

Svojstva adsorbensa dobijenog aktivacijom bentonita na konvencionalan način i u mikrotalasnom polju

LJILJANA ROŽIĆ, IHTM-CKHI, Beograd

TATJANA NOVAKOVIĆ, IHTM-CKHI, Beograd

SRĐAN PETROVIĆ, IHTM-CKHI, Beograd

ZORICA VUKOVIĆ, IHTM-CKHI, Beograd

DRAGOMIR STANISAVLJEV, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 666.322.4:661.183

U ovom radu je ispitivan uticaj hemijske aktivacije, na konvencionalan način i aktivacije u mikrotalasnom polju, na strukturna i teksturalna svojstva dobijenog adsorbensa. Kao polazni materijal korišćen je bentonit. Kao metode karakterizacije korišćene su rendgenska difrakcija i BET-metoda analize niskotemperaturnih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota. Rendgenskom difrakcijom na prahu je utvrđeno da je smektitna faza dominantna. Nakon aktivacije kod oba aktivirana uzorka uočen je gubitak karakteristične refleksije kalcita usled rastvaranja u kiselj sredini. Hemijska analiza je pokazala da je veći stepen dealuminacije i dekatjonizacije postignut kod uzorka aktiviranog na konvencionalan način, što je potvrđeno i difraktogramima praha uzoraka. Rezultati sorpcione analize su pokazali da aktivirani uzorci sadrže pore tipa prskotina i da imaju bolje razvijenu poroznost u oblasti mikro i mezopora od prirodnog bentonita. Kod uzorka aktiviranog u mikrotalasnom polju došlo je do razvoja mezoporozne strukture i rasta specifične površine, a da je pri tome očuvana smektitna struktura u većoj meri nego kod uzorka sintetisanog na konvencionalan način.

Ključne reči: adsorbens, teksturalna svojstva, bentonit, mikrotalasno polje

1. UVOD

Bentoniti su prirodni alumosilikatni materijali koji u prirodnom obliku obično ne pokazuju zadovoljavajuća sorpciona i katalitička svojstva, te ih je pre upotrebe potrebno aktivirati [1]. Kao rezultat aktivacije dobijaju se porozni materijali koji u odnosu na polazne prirodne gline imaju od dva do četiri puta bolja sorpciona svojstva i veću katalitičku aktivnost. Konvencionalni način aktivacija se najčešće odvija termičkom, hidrotermalnom ili hemijskom (baznom i kiselom) obradom. U zavisnosti od tipa aktivacije, aktivirani bentoniti se upotrebljavaju kao adsorbensi organskih materija, kao polazna sirovina za nosače katalizatora, u procesima prečišćavanja otpadnih voda, pri skladištenju radioaktivnog otpada, kao punioci u farmaceutskoj industriji i u medicinske svrhe [1-4]. Hemijska priroda površine i teksturalna svojstva bentonita (specifična površina, ukupna zapremina pora, raspodela zapremina pora po prečnicima pora i poroznost) određuju njegova sorpciona svojstva i imaju presudan uticaj na selektivnost i brzinu adsorpcije [5]

Stoga, poznavanje faznog sastava, teksturalnih i adsorpcionih svojstava bentonita omogućava određivanje oblasti njihove primene.

U literaturi je uglavnom zastupljen konvencionalni način sinteze, dok je u poslednje vreme posebno interesantna primena mikrotalasa u procesima sinteze zbog brzine reakcija u mikrotalasnom polju, mogućnosti izvedbe velikog broja sinteza u kratkom vremenskom roku i efikasnosti optimizovanja procesa [4, 6-8]. Osnovna prednost mikrotalasnog zagrevanja je fokusirano predavanje energije direktno reakcionoj smeši što dovede do drastičnog ubrzanja procesa čije vreme trajanja može da se skрати i nekoliko stotina puta [9 -11]. Međutim, u do sada objavljenim radovima aktivacija bentonita u mikrotalasnom polju i uticaj jačine polja na strukturna i teksturalna svojstva nije dovoljno razmatrana. Zbog toga je i predmet ovog rada bio poređenje faznog sastava, teksturalnih svojstava adsorbensa dobijenog kiselinskom aktivacijom bentonita na konvencionalan način i u mikrotalasnom polju.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Materijal i metod - Bentonit granulometrijskog sastava čestica 100% ispod 75 μm korišćen je kao po-

Adresa autora: Ljiljana Rožić, IHTM – CKHI, Beograd, Njegoševa 12

Rad primljen: 30.11.2011.

lazni materijal. Hemijski sastav uzoraka je određen na spektrometru Spectroflame M nemačke firme Spectro, sa induktivno spregnutom plazmom kao spektrohemijskim izvorom.

Kiselinska aktivacija 40 g bentonita na konvencionalan način vršena je na atmosferskom pritisku, u staklenom reaktoru sa refluksom, u 155 ml 4.8 M rastvora hlorovodonične kiseline pri temperaturi od 353 K. Konstantna brzina mešanja (450 rpm) održavana je pomoću digitalnog regulatora mešanja. Po isteku 2.8 h, rastvor je ceđen na vakuumu i ispiran toplom destilovanom vodom, sve dok pH taloga nije porastao od 0 do 4.5. Nakon toga filtrat je sušen do konstantne težine.

Kiselinska aktivacija u mikrotalasnom polju je izvedena u Single mode CEM mikrotalasnom reaktoru (Discovery, Corp. Matthews, North Carolina, US) sa izabranom frkvencijom od 2.45 GHz, tako što je u 10 ml rastvora HCl kiseline dodavan 1 g bentonita. Svi eksperimenti su rađeni pri konstantnoj jačini polja (117 W) i konstantnoj temperaturi procesa od 353 K. Po završetku aktivacije nakon 11 min, uzorci su filtrirani i ispirani toplom vodom do potpunog uklanjanja hloridnih jona. Nakon toga filtrat je sušen do konstantne težine.

Adsorpciona merenja - Adsorpciono-desorpcione izoterme azota za sve uzorke su snimljene pri temperaturi od 77 K korišćenjem sorptomata marke Sorptomatic 1990 Thermo Finning. Pre početka adsorpcionih merenja vršena je degazacija uzoraka na 423 K i pritisku od 1 mPa tokom 3 sata. Iz podataka adsorpcionih izoterma azota koristeći BET - metodu [11, 12] izračunate su specifične površine dobijenih poroznih materijala. Na osnovu podataka iz desorpcionih grana izoterma azota određene su raspodele zapremina pora po njihovoj veličini [13].

Rendgenska difrakcija na prahu - Fazni sastav svih uzoraka je ispitan na osnovu difraktograma praha snimljenih pomoću Phillips PW 1710 difraktometra, korišćenjem CuK α zračenja ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Tabela 1. Hemijski sastav polaznog bentonita, aktiviranog na konvencionalan način (KB) i aktiviranog u mikrotalasnom polju (MWB)

Oksid	Sadržaj oksida, (mas%)		
	Polazni uzorak	KB-aktiviran zorak	MWB-aktiviran uzorak
SiO ₂	66.58	73.66	70.23
Al ₂ O ₃	15.89	12.28	15.30
Fe ₂ O ₃	5.7	4.73	5.30
MgO	2.71	1.99	2.49
K ₂ O	1.23	1.09	1.16
CaO	2.23	0.07	0.03
Na ₂ O	0.94	0.60	0.20
TiO ₂	0.65	0.57	0.63
H ₂ O	4.07	5.01	4.66

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Bentonit pripada grupi prirodnih slojevitih aluminosilikata koji kao glavnu komponentu sadrži mineral montmorilonit, bajdelit, saponit, notronit ili hektorit. Osnovne elemente kristalne strukture minerala gline sačinjavaju tetraedarska čelija silicijumdioksida i oktaedarska čelija aluminijum-trioksida, koji međusobno povezani grade slojeve [1]. Po strukturi bentonit pripada dioktaedarskoj grupi smektita, gde se u oktaedarskom sloju nalaze katjoni Al³⁺, Fe^{2+/3+} i Mg²⁺, u tetraedarskom sloju Si⁴⁺ i Al³⁺, dok se u međusloju nalaze hidratizirani katjoni Ca²⁺, Na⁺ i Mg²⁺. Za smektitnu strukturu je karakteristično i to da se u međuslojnom prostoru nalaze znatne količine sorbovane vode koja je vezana za primesne katjone i istovremeno vodoničnim vezama za kiseonične atome aluminosilikatne rešetke. Stepenn hidratacije i hidroksilacije površine smektita odražava se na polarnost njegove površine, a samim tim na njegova specifična adsorpciona i katalitička svojstva.

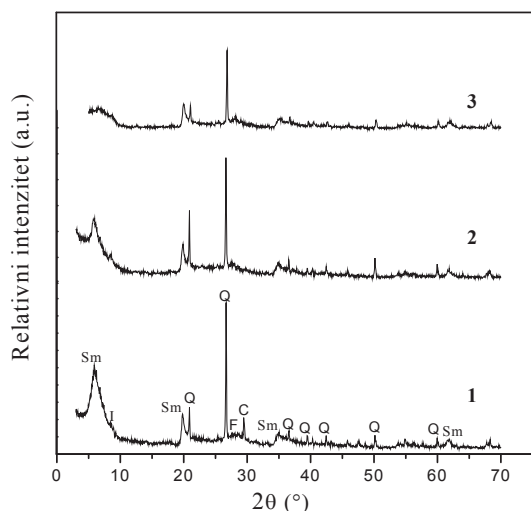
Uslud izomorfne supstitucije međuslojnih katjona vodoničnim jonima došlo je do rastvaranja oktaedarskih i tetraedarskih slojeva i izdvajanja strukturnih katjona. Proces hemijske aktivacije može se opisati kinetičkom jednačinom pseudoprvog reda [3].

Rezultati hemijske analize su pokazali da tokom aktivacije bentonita na konvencionalan način relativni sadržaj nerastvornih katjona izraženih preko odgovarajućih oksida se menja sledećim redom: Ca²⁺ < Na⁺ < Mg²⁺ < Al³⁺ < Fe^{2+/3+} < Ti⁴⁺ < K⁺ < Si⁴⁺. Zapaženo je, da u toku aktivacije dolazi do delimične dealuminacije i dekatjonizacije.

Međutim, tokom aktivacije u mikrotalasnom polju primećena je izmena u redosledu relativnog sadržaja nerastvornih katjona, na sledeći način: Ca²⁺ < Na⁺ < Mg²⁺ < Fe^{2+/3+} < K⁺ < Al³⁺ < Si⁴⁺ < Ti⁴⁺ (Tabela 1)

Ustanovljeno je da način aktivacije ne utiče na redosled sadržaja međuslojnih katjona, dok je redosled katjona u oktaedarskom sloju pretrpeo izvesne promene. Takođe, na osnovu rezultata hemijske anali-

ze se može zaključiti da pod dejstvom mikrotalasa stepen izdvajanja katjona iz oktaedarskog sloja je niži nego kod uzorka aktiviranog na konvencionalan način. Katjoni silicijuma u tetraedarskoj koordinaciji se ne izlužuju ni pri hidrotermalnoj aktivaciji, a ni pod dejstvom mikrotalasnog polja. Uočeno je kod oba načina aktivacije skoro potpuno izdvajanje kalcijumoksida usled rastvaranja kalcita u kiselj sredini, a ne površinskom izmenom katjona.



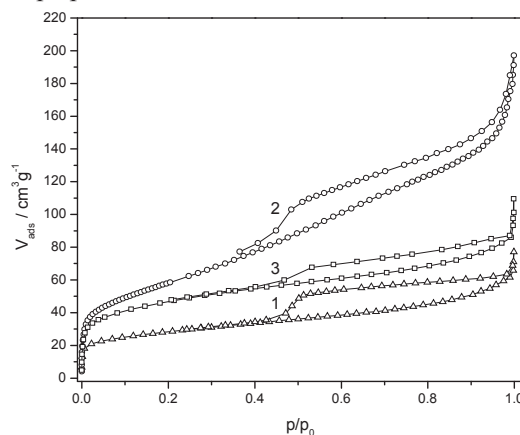
Slika 1 - Difraktogrami praha polaznog uzorka (1), uzorka aktiviranog na konvencionalni način (2) i aktiviranog u mikrotalasnog polju (3)

Analizom difraktograma praha polaznog uzorka (slika 1) potvrđeno je prisustvo karakterističnih refleksija minerala smektita (Sm), Ilita (I), feldspata (F), kalcita (C) i kvarca (Q). Na osnovu inteziteta karakterističnih refleksija može se zaključiti da je smektitna faza dominantna.

Kod uzoraka aktiviranih na konvencionalan način i u mikrotalasnog polju konstatovan je uticaj aktivacije prvenstveno na bazalnu refleksiju 001 ($2\theta = 5.9^\circ$). Razlike karakterističnih refleksija smektita aktiviranih uzoraka u poređenju sa početnim uzorkom se ogledaju samo u intezitetu. Takođe, detektovan je gubitak karakteristične refleksije kalcita ($2\theta = 29.45^\circ$) kod oba aktivirana uzorka što je u saglasnosti sa rezultatima hemijske analize. Difraktogrami praha početnog i aktiviranih uzoraka su veoma slični (Slika 1) i zapažena je relativno jaka refleksija karakteristična za glinu (060) u području ugla $2\theta = 62^\circ$, koja nam ukazuje na različit tip strukture, dioktaedarski ili trioktaedarski. Ova refleksija ($d = 1.50$ nm) je prisutna kod svih ispitivanih uzoraka i jasno potvrđuje dioktaedarsku strukturu smektita.

Sorpciona analiza polaznog i aktiviranih uzoraka je pokazala da svi uzorci poseduju adsorpcione izoterme (slika 2) karakteristične za mezoporozne materijale. Na nižim vrednostima relativnog pritiska sve

izoterme su reverzibilne, dok na višim pritiscima pokazuju histerezisne petlje tipa H3, karakteristične za pore tipa prskotina.



Slika 2 - Adsorpciono-desorpcione izoterme azota polaznog uzorka (1), uzorka aktiviranog na konvencionalni način (2) i aktiviranog u mikrotalasnog polju (3)

Parametri porozne strukture svih uzoraka (Tabela 2) izračunatih na osnovu podataka iz adsorpciono-desorpcionih izoterma azota i pokazali su da je tokom aktivacije došlo do porasta vrednosti specifične površine, ukupne zapremine pora i zapremine pora u oblasti mikropora.

Međutim, dimenzija preovlađujućeg prečnika pora aktiviranih uzoraka nije značajno promenjena i vrednost preovlađujućeg prečnika pora kod svih uzoraka se nalazi u intervalu 3.64-3.89 nm. Posmatrajući raspodelu zapremine pora po prečnicima pora uzorka aktiviranog na konvencionalan način, konstatovan je porast inteziteta pika preovlađujućeg prečnika pora u poređenju sa početnim uzorkom, što je u saglasnosti sa povećanjem specifične površine ovog uzorka.

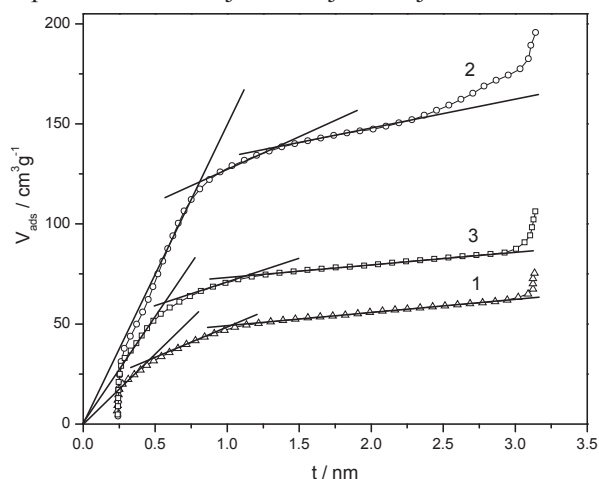
Udeo mezo i mikropora u ukupnoj površini određen je na osnovu Va-t krivih (Slika 3), koje su konstruisane na osnovu podataka za vrednosti adsorbovane zapremine azota iz adsorpcionih izoterma, i tabličnih vrednosti debljine monosloja azota, t [13]. Zapaža se da Va-t krive odstupaju od prave linije za vrednosti debljine monosloja veće od 0.5 nm za polazni uzorak, 0.6 nm za uzorak aktiviran u mikrotalasnog polju i 0.8 nm uzorak aktiviran na konvencionalni način. Oblik Va-t krivih potvrđuje postojanje pora tipa prskotina. Koeficijent pravca pravolinijskog dela Va-t krivih do navedenih vrednosti debljine monosloja, t , odgovara vrednosti specifične površine S_t (tabela 2).

Za vrednosti adsorbovanog sloja, t , većeg od 0.5 nm nagib Va-t krivih za sve uzorke se smanjuje, što je posledica nemogućnosti slobodnog formiranja višemolekulskog adsorpcionog sloja. Ovo je još jedna potvrda postojanja pora tipa prskotina, čiji prečnici su 1 nm, 1.2 nm, odnosno 1.6 nm.

Tabela 2. Parametri porozne strukture polaznog uzorka, uzorka aktiviranog na konvencionalan način i aktiviranog u mikrotalasnom polju

Uzorci	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_t (m^2g^{-1})	V_{mic} (cm^3g^{-1})	$V_{0.99}$ (cm^3g^{-1})	d (nm)
Polazni bentonit	88.5	68.6	0.044	0.095	3.81
KB-aktiviran bentonit	209.6	201.7	0.089	0.270	3.64
MWB-aktiviran bentonit	159.4	147.8	0.073	0.132	3.89

Druge tačka preloma na Va-t krivama, uočava se na $t = 1.0$ nm za polazni uzorak, što odgovara porama prečnika $d = 2.0$ nm. Za uzorak aktiviran u mikrotalasnom polju druga tačka preloma na Va-t krivama je na $t = 1.1$ nm ($d = 2.2$ nm), a za uzorak aktiviran na konvencionalni način na $t = 1.3$ nm ($d = 2.6$ nm). Vrednost kumulativne specifične površine u oblasti mezopora pokazuje porast za aktivirane uzorke u mikrotalasnom polju i na konvencionalan način i manje vrednosti od adekvatne S_{BET} površine što potvrđuje prisustvo pora prečnika manjih od 1.6 nm. Ova konstatacija je u saglasnosti sa rezultatima hemijske analize koji pokazuju da je kod uzorka aktiviranog na konvencionalan način došlo do najvećeg stepena dealuminacije i dekatjonizacije.



Slika 3 - Va-t krive polaznog uzorka (1), uzorka aktiviranog na konvencionalni način (2) i aktiviranog u mikrotalasnom polju (3)

4. ZAKLJUČAK

Aktivacijom bentonita na konvencionalan način i u mikrotalasnom polju dolazi do značajnih strukturnih i teksturalnih promena. Veći stepen dealuminacije i dekatjonizacije postignut je kod uzorka aktiviranog u mikrotalasnom polju, što je potvrđeno i difraktogramima praha uzorka. Takođe, detektovan je gubitak karakteristične refleksije kalcita ($2\theta = 29.45^\circ$) kod oba aktivirana uzorka, što je u saglasnosti sa rezultatima hemijske analize.

Sorpciona analiza polaznog i aktiviranih uzorka je pokazala da svi uzorci poseduju adsorpcione izo-

terme karakteristične za mezoporozne materijale. Tokom aktivacije kod oba aktivirana uzorka došlo je do porasta vrednosti specifične površine, ukupne zapremine pora i zapremine pora u oblasti mikropora. Analizom Va-t dijagrama zapaženo je da se kod uzorka aktiviranog na konvencionalan način povećava udeo manjih mezopora i rast specifične površine, S_{BET} . Kod uzorka aktiviranog u mikrotalasnom polju je došlo do razvoja mezoporozne strukture i rasta specifične površine, a da pri tome nije došlo do značajnijeg izdvajanja strukturnih katjona.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije (Projekat broj 172015)

LITERATURA

- [1] Batalova Š.B, Fiziko-himičeskie osnovy polučeniya i primeneniya katalizatorov i adsorbentov iz bentonitov, Nauka, Kazahskoi SSR ALMA-ATA, 1986
- [2] Diaz F. R.V., Santos P. de S, Quim. Nova, 24 (3), p. 345 - 353, 2001.
- [3] Tyagi B., Chudasama Ch. D., Jasra R. V., Appl. Clay Sci., 31, p. 16-28, 2006.
- [4] Novaković T., Rožić Lj., Petrović S., Rosić A., Chem. Eng. J., 137 (2), p. 436 - 442, 2008.
- [5] Christidis G. E., Scott P. W., Dunham A. C., Appl. Clay Sci., 12 (4), p. 329 - 347, 1997.
- [6] Korichi S., Elias A., Mefti A., Appl. Clay Sci., 42, p. 432 - 438, 2009.
- [7] Cherbański R., Molga E., Chem. Eng. Process., 48, p. 48 - 58, 2009.
- [8] Ramesh S., Prakash B.S. Jai, Bhat Y.S., Appl. Clay Sci., 48, p. 159 - 163, 2010.
- [9] Stanisavljev D., Hem. Ind., 63 (5a), p. 489 - 498, 2009.
- [10] Jovanović J., Adnadjević B., J. Appl. Polym. Sci., 104, p. 1775 - 1782, 2007.

- [11] Spasojević P., Adnadjević B., Veličković S., Jovanović J., J. Appl. Polym. Sci., 119, p. 3598 – 3606, 2011.
- [12] Gregg S.H., Sing K.S., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 1967
- [13] Lippens B.C., Linsen B.G., de Boer J.H., J. Catal., 3, p. 32 – 37, 1964.
- [14] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H., J. Am. Chem. Soc., 73, p. 373 – 380, 1951.

SUMMARY

PROPERTIES OF ADSORBENT OBTAINED BY CONVENTIONAL AND UNDER MICROWAVE IRRADIATION

In this paper the effect of acid activation by conventional and under microwave irradiation on the textural and structural properties of bentonite was studied. The adsorbents were characterized by powder X-ray diffraction and the BET method using the nitrogen adsorption technique. The XRD patterns of raw clay demonstrated maximum intensities within the ranges typical for smectite group minerals. From X-ray powder diffraction patterns of both activated samples absent of calcite characteristic reflection was confirmed. Higher degree of dealumination and decationization was achieved for sample activated by conventional, as can be determined from XRD patterns. Sorption analysis results showed that activated bentonite samples contain slit shaped pores, and meso- and microporosity better than natural bentonite. Sample activated under microwave irradiation has developed microporosity and high specific surface area, with no leaching of the structural cations.

Key words: adsorbent, textural properties, bentonite, microwave irradiation