ovim sistemima pokazuje zavisnost od temperature kristalizacije, kao i SEM fotografije [12].

#### 4. ZAKLJUČAK

U sintetisanim uzorcima apsorpcija lutensola je između 0,95 i 1,05 cm<sup>3</sup>/g zeolita, za uzorke sintetisane na ovim temperaturama kristalizacije. Količina apsorbovanog lutensola zavisi od temperature kristalizacije zeolita.

Pri višim temperaturama kristalizacije od 80, 85 i 90°C nastaje pored zeolita A i hidrosodalit. Pri nižim temperaturama kristalizacije od 70 i 75°C apsorpcija lutensola je niža i iznosi 0,80 i 0,85 cm<sup>3</sup>/g zeolita.

Specifična površina za posmatrani temperaturni režim sinteza pokazuje zavisnost od temperature kristalizacije, ali se ne može dovesti u direktnu zavisnost.

Relativna kristaličnost, zeolita A, se ne može dovesti u direktnu zavisnost sa temperaturom kristalizacije ali se kretala u intervalu od 99,66 do 37,87%. Ipak činjenica da je pri temperaturi od 75°C dobijen uzorak čija je kristaličnost 99,66%, ukazuje na to da je dominantna faza zeolit A, a ovu činjenicu potvrđuju i SEM analize ovog uzorka.

Veličine srednjeg prečnika čestica (Ds50%), sintetizovanih uzoraka, su slične u većini analiziranih sistema pri svim temperaturama kristalizacije, što je u skladu sa principima autokatalitičke nukleacije i „efekta pamćenja“ gela.

U skladu sa zaključcima ovih istraživanja, ubuduće bi trebalo odrediti veličine pora, hemijski sastav nastalih prahova, vlagu i ostale parametre kvaliteta formiranog zeolita (JLK i sl.) u cilju pronalazjenja optimalne temperature kristalizacije ove zeolitne forme.

#### 5. LITERATURA

- [1] D.W. Breck (1997) Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, John Wiley & Sons New York, USA.
- [2] W.M.Meier, D.H.Olson (1987) Atlas of Zeolite Structure Types, 2<sup>nd</sup> rev. Edn., Butterworths, London, 127-137, 149

- [3] Z.Yang, Y.S.Lin (2000) Sol-Gel Synthesis of Silicates/ $\gamma$ -Alumina Granules, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4944-4948
- [4] Lj.Tanacković (2004) Uticaj uslova kristalizacije na strukturu deterdžentskog zeolita, magistarski rad, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka.
- [5] M.J.Eapen, K.S.N.Reddy, V.P.Shiralkar (1994) Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide, Zeolites, 14 (4), 295-302.
- [6] S.Bosnar, B.Subotic (1999) Mechanism and kinetics of the growth of zeolite microcrystals: Part 1: Influence of the alkalinity of the system on the growth kinetics of zeolite A microcrystals, Microporous and Mesoporous Materials, 28(3), 483-493.
- [7] T.Antonic, B.Subotic, N.Stubicar (1997) Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: Part 1: Influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A, Zeolites, 18 (4), 291-300.
- [8] J.Bauer, et al. (2009) Zeolite/aluminum composite adsorbents for application in adsorption refrigeration, International Journal of Energy Research, 33(13), 1233-1249.
- [9] X.Y.Liu, et al. (2012) Effects of the Different Crystallization Time on Synthesis of Zeolite 4A from by-Products of Polysilicon Production Process, Advanced Materials Research, 347, 246-251.
- [10] H.Sun, Sh.Benxian (2012) Effects of organic additives on crystallization process and the adsorption performances of zeolite A, Adsorption, 18(2), 103-111.
- [11] W.Insuwan, R.Kunwadee (2012) Morphology-Controlled Synthesis of Zeolite and Physicochemical Properties, Engineering Journal, 16(3), 1-12.
- [12] X.-dong Liu, et al. (2013) Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals, Powder Technology, 243, 184-193.
- [13] M.Perušić, et al. (2011) The effect of additives on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurrence kinetics during heating of industrial aluminium hydroxide, Journal of Engineering & Processing Management, 3 (1), 115-121
- [14] M.Janković, et al. (2014) Influence of 4A zeolite synthesis process parameters on water sorption capacity, Journal of Engineering & Processing Management, 6 (1), 79-91

## ABSTRACT

### THE ABSORPTION OF LUTENSOL, CRYSTALLINITY AND SPECIFIC SURFACE AREA DEPENDING ON THE ZEOLITE CRYSTALLIZATION TEMPERATURE

*In order to determine the dependence of absorption Lutensol, crystallinity and specific surface area of the zeolite synthesized at different temperatures crystallization was performed by a change in crystallinity (XRD), absorption Lutensol (LUT), average diameter of particles ( $D_{s50\%}$ ), specific surface area and scanning electron microscopy (SEM) synthesized zeolites. Synthesis of the samples was held at a temperature of crystallization of 70, 75, 80, 85 and 90°C, while the raw material (Na-aluminate and of Na-silicate) were at temperatures of 90°C at the start of the synthesis. Average diameter of particles varied depending on the temperature of crystallization in accordance with the principles of autocatalytic nucleation and the "memory effect" of the gel.*

*Increasing the crystallinity of the synthesized samples with low oil absorption was observed in the analyzed system of the crystallization temperature of 75 ° C. At the temperature of crystallization 90 ° C crystallinity is significantly decrease at 37.87 % while absorption of Lutensol increases at the expense of increasing the of other types of non zeolites kinds. This is confirmed by SEM analiza. Specific surface area decreases with conclusive increase of the crystal phase zeolite A, from 11.30 to 2.14 m<sup>2</sup>/g zeolite.*

**Keywords:** absorption Lutensol, crystallinity, crystallization temperature, zeolite.

*Scientific paper*

*Paper received: 27. 04. 2016.*

*Paper accepted: 17. 06. 2016.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/journal](http://www.idk.org.rs/journal)*