

Mladen Janković<sup>1\*</sup>, Zoran Obrenović<sup>1,2</sup>, Radislav Filipović<sup>1,2</sup>,  
Željko Ostojić<sup>1</sup>, Aleksandar Došić<sup>2</sup>, Biljana Milovanović<sup>1</sup>,  
Dragana Tomašević-Pilipović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Alumina doo, Zvornik, Republika Srpska, BiH, <sup>2</sup>Univerzitet  
u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Bosna i  
Hercegovina, <sup>3</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički  
fakultet, Novi Sad, Srbija

Naučni rad  
ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585  
UDC: 549.67:620.183.4  
doi:10.5937/ZasMat1803401J



Zastita Materijala 59 (3)  
401 - 409 (2018)

## Uticaj procesnih parametara na osobine 4A zeolita uz karakterizaciju X-ray i FT-IR instrumentalnim metodama

### IZVOD

Zeolit 4A sada već više od tri decenije nezamenljiv je sastojak praškastih deterdženata, ali se i dalje teži njegovom usavršavanju kako bi se što uspješnije ispunili sve strožiji tržišni i ekološki zahtevi. Kompanija Alumina d.o.o. kao jedan od svetski priznatih proizvođača ovog zeolita teži ispunjavanju tih zahteva. Predmet ovog rada je upravo ispitivanje parametara za sintezu takvog zeolita kao i njegova karakterizacija. Sinteze zeolita izvođene su tako da se ispita uticaj koncentracije Na<sub>2</sub>O u reakcionom sistemu, kao i vremena kristalizacije na karakteristike deterdženskog zeolita, i to adsorpciju dibutilftalata (DBP), srednji prečnik čestice (D<sub>s50</sub>) i jonoizmenjivački kapacitet (JIK). Dodatna karakterizacija uzoraka izvršena je XRD i FTIR instrumentalnim metodama.

Pokazalo se da ispitivani uslovi imaju značajan uticaj na karakteristike sintetisanih prahova. Generalno, pri svim vremenima kristalizacije, adsorpcija DBP raste sa porastom koncentracije Na<sub>2</sub>O, kao i srednji prečnik, dok JIK opada, te je jako bitno pronaći uslove u kojima će svi parametri biti zadovoljavajući. Uticaj vremena nije značajno izražen kada je adsorpcija u pitanju, ali jeste na ostale karakteristike zeolita. XRD difraktogramii FT-IR spektroskopija pokazali su uticaj reakcionih uslova na kristaliničnost, te vezu između kristaliničnosti i drugih karakteristika 4A zeolita.

**Ključne riječi:** 4A zeolit, adsorpcija dibutil ftalata, vreme kristalizacije, površinski aktivne materije, XRD, FTIR.

### 1. UVOD

Trodimenzionalna struktura zeolita izgrađena je od [TO<sub>4</sub>] tetraedara gde T u zavisnosti od vrste materijala, predstavlja atom Si ili Al, ili u retkim slučajevima neki drugi atom. Opšta formula zeolita je M<sub>x/n</sub> [(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> • (SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>] • mH<sub>2</sub>O, pri čemu je negativno naelektrisan skelet aluminosilikata neutralisan sa katjonom M valence n, m je broj molekula vode po jediničnoj ćeliji, x i y su ukupni brojevi tetraedara po ćeliji [1-3].

LTA tip zeolita komercijalno je najzastupljeniji i najzanačajniji zeolit [2,4]. U najčešćem, natrijumovom obliku, njegova formula je Na<sub>12</sub>[AlO<sub>2</sub> • SiO<sub>2</sub>]<sub>12</sub> • 27H<sub>2</sub>O [2], a ovaj zeolit još se označava kao NaAl ili, zbog efektivnog prečnika otvora pora od 0,4 nm (4 Å), 4A zeolit. Svoju najveću primenu zeolit 4A ima u proizvodnji deterdženata gde je prvenstveno korišten zbog izraženog jonoizmenjivačkog kapaciteta.

\*Autor za korespondenciju: Mladen Janković

E-mail: jankovic\_mladen@yahoo.com

Rad primljen: 15. 02. 2018.

Rad prihvaćen: 21. 03. 2018.

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

Jonskom izmenom ovaj zeolit jone natrijuma zamenjuje jonima kalcijuma iz vode i na taj način vrši omekšavanje vode što je jedan od prioritarnih uslova za kvalitetno pranje. Pored toga, pokazalo se da ovaj zeolit ima i druge pozitivne strane kada je proizvodnja deterdženata u pitanju, a jedna od njih je da može poslužiti kao adsorbens za površinski aktivne materije koje predstavljaju osnovni sastojak svih sredstava za pranje. Na taj način ove materije se postepeno oslobađaju u sistemu. Primena zeolita kao adsorbensa za druge supstance koje ulaze u sastav deterdženata omogućila je proizvodnju tzv. «kompaktnih» deterdženata [2,5].

Karakteristike zeolita, u prvom redu čestična svojstva, stepen kristaliničnosti, te nadalje sorpciona, jonoizmenjivačka i dr. svojstva, u zavisnosti su od više parametara hidrotermalne sinteze [2,5,7], kao što su moljski odnosi komponenata [8-10], alkalitet u sistemu [10-12], temperatura [13,14], vreme trajanja reakcije [15] itd. Stoga, u ovom radu je ispitano kako neki od osnovnih procesnih parametara utiču na kapacitet adsorpcije površinski aktivnih materija (skr. PAM), izraženo preko adsorpcije dibutil ftalata, ali istovremeno i njihov uticaj na JIK i

granulometriju, kao druga dva značajna parametra za primenu deterdžentskog zeolita., tako da se iz dobijenih rezultata mogu odrediti optimalne vrednosti po ispitivanim parametrima.

Metodi X-ray difrakcije koja se u laboratoriji Alumine godinama koristi za faznu analizu i određivanje kristaliničnosti, u ovom slučaju pridružena je i savremena IR spektroskopijska metoda kod koje je signal dodatno obrađen algoritmom Fourierjeove transformacije - transformisana spektroskopijska tehnika, FT-IR (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technique). FT-IR spektroskopija ima brojne prednosti u odnosu na standardnu IR spektroskopiju koje je čine moćnom tehnikom hemijske identifikacije sa širokim spektrom mogućnosti primene. Kod zeolita, FT-IR spektroskopija se koristi za analizu strukture zeolita kao i reakcija unutar pora zeolita, a podaci o strukturi dobijaju se iz frekvencija vibracija koje potiču od različitih međuatomskih veza između atoma u kristalnoj rešetki, a koje se za zeolite nalaze u opsegu od 200 do 1500  $\text{cm}^{-1}$  [16,17].

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

Sinteze deterdžentskog zeolita izvedene su u laboratorijom reaktoru u Istraživačkoj laboratoriji Alumine, istovremenim ukapavanjem proračunatih količina aluminatnog rastvora i vodenog stakla u rastvor NaOH, uz neprekidno mešanje. Prilikom sinteza menjana su dva parametra, i to koncentracija  $\text{Na}_2\text{O}$  u sistemu i vreme trajanja kristalizacije, sa ciljem da se pokaže njihov uticaj na osobine koje određuju kvalitet deterdžentskog zeolita. Ukupno je izvedeno 12 sinteza, po četiri sinteze u tri serije sa trajanjem kristalizacije od 60, 120 i 150 minuta. Koncentracija  $\text{Na}_2\text{O}$  u sistemu menjana je za svaku sintezu u seriji, i to između 90 i 105 g/l, izraženo preko koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  u tečnoj fazi suspenzije nakon sinteze.

Sirovine koje su korištene za sinteze su:

- Procesni aluminatni rastvor, iz proizvodnje fabrike Alumina, kao izvor aluminijuma, koncentracije 137,23 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 159,65 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$ ;
- Vodeno staklo kao izvor silicijuma, proizvedeno u fabrici, koncentracije 380,00 g/l  $\text{SiO}_2$  i 159,95 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$ ;
- Rastvor lužine koji simulira procesni filtrat koji se koristi u industrijskim sintezama, promenljivog sadržaja  $\text{Na}_2\text{O}$ , polazne koncentracije 80,05 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Uslovi pri kojima su sinteze izvođene podrazumevali su temperaturu kristalizacije od 82°C, odabrana na osnovu ranijih iskustava u proizvodnji 4A zeolita, a broj obrtaja mešalice iznosio je 200 o/min tokom ukapavanja sirovina kao i tokom kristalizacije. Ukapavanje aluminatnog rastvora i vodenog stakla je vršeno istovremeno u konstantom zapre-

misnom odnosu, kako bi se uspostavio odnos  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  približno 2, a vreme ukapavanja bilo je 30 minuta kod svih sinteza. U cilju određivanja kvaliteta i karakterizacije sintetisanih prahova određivan je kapacitet adsorpcije površinski aktivnih materija, jonoizmenjivački kapacitet, raspodela veličina čestica i srednji prečnik, stepen kristaliničnosti i transformisana spektroskopijska tehnika.

Određivanje kapaciteta adsorpcije PAM vršeno je određivanjem kapaciteta adsorpcije dibutil ftalata ( $A_{DBP}$ ) prema internoj metodi Određivanje kapaciteta adsorpcije dibutil ftalata 4A zeolita, MA.ZIB-P 020, koja se sastoji u sporom (0,4  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) ukapavanju ulja na 1g uzorka uz stalno mešanje do dobijanja „razmazujućeg filma“.

Jonoizmenjivački kapacitet je određivan iz osušenog zeolitnog praha prema internoj metodi Određivanje jonoizmenjivačkog kapaciteta, MA.ZIB-P 002, koja se zasniva na jonskoj izmeni  $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$  na zeolitu iz rastvora  $\text{CaCl}_2$ .

Raspodela veličine čestica i određivanje srednjeg prečnika vršena je na uređaju MICROSIZER 201 C u rasponu od 0 do 50  $\mu\text{m}$  sa 30 sekundi soniranja ultrazvukom, prema internoj metodi Određivanje raspodele veličine čestica, MA.GX 032a.

Stepen kristaliniteta zeolita dobijenih u svim sintezama određivan je u laboratoriji «Donau Lab» Beograd. Snimanje difraktograma vršeno je na X-ray difraktometru PHILIPS PW 1050 sa Ni filterom i rendgenskom cevi sa bakarnom antikatomom, odnosno upotrebom  $\text{CuK}_\alpha$  zračenja talasne dužine  $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ . Kvantitativno određivanje stepena kristaliniteta zasniva se na upoređivanju površina karakterističnih pikova 4A zeolita snimljenih kod standarda za 4A zeolit, odnosno u ovom slučaju standardnih vrednosti iz kristalografske baze laboratorije, i ispitivanog uzorka, a dobijeni rezultat predstavlja relativnu vrednost u odnosu na standard.

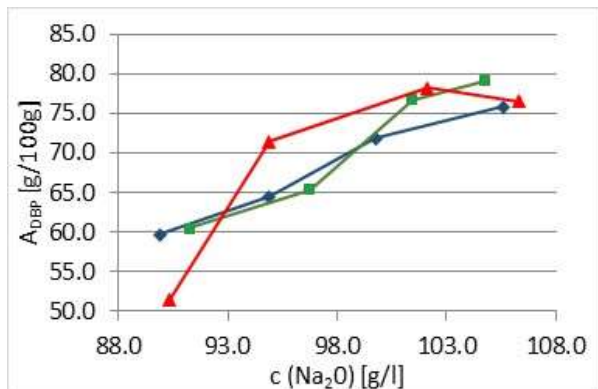
FT-IR snimanje rađeno je u laboratoriji «Donau Lab» Beograd, na uređaju BRUKER ALPHA Spectrometer, u opsegu 375-7500  $\text{cm}^{-1}$ , fotometrične preciznosti iznad 0,1%

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Podaci dobijeni analizom filtrata i prahova sintetisanih zeolita prikazani su u tabeli 1, kao i na dijagramima prikazanim na slikama 1-3. Kao što se vidi, koncentracija  $\text{Na}_2\text{O}$  u sistemu pokazuje značajan uticaj na analizirane osobine deterdžentskog zeolita. Takođe, može se videti da se sa povećanjem vremena kristalizacije uticaj koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  na karakteristike zeolita ne menja značajno, ali se u tom slučaju primeti razlika u intenzitetima odgovarajućih parametara. To se pre svega odnosi na jonoizmenjivački kapacitet zeolita kao i srednji prečnik, dok su vrednosti koje pokazuju zavisnost

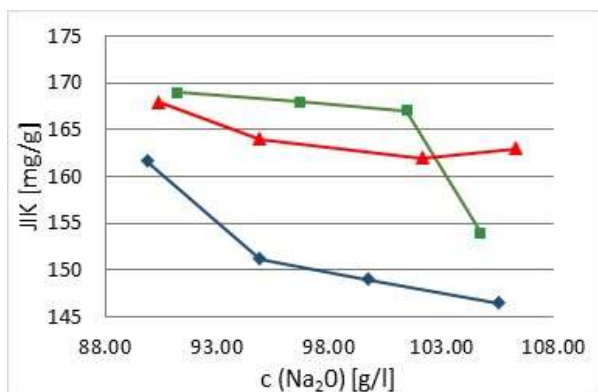
adsorpcije dibutil ftalata od koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  približne za sva vremena kristalizacije.

Adsorpcija dibutil ftalata pokazuje veliku zavisnost od koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  u sistemu (slika 1). Kroz sve tri serije sinteza, odnosno pri sva tri vremena kristalizacije, adsorpcija dibutil ftalata raste sa koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$ . Na dijagramu se vidi da ove krive pokazuju približne vrednosti.



Slika 1. Uticaj koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  na adsorpciju dibutil ftalata za vreme reakcije 60 (◆), 120 (■), i 150 (▲) minuta

Figure 1. Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration on dibutyl phthalate adsorption during 60 (◆), 120 (■), and 150 (▲) minutes of crystallization time



Slika 2. Uticaj koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  na jonoizmenjivački kapacitet za vreme reakcije 60 (◆), 120 (■), i 150 (▲) minuta

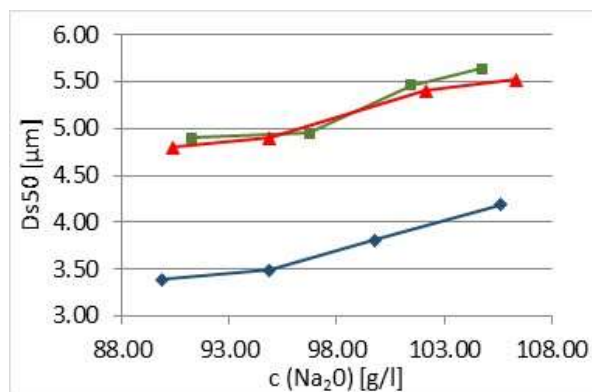
Figure 2. Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration on the ion exchange capacity after 60 (◆), 120 (■), and 150 (▲) minutes of crystallization time

Sa druge strane, vrednosti jonoizmenjivačkog kapaciteta pokazuju suprotnu zavisnost od adsorpcije (slika 2), pri čemu se na dijagramu zapaža i da su vrednosti jonoizmenjivačkog kapaciteta generalno imaju niži intenzitet pri najkraćem vremenu kristalizacije nego u druga dva slučaja. Primećuje se da postoji odstupanje kod poslednjeg uzorka za

vreme kristalizacije od 150 minuta gde se vrednost adsorpcije na 105 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  smanjuje a JIK povećava.

Kada je u pitanju uticaj koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  na srednji prečnik čestice takođe možemo uočiti pravilnu zavisnost, tačnije porast čestice sa koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$  (slika 3). Sa dijagrama se vidi i da su krive zavisnosti  $D_{s50}$  pri vremenima kristalizacije od 120 i 150 minuta vrlo slične, odnosno dobijene su jako bliske vrednosti, dok je pri istim uslovima ali tokom 60 minuta kristalizacije srednji prečnik čestice niži.

Kada je u pitanju uticaj koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  na srednji prečnik čestice takođe možemo uočiti pravilnu zavisnost, tačnije porast čestice sa koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$  (slika 3). Sa dijagrama se vidi i da su krive zavisnosti  $D_{s50}$  pri vremenima kristalizacije od 120 i 150 minuta vrlo slične, odnosno dobijene su jako bliske vrednosti, dok je pri istim uslovima ali tokom 60 minuta kristalizacije srednji prečnik čestice znatno niži.



Slika 3. Uticaj koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  na srednji prečnik čestice za vreme reakcije 60 (◆), 120 (■), i 150 (▲) minuta

Figure 3. Influence of  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration on the mean particle diameter after 60 (◆), 120 (■), and 150 (▲) minutes of crystallization time

XRD difraktogrami prahova zeolita pokazali su relativno dobre kristaliničnosti čak pri vremenu kristalizacije od 60 minuta (slike 4 i 5). Kristaliničnost zeolita kod oba uzorka dobijena pri najkraćem vremenu kristalizacije, iznosila je 95,0 za prah sintetisan pri nižoj koncentraciji  $\text{Na}_2\text{O}$  i 95,51% za prah sintetisan pri višoj koncentraciji  $\text{Na}_2\text{O}$ . Takođe kod ova dva uzorka uočena je i mala količina primese, odnosno pojave malih pikova koji, prema podacima iz kristalografske baze laboratorije, odgovaraju zeolitu ZK-14 čiji je stepen kristaliniteta 5% u oba slučaja. Na osnovu toga se može pretpostaviti da vre-

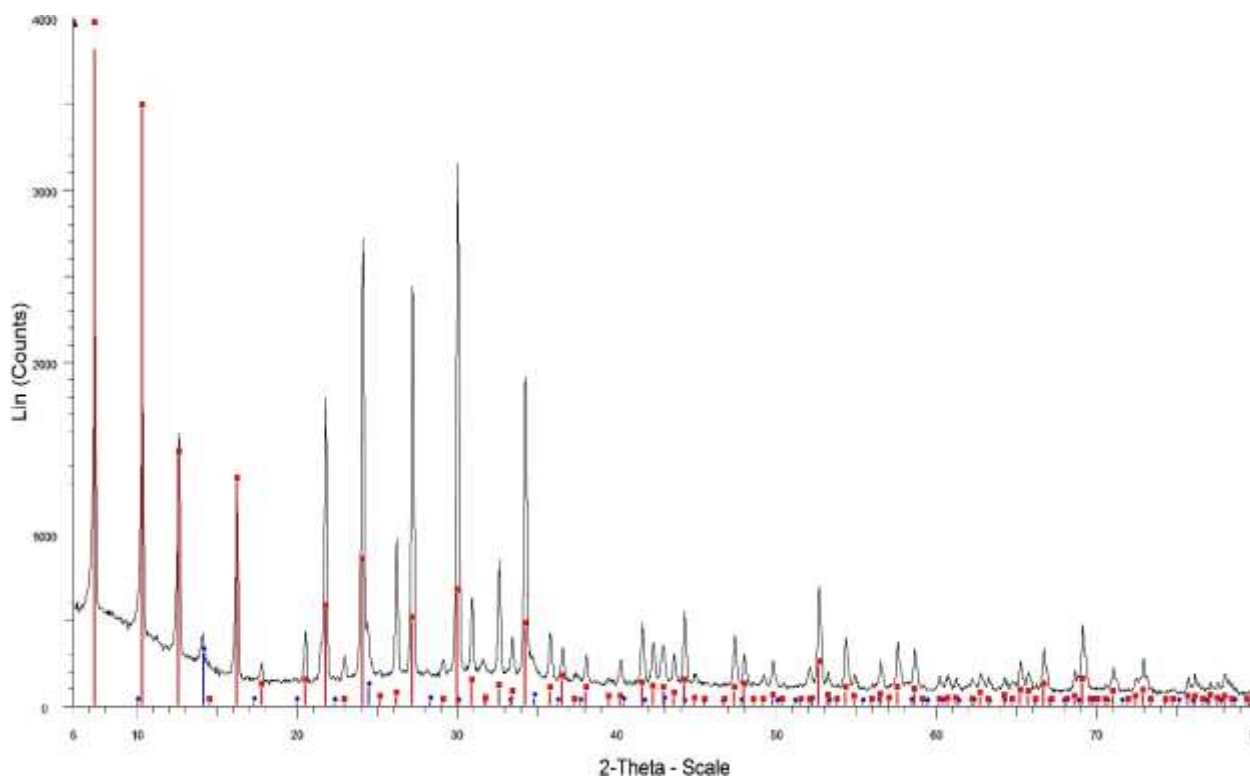
me kristalizacije od 60 minuta nije sasvim dovoljno za kristalizaciju čiste forme 4A zeolita, odnosno potpuno formiranje čestica kristala, što objašnjava i znatno niži jonoizmenjivački kapacitet kao i srednji prečnik čestice. Prahovi sintetisani tokom 120 minuta, pokazuju veće vrednosti kristaliničnosti, i to prventveno u sistemu sa većom koncentracijom

$\text{Na}_2\text{O}$ , gde je kristaliničnost 103,7 % (slika 7), dok je u sistemu sa nižom koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$  dobijen prah kristaliničnosti 96,64% (slika 6). Kao što je pomenuto, stepen kristaliniteta predstavlja relativnu vrednost u odnosu na odgovarajući standard, te je moguće da bude iznad 100%.

Tabela 1. Ispitivane karakteristike prahova 4A zeolita dobijenih pri različitim koncentracijama  $\text{Na}_2\text{O}$  u sistemu i različitim vremenima kristalizacije

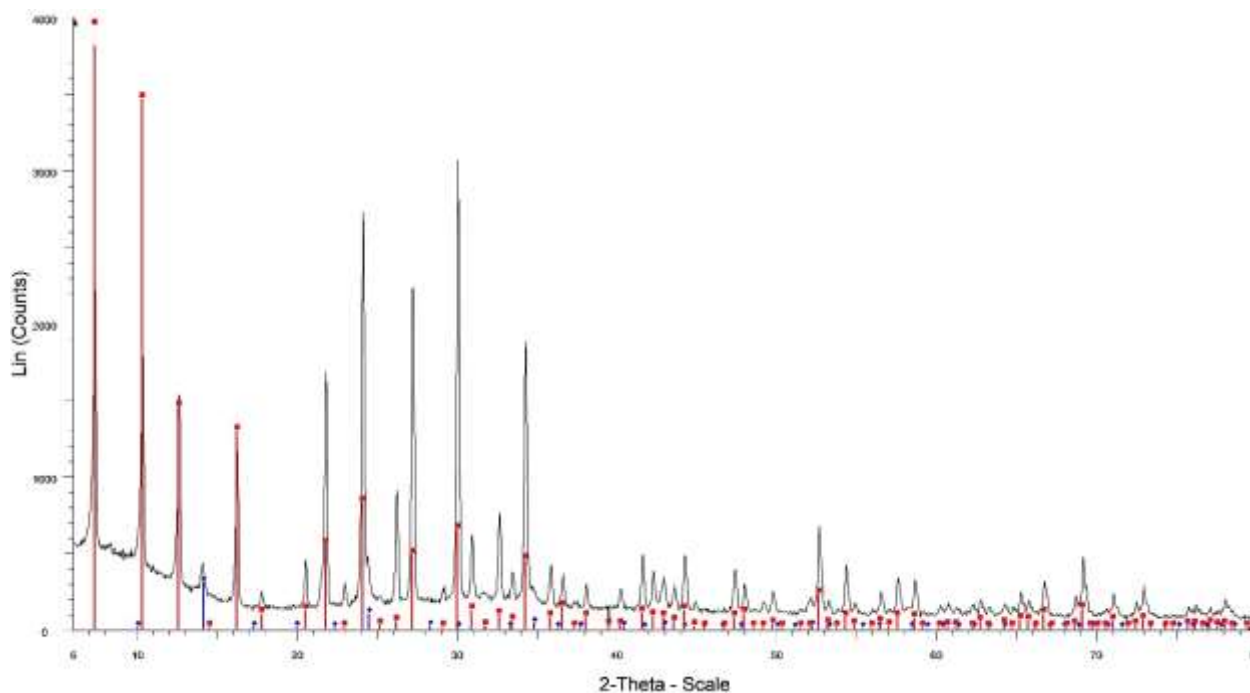
Table 1. The investigated characteristics of zeolit 4A powders obtained at different  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration in reaction system and different crystallization time

| Br. sinteze                                     | 1     | 2     | 3     | 4      | 5     | 6     | 7      | 8      | 9     | 10    | 11     | 12     |
|---|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| $T_{\text{krist.}}$ [min]                       | 60    | 60    | 60    | 60     | 120   | 120   | 120    | 120    | 150   | 150   | 150    | 150    |
| $c_{\text{Na}_2\text{O}(\text{filtrat})}$ [g/l] | 89.88 | 94.89 | 99.74 | 105.59 | 91.22 | 96.72 | 101.44 | 104.74 | 90.35 | 94.89 | 102.15 | 106.33 |
| $A_{\text{DBP}}$ [g/100g]                       | 59.68 | 64.46 | 71.82 | 75.83  | 60.45 | 65.37 | 76.72  | 79.12  | 51.55 | 71.44 | 78.21  | 76.52  |
| $D_{s50}$ [µm]                                  | 3.39  | 3.49  | 3.81  | 4.18   | 4.90  | 4.95  | 5.46   | 5.64   | 4.80  | 4.90  | 5.40   | 5.52   |
| JIK [mg/g]                                      | 161   | 151   | 149   | 146    | 169   | 168   | 167    | 154    | 168   | 164   | 162    | 163    |



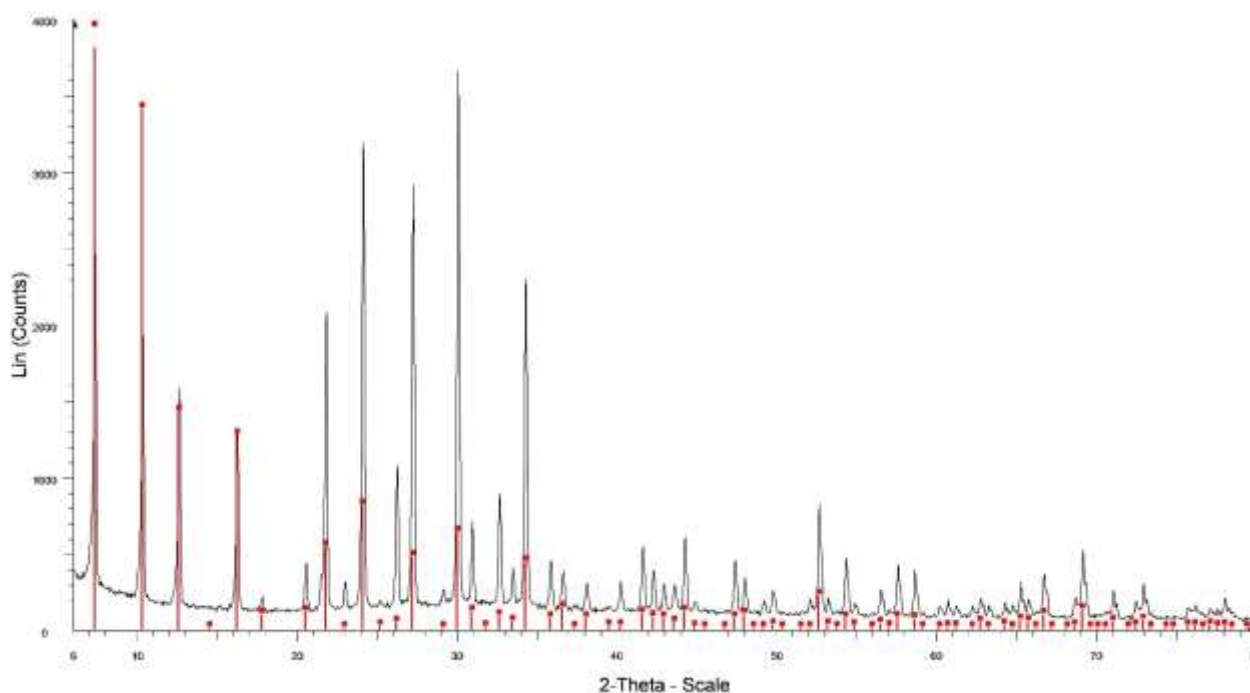
Slika 4. Difraktogrami uzoraka zeolita 4A nakon 60 minuta kristalizacije u sistemu sa 89,88g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  (sinteza 1), zeolit 4A (-), zeolit ZK14 (-)

Figure 4. XRD pattern of zeolite 4A samples obtained after 60 minutes of crystallization time at 89,88 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration (synthesis 1), zeolite 4A (-), zeolite ZK14 (-)



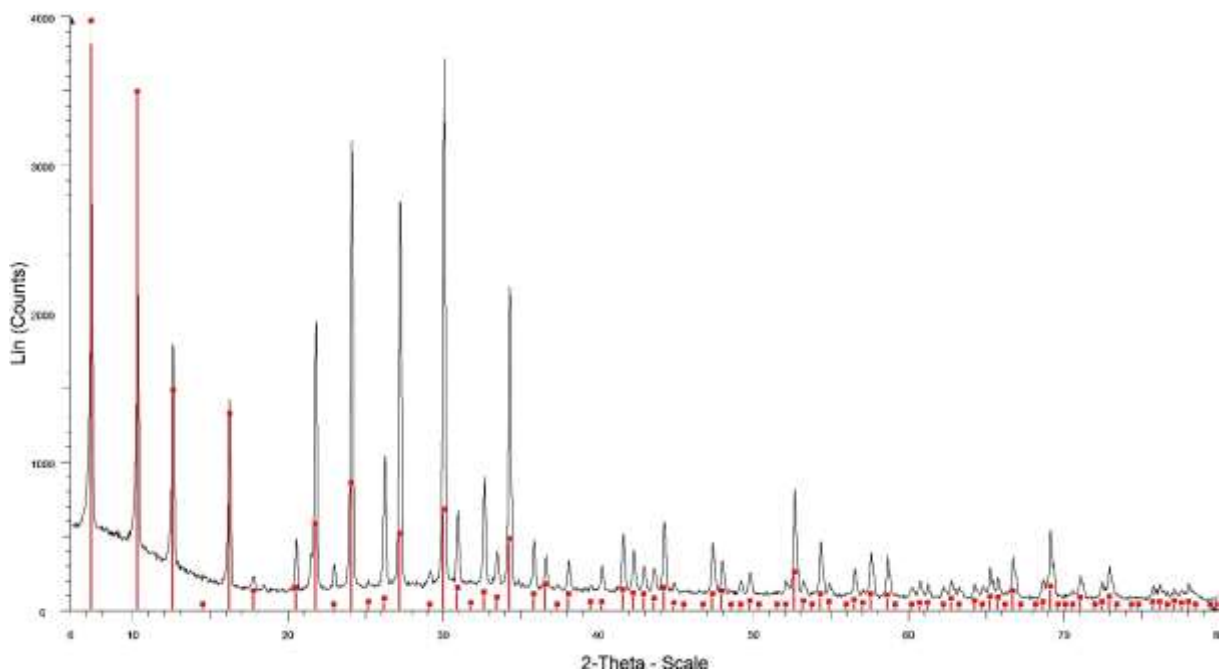
Slika 5. Difraktogrami uzoraka zeolita 4A nakon 60 minuta kristalizacije u sistemu sa 105,95g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  (sinteza 4), zeolit 4A (-), zeolit ZK14 (-)

Figure 5. XRD pattern of zeolite 4A samples obtained after 60 minutes of crystallization time at 105,95 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration (synthesis 4), zeolite 4A (-), zeolite ZK14 (-)



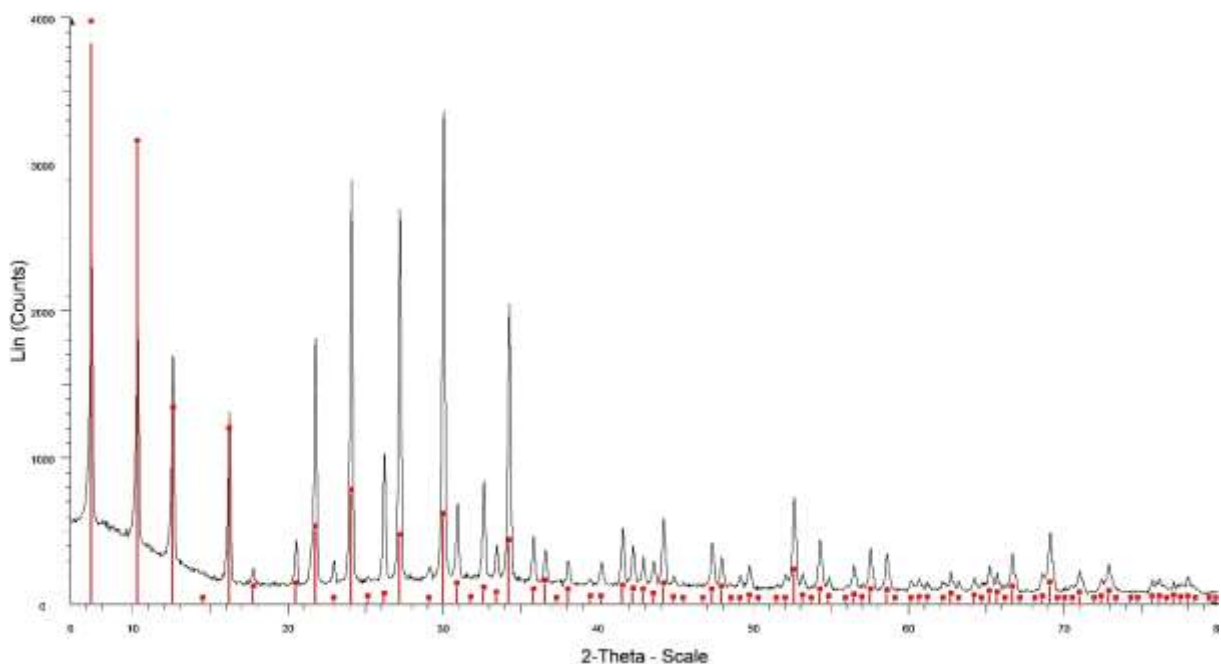
Slika 6. Difraktogrami uzoraka zeolita 4A nakon 120 minuta kristalizacije u sistemu sa 91,22g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  (sinteza 5)

Figure 6. XRD pattern of zeolite 4A samples obtained after 120 minutes of crystallization time at 91,22 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration (synthesis 5)



Slika 7. Difraktogrami uzoraka zeolita 4A nakon 120 minuta kristalizacije u sistemu sa 104,74g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  (sinteza 8)

Figure 7. XRD patern of zeolite 4A samples obtained after 120 minutes of crystallization time at 104,74 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration (synthesis 8)



Slika 8. Difraktogrami uzoraka zeolita 4A nakon 150 minuta kristalizacije u sistemu sa 90,35g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  (sinteza 9)

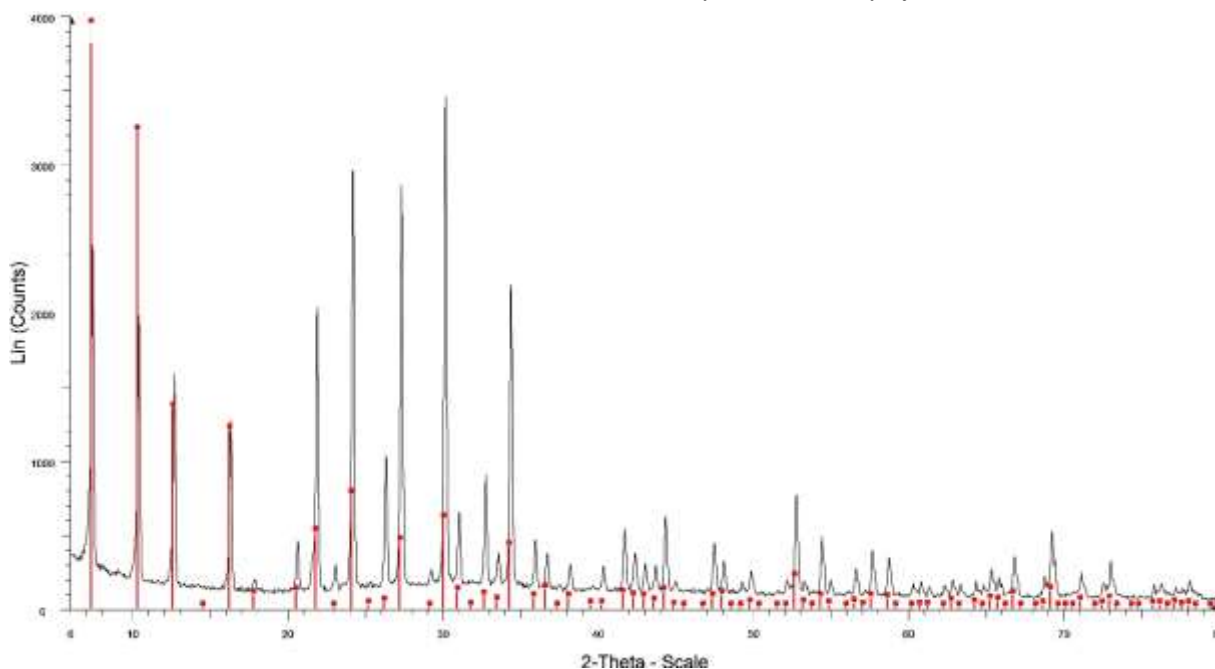
Figure 8. XRD patern of zeolite 4A samples obtained after 150 minutes of crystallization time at 90,35 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration (synthesis 9)

U slučaju vremena kristalizacije od 150 minuta, iz sistema sa najnižom koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$  dobijen prah je kristaliničnosti 101,44% (slika 8), dok kristaliničnost praha iz sistema sa najvišom koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$  nakon 150 minuta reakcije iznosi 98,44 %. I ovde je, kao i u slučaju analiza

adsorpcije DBF i jonoizmenjivačkog kapaciteta (slike 1 i 2), zapaženo odstupanje od uočenih trendova kod praha iz sinteze broj 12, odnosno praha sintetisanog u sistemu sa najvišom koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$  tokom 150 minuta kristalizacije. Dok za niže koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  u sistemu koje su se kretale

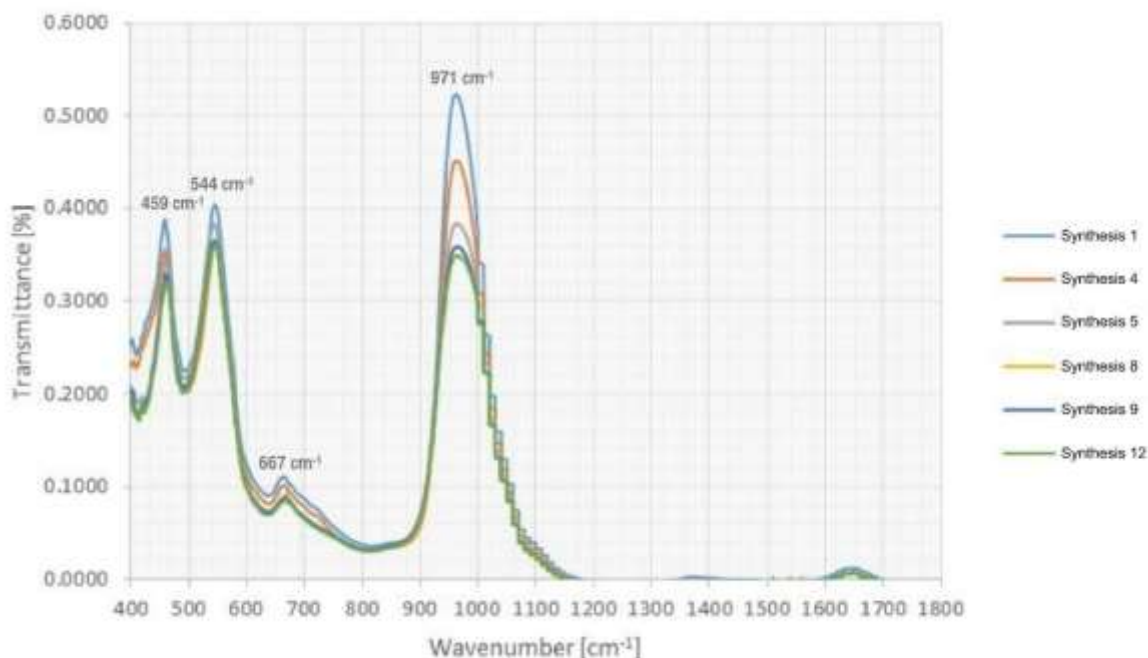
oko  $90 \pm 1,5$  g/l postoji značajan rast kristaliničnosti od 60 do 150 minuta kristalizacije, kod sistema sa koncentracijom  $\text{Na}_2\text{O}$  od  $105 \pm 1,5$  g/l najviša kristaliničnost je dobijena nakon 120 minuta krista-

lizacije. Nakon 150 minuta (slika 9), kao što se vidi, došlo je do pada kristalizacije što je moguć uzrok blagog pada jonoizmenjivačkog kapaciteta i porasta kapaciteta adsorpcije DBP.



Slika 9. Difraktogrami uzoraka zeolita 4A nakon 150 minuta kristalizacije u sistemu sa  $106,33$  g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  (sinteza 12)

Figure 9. XRD pattern of zeolite 4A samples obtained after 150 minutes of crystallization time at  $106,33$  g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  concentration (synthesis 12)



Slika 10. FT-IR spektri prahova 4A zeolita iz sinteza za vremena kristalizacije 60 (sinteze 1 i 4), 120 (sinteze 5 i 8) i 150 minuta (sinteze 9 i 12)

Figure 10. FT-IR spectra of zeolite 4A powders obtained from different synthesis after 60 (synthesis 1 and 4), 120 (synthesis 5 and 8) i 150 minutes (synthesis 9 and 12) of crystallization time

FT-IR analiza (slika 10) pokazuje jasna poklapanja karakterističnih pikova kod svih analiziranih prahova. Ova vrsta spektroskopije registruje vibracije i druga pomeranja koja potiču od različitih veza unutar kristalne rešetke i to, za zeolit 4A između 400-500  $\text{cm}^{-1}$  (vibracije T-O veza, karakteristično savijanje O-Si-O i O-Al-O mostova), 500-650  $\text{cm}^{-1}$  (prisustvo D4R prstena), 650-720  $\text{cm}^{-1}$  (simetrično istezanje T-O veza) i 950-1100  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrično istezanje Si-O-Si i Si-O-Al veza, odnosno kiseoničnog mosta) [18,19], kao i da nema izraženih nekarakterističnih pikova. Ipak, u zoni talasnih dužina od oko 400-450  $\text{cm}^{-1}$  primetno je odstupanje spektra za uzorke iz sinteza 1 i 4. S obzirom da je ova zona posebno osetljiva na eventualne deformacije i nepravilnosti u kristalnoj strukturi, možemo pretpostaviti da to ima veze sa nižom kristaliničnošću kao i prisustvom manje količine ZK-14 zeolita uočena XRD analizom kod ta dva uzorka. Pikovi oo. Zbog uslova snimanja manji deo spektra karakterističnog za 4A zeolita, 200-400  $\text{cm}^{-1}$  nije snimljen.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da porast koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  uzrokuje i povećanje kapaciteta adsorpcije površinski aktivnih materija. Pri tom takođe dolazi i do smanjenja jonoizmenjivačkog kapaciteta kao negativnog efekta. Kako su oba parametra, i kapacitet adsorpcije PAM i jonoizmenjivački kapacitet, među najbitnijim karakteristikama koje određuju kvalitet zeolita za upotrebu u proizvodnji deterdženata vrlo je bitno pravilnim određivanjem uslova reakcije pronaći ravnotežu ova dva parametra.

Vreme kristalizacije od 60 minuta nije dovoljno za pravilnu kristalizaciju zeolita 4A pri ispitivanim uslovima. Ipak, i za tako kratko vreme kristalizacije u slučaju više koncentracije  $\text{Na}_2\text{O}$  dobijaju relativno visoke vrednosti adsorpcije DBP od 71,82 i 75,83 g/100g zeolita. Može se pretpostaviti da je razlog tome to što je čestica manja i nepravilnijeg oblika, pa je površina dostupna za adsorpciju dibutil ftalata približna onoj kod kristala pravilnog oblika. Može se zaključiti da je vreme kristalizacije od 120 minuta sasvim dovoljno za dobijanje zadovoljavajućih prahova 4A zeolita.

Podaci dobijeni FT-IR analizom pokazali su se kao korisni, posebno u kombinaciji sa XRD analizom, ali bi pun potencijal ove instrumentalne metode posebno došao do izražaja kod karakterizacije prahova sa izraženijim razlikama unutar kristalne rešetke, što će biti predmet daljeg rada u ovoj oblasti.

#### 5. LITERATURA

- [1] J.Đurđić, M. Janković, Z. Obrenović, V. Damjanović, Ž.Ostojić, Lj. Janković (2016) Uticaj vrste procesnog rastvora na fizičko-hemijske karakteristike zeolita, Tehnološki fakultet Zvornik, 9. međunarodna konferencija „Savremeni materijali“, Banja Luka 4.-5. septembar 2016.
- [2] M.Janković (2014) Uticaj procesnih parametara na kapacitet sorpcije vode 4A zeolita, diplomski rad, Tehnološki fakultet, Zvornik.
- [3] D.Georgiev, B.Bogdanov, K.Angelova, I.Markovska, Y.Hristov (2009) Synthetic zeolites – Structure, clasifikation, current trends in zeolite synthesis, review, Prof. Dr. Assen Zlatarov University - Burgas, International Science conference: Economics and Society development on the Base of Knowledge, Stara Zagora, Bulgaria, 4th- 5th June 2009.
- [4] Transparency Market Research (2017) Global Synthetic Zeolite Market: Manufacturers Focus on Construction, Adsorbents after Conquering Detergents Industry, notes TMR, Transparency Market Research, dostupno na: <https://www.transparencymarketresearch.com/press-release/synthetic-zeolites-market.htm>. [Pristupano: 24. decembra 2017.]
- [5] S.M.Auerbach, K.A.Carrado, P.K.Dutta (2003) Handbook of Zeolite Science and Technology, [e-book], New York: Marcel Dekker, Inc. Dostupno na: <https://books.google.ba/books?id=ili08k1F4gC&printsec=frontcover&hl=sr#v=onepage&q&f=false> [Pristupano: 24. decembra 2017.];
- [6] H.Upadek, B.Kottwitz, B.Schreck (1996) Tenside Surface Detergente, 33 (5), 385-394.
- [7] F.D. Renzo (1998) Zeolites as tailor-made catalysts: control of the crystal size, Microporous and Mesoporous Materials, 41, 37–40.
- [8] S.Bosnar, J.Bronić, I.Krznarić, B.Subotić (2005) Influence of the concentrations of aluminium and silicon in the liquid phase on the growth kinetics of zeolite A and X microcrystals, Croatica Chemica Acta, 78, 1-8.
- [9] C.Kosanović, T.A.Jelić, J.Bronić, D.Kralj, B.Subotić (2011) Chemically controlled particulate properties of zeolites: towards the face-less particles of zeolite A. Part 1. Influence of the batch molar ratio  $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$  on the size and shape of zeolite A crystals, Microporous and Mesoporous Materials, 137, 72–82.
- [10] M.Alkan, Ç.Hopa, Z.Yilmaz, H.Güler (2005) The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, Microporous and Mesoporous Materials, 86, 176–184.
- [11] S.Bosnar, J.Bronić, Đ.Brlek, B.Subotić (2011) Chemically controlled particulate properties of zeolites: towards the face-less particles of zeolite A. 2. Influence of aluminosilicate batch concentration and alkalinity of the reaction mixture (hydrogel) on the size and shape of zeolite A crystals, Microporous and Mesoporous Materials, 142, 389–397.



- [12] J.Bronić, A.Palčić, B.Subotić, L.Itani, V.Valtchev (2012) Influence of alkalinity of the starting system on size and morphology of the zeolite A crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 132, 973–976.
- [13] Lj.Vasiljević, B.Škundrić, D.Lazić, M.Gligorić, V.Mičić (2014) Influence of the crystallization temperature on the absorption of dibutyl phthalate in zeolite A, *Contemporary Materials*, V-2, 197-202.
- [14] S.Bosnar, B.Subotić (2008) Temperature influence on the zeolite A crystallisation process, "Ruđer Bošković" Institute - Zagreb, 11th Croatian symposium on zeolites, Split, Croatia, 26-27. September 2008.
- [15] B.Bayati, A.A.Babaluo, R.Karimi (2008) Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: the effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2653–2657.
- [16] G.Li (2005) FT-IR studies of zeolite materials: Characterization and environmental applications, PhD thesis, University of Iowa.
- [17] B.Bardakçi, S.Bahçeli (2009) FTIR study of modification of transition metal on zeolites for adsorption, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 48, 615-620.
- [18] K.Byrappa, B.V.Kumar (2007) Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy, *Asian Journal of Chemistry*, 19(6), 4933-4935;
- [19] W.Mozgawa, M.Król, K.Barczyk (2011) FT-IR studies of zeolites from different structural groups, *Chemik*, 65(7), 667-674.

## ABSTRACT

### INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON PROPERTIES OF THE 4A ZEOLITE WITH X-RAY AND FT-IR INSTRUMENTAL METHODS CHARACTERIZATION

*For more than three decades 4A zeolite has been an irreplaceable ingredient of powder detergents, but there is still striving to its improvement in order to meet the ever more stringent market and environmental demands. Alumina d.o.o., as one of the world-renowned producers of this zeolite, tends to meet these requirements, and one of the latest examples is the work on the production of zeolite 4A with increased adsorption of surface active substances, and the testing of parameters for the synthesis of such a zeolite as well as its characterization is the subject of this paper. The zeolite synthesis were performed to examine the effect of the Na<sub>2</sub>O concentration in the reaction system, as well as the crystallization time on the characteristics of detergent zeolite, namely: the adsorption of dibutylphthalate (DBP), the mean particle diameter, and the ion exchange capacity. The additional characterization of the samples was performed by XRD and FTIR instrumental methods.*

*It's shown that the conditions examined have a significant effect on the characteristics of the synthesized powders. In general, at all crystallization times, adsorption of DBP, as well as the mean diameter, increases with the increase in Na<sub>2</sub>O concentration, while the ion exchange capacity decreases, and it is very important to find the right conditions in which all the parameters will be satisfactory. The influence of the crystallization time is not significantly pronounced when adsorption is concerned, but it is on the other characteristics of zeolite. XRD diffractograms and FT-IR spectroscopy showed the effect of reaction conditions on the crystallinity of the synthesized powders, and the relationship between the crystallinity and other characteristics of 4A zeolite.*

**Keywords:** 4A zeolite, adsorption of dibutyl phthalate, instrumental methods characterization, influence of concentration, influence of crystallization time, surface active substances.

*Scientific paper*

*Paper received: 15. 02. 2018.*

*Paper accepted: 21. 03. 2018.*

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