

Sinteza inovativnih keramičkih sorbenata i nosača katalizatora hijerarhijske poroznosti

VESNA D. NIKOLIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog
fakulteta, Beograd

JOVANA M. ĐOKIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Beograd

DENIS P. DINIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

ALEKSANDAR D. MARINKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

SANJA O. JEVTIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

ZORAN M. ANDIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Beograd

ŽELJKO J. KAMBEROVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.067.124

620.1:666.3

DOI: 10.5937/tehnika2303269K

Porozna keramika sa industrijskog aspekta predstavlja značajan materijal, međutim, za njenu pripremu se još uvek traže ekonomski i tehnološki prihvatljiva rešenja. Kontrola poroznosti predstavlja ključan korak u postizanju željenih svojstava za određenu primenu. U cilju dobijanja multiporozne keramike u ovom radu korišćena je kaolinska glina i polistirenske perle kao organska žrtvena faza. Uzorci su nakon mešanja sinterovani na 1050 °C tokom 1 h. Karakterizacija je obuhvatila infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuću elektronsku mikroskopiju (SEM), rendgensku difrakcionu analizu (XRPD), elementnu CHNS analizu i ispitivanje pritisne čvrstoće. Analiza dobijenih rezultata pokazala je da se hijerarhijski uređena, multiporozna keramika, odgovarajućih mehaničkih svojstava može pripremiti u prisustvu organske komponente čijim sagorevanjem tokom sinterovanja zaostaju pore različitih dimenzija.

Ključne reči: kaolinska glina, sorbenti, katalizatori, polistiren, hijerarhijska poroznost

1. UVOD

Među velikim brojem metoda za otklanjanje zagađujućih materija iz otpadnih voda, kao što su teški metali, lekovi ili boje, adsorpcione tehnologije su našle najširu primenu zahvaljujući visokoj efikasnosti prečišćavanja [1]. Porozni keramički materijali, zbog svoje otvorene strukture, visoke specifične površine, velike

propustljivosti, stabilnosti na povišenim temperaturama i niske vrednosti gustine pokazali su se kao dobri sorbenti, nosači katalitički aktivnih materija, zatim u metalurgiji, kao i u raznim drugim oblastima [2-8]. U današnje vreme postoji veliki broj različitih metoda sinteze, bilo poroznih materijala, bilo finih čestica na bazi keramike, poput replikacije polimera [6,10], modifikovane sol-gel metode [7, 10], sinterovanja zelenih tela pripremljenih od početnih keramičkih prahova [9,10] i eksterne gelatizacije [11]. Drah i saradnici sintetisali su mezoporozne sorbente na bazi γ -glinice za uklanjanje teških metala modifikovanim sol-gel postupkom. Koristili su mikrosfere metil metakrilata (metil-2-metilprop-2-enoata) kao sagorevajući aditiv za formiranje mezopora u procesu žarenja. Vodeni

Adresa autora: Vesna Nikolić, Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd, Karnegijeva 4

e-mail: vnikolic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 05.04.2023.

Rad prihvaćen: 28.05.2023.

rastvor $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ korišćen je kao prekursor za γ -glinicu. Rastvor prekursora i polimerne mikrosfere su pomešani, zatim osušeni i žareni na 800°C tokom 5 h [7]. Metoda koju je razvila ova grupa pokazala se kao pogodna za sintezu visoko efikasnih sorbenata uređene poroznosti, namenjenih za uklanjanje Pb^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+} jona.

Cilj predstavljenog istraživanja bio je da se ispita mogućnost sinteze keramičkih sorbenata/nosača katalizatora na bazi kaolinske gline koji bi posedovali hijerarhijski uređenu kontrolisanu otvorenu poroznost. Imajući na umu da rast otvorene poroznosti direktno utiče na povećanje ukupne specifične površine, što je od velikog značaja za stepen adsorpcije i za depoziciju katalitički aktivnih materija, u opisanom postupku korišćene se polistirenske perle kao organski aditiv, kako bi se formirala otvorena poroznost keramike.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

2.1. Materijali i metode

Za sintezu poroznih keramičkih uzoraka, korišćen je prah kaolinske gline sa veličinom čestica od $43 \mu\text{m}$ (99%, Zorka Alas Kamen) i faznog sastava (mas.%): SiO_2 -69,20, Al_2O_3 -18,90, Fe_2O_3 -1,40, TiO_2 -0,83, CaO -0,42, MgO -0,46, Na_2O -0,10 i K_2O -2,89, zatim umrežene polistirenske perle sa fosfatnom grupom veličine čestica od 0,31 do 1,65 mm (Lewatit® VP OC 1026) i demineralizovana voda.

Prethodno definisane mase polistirenskih perli i suvog praha gline pomešane su tako da sadržaj perli iznosi ukupno 27 mas.%. Nakon 15 min mešanja suvih komponenti, postepeno je dodato 40 mas.% vode i mešanje je nastavljeno još 15 min mehaničkom mešalicom (pri brzini mešanja od 250 obr min^{-1}) do dobijanja guste paste. Pasta je zatim ručno oblikovana u cilindre. Dobijeno je pet zelenih uzoraka (označenih kao PS-ZE), koji su sušeni tokom 48 h na sobnoj temperaturi kako bi se vlaga ravnomerno raspodelila u uzorcima. Zeleni uzorci su zatim sinterovani na 1.050°C tokom 1 h u cilju dobijanja konačnog proizvoda (označenog kao PS-SI).

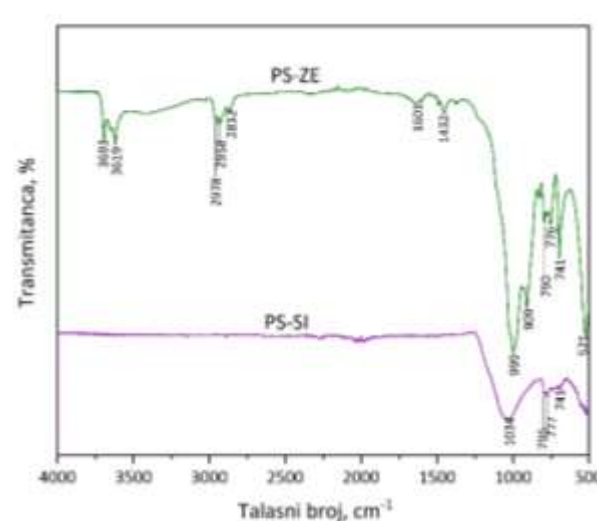
2.2. Karakterizacija

Karakterizacija zelenog i sinterovanog uzorka obuhvatila je infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom transformacijom (FTIR) kako bi se analizom prisustva funkcionalnih grupa utvrdilo da li je organska komponenta u potpunosti sagorela tokom sinterovanja i rendgensku difrakcionu analizu praha (XRPD) radi utvrđivanja faznog sastava. Sinterovani uzorak je dodatno karakterisan metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) u cilju određivanja morfologije površine čestica, a izvršene su i elementna CHNS analiza, određivanje gustine i ispitivanje pritiska čvrstoće. FTIR spektri su snimljeni pomoću uređaja

Nicolet™iSTM10 FT-IR Spectrometer (Thermo Fisher SCIENTIFIC) sa Smart iTR™ Attenuated Total Reflectance (ATR), u opsegu $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ i sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Morfologija sinterovanog uzorka ispitana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa FESEM, TESCAN MIRA 3 XMU. Ispitivana površina je naparena tankim slojem zlata u cilju povećanja provodljivosti (Polaron SC503, Fisons Instruments). Ispitivanje faznog sastava zelenog i sinterovanog uzorka izvršeno je na rendgenskom difraktometru PHILIPS, model PW-1710. Intenziteti difraktovanog rendgenskog zračenja ($\lambda=0,154178 \text{ nm}$) mereni su na sobnoj temperaturi sa korakom 2θ 0,02, u opsegu 2θ 5 do 80, sa vremenom zadržavanja od 1 s. Količina ugljika u uzorku nakon sinterovanja određena je pomoću Vario EL III - Elementar CHNS analizatora. Vrednost gustine sinterovanog uzorka određena je iz odnosa mase i zapremine. Konačno, pritiska čvrstoća uzorka u obliku diska, prečnika 30 mm, ispitana je na servo-hidrauličkom uređaju Shimadzu UH-F1000kNI, pri brzini klipa od 2 mm min^{-1} .

3. REZULTATI I DISKUSIJA

FTIR spektri uzoraka, pre (PS-ZE) i nakon sinterovanja (PS-SI), predstavljeni su na slici 1.



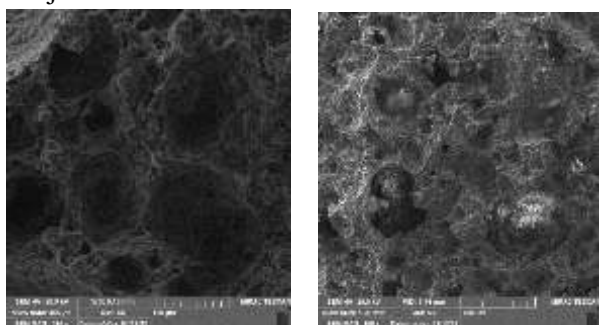
Slika 1 – FTIR spektri PS-ZE i PS-SI uzoraka

Vibracione trake na 3693 i 3619 cm^{-1} , prisutne u FTIR spektru uzorka PS-ZE, odgovaraju vibracijama hidroksilnih grupa u kaolinu, Si-O(H)-Al , što ukazuje na njihovo prisustvo pre sinterovanja. Ovaj zaključak potvrđuje i prisustvo trake na 1601 cm^{-1} , koja potiče od vibracija savijanja unutar hidroksilne grupe. Trake na 2.978 , 2.958 i 2.832 cm^{-1} potiču od asimetrične i simetrične vibracije istezanja metilenske grupe prisutne u strukturi polistirena. Traka na 1432 cm^{-1} pripisuje se vibraciji savijanja C-H veze u metilenskoj grupi [11]. Asimetričnim Si-O-Si

vibracijama istezanja u strukturi kaolina mogu se pripisati vibracione trake na 999 i 909 cm^{-1} . Traka na 521 cm^{-1} odgovara simetričnoj Si-O-Si vibraciji savijanja, dok trake na 790 i 776 cm^{-1} predstavljaju dublet koji je karakterističan za kvarc prisutan u glini. Vibraciona traka na 741 cm^{-1} odgovara vibracijama Al-OH veza iz Al_2O_3 [14].

Izostanak traka koje su povezane sa polistirenom i hidroksilnom grupom u sinterovanom uzorku PS-SI ukazuju na to da se struktura polistirena degradira tokom tretmana na visokim temperaturama. Nakon termičkog tretmana PS-ZE, pojava trake koja se uočava u spektru PS-SI na 1034 cm^{-1} je rezultat kristalizacije i sinterovanja kaolina. Takođe, trake na 790 i 777 cm^{-1} pripisane su vezama u strukturi kvarca, što je u skladu sa rezultatima XRD analize koja pokazuje smanjenje intenziteta pikova koji pripadaju kaolinu [15]. Rezultati elementne CHNS analize pokazali su da je udeo ugljenika u PS-SI uzorku svega 0,13 mas.%, što još jednom ukazuje da je organska komponenta degradirana tokom sinterovanja.

SEM fotografije uzorka PS-SI (slike 2a i b) pokazuju da ima sunderastu strukturu koja je nastala sinterovanjem zelenog uzorka u kome su bile prisutne polistirenske perle različite veličine i sfernog oblika. Za razliku od čestica nepravilnog oblika, prisustvo sfera je obezbedilo pravilno pakovanje perli, dok je sunderasta struktura i gruba morfologija površine rezultat razgradnje polistirena tokom sinterovanja.



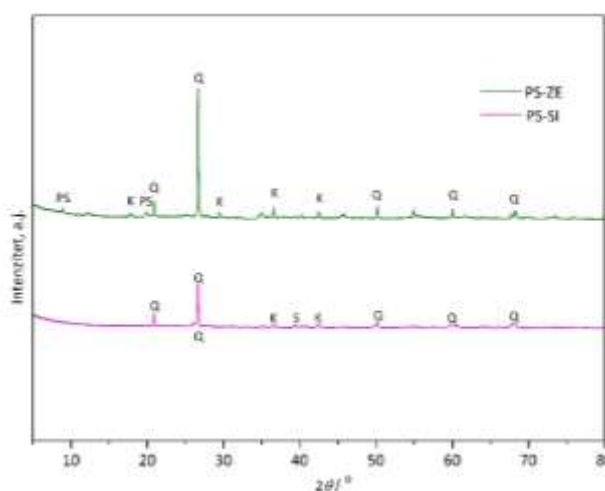
Slika 2 - SEM fotografije uzorka PS-SI pri različitim uvećanjima

SEM analiza uzorka PS-SI ukazala je na to da je došlo do kontakta između pojedinačnih čestica, ali je takođe evidentno da nije došlo do povećanja kontaktne površine, što navodi na zaključak da proces sinterovanja nije završen.

Priprema keramike u prisustvu polistirenskih perli omogućava dobijanje materijala koji su potencijalni adsorbenti ili nosači katalitički aktivnih supstanci, dok se otvorena hijerarhijska poroznost može ostvariti

povećanjem sadržaja organske komponente tokom pripreme keramike.

Rezultati XRPD analize zelenog i sinterovanog uzorka predstavljeni su na slici 3. Difraktogram zelenog uzorka (PS-ZE) pokazuje da on sadrži kaolin i kvarc, dok se refleksije na $2\theta^\circ$: 9,5 i 19 mogu pripisati polistirenu. Izostanak polistirena u sinterovanom uzorku (PS-SI) ukazuje na to da on više nije prisutan u sistemu, što je u skladu sa rezultatima FTIR i CHNS analiza. Dalje, uočava se i smanjenje intenziteta refleksija koje potiču od kaolina što je posledica formiranja aluminijum-silikatne spinelne faze ($2\theta^\circ = 27$ i 40) [18].



Slika 3 – Difraktogrami praha zelenog i sinterovanog uzorka (K – kaolin, Q – kvarc, S – aluminijum-silikatni spinel, PS – polistiren)

Prisustvo čestica polistirena pravilnog geometrijskog oblika koje je omogućilo efikasno pakovanje rezultiralo je ujednačenom raspodelom poroznosti, odnosno gustine, što je značajno doprinelo dobijanju zadovoljavajućih mehaničkih svojstava [16, 17].

Rezultati merenja gustine i pritiska čvrstoće uzorka PS-SI dobijeni na osnovu pet ponovljenih merenja prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Prosečna gustina i pritiska čvrstoća

Parametar	Uzorak
Prosečna gustina, g cm^{-3}	1,58
Prosečna vrednost pritiska čvrstoće, MPa	1,42

Iz tabele 1 uočava se da je prosečna vrednost gustine sinterovanog uzorka iznosila je 1,58 g cm^{-3} , dok je prosečna pritiska čvrstoća dostigla vrednost od 1,42 MPa. Izmerena pritiska čvrstoća ima uporedivu vrednost sa rezultatima prikazanim u drugim istraživanjima. Tako su Akpınar i saradnici [16] pokazali da kompozitne mulitne pene ojačane česticama silicijum-karbida imaju pritisku čvrstoću od 1,11 MPa, pri gustinama pena od 0,44 g cm^{-3} , u proseku. Pene od glinice koje su sintetisali Plesch i saradnici [17], koje su

namenjene za upotrebu u fotokatalitičkom prečišćavanju vode, imale su prosečnu pritisnu čvrstoću od 0,59 MPa. Dobijeni rezultati ispitivanja ukazali su da se materijal kontrolisane poroznosti u kombinaciji sa zadovoljavajućim mehaničkim svojstvima može dobiti sagorevanjem polistirenskih perli tokom sinterovanja porozne keramike. Uz to, povećanje sadržaja polistirena ima potencijal da omogući značajno povećanje otvorene poroznosti.

4. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je da se ispita mogućnost sinteze keramičkih sorbenata i nosača katalizatora sa hijerarhijski uređenom, kontrolisanom, otvorenom poroznošću. Kako bi se dobila odgovarajuća poroznost korišćene su polistirenske perle (27 mas.%) kao organski dodatak koji sagoreva. Keramika je sinterovana na 1050°C. Analiza je pokazala da se primenjenom metodom postiže otvorena poroznost uz zadovoljavajuća mehanička svojstva: pritisna čvrstoća od 1,42 MPa. Iako je na osnovu SEM analize zaključeno da bi dalja istraživanja trebalo da se usmere na optimizaciju temperaturno-vremenskog režima, kako bi se završio proces sinterovanja, kao i na optimizaciju početnog sadržaja polistirenskih perli rezultati prikazanog ispitivanja ukazali su da je moguće sintetisati keramičke materijale sa otvorenom poroznošću dodavanjem i sagorevanjem polistirenskih perli tokom procesa sinterovanja.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje je omogućilo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (evidencioni ugovori broj: 451-03-47/2023-01/200287, 451-03-47/2023-01/200135, 451-03-47/2023-01/200-288).

LITERATURA

- [1] Hadi P, Barford J, McKay G. Synergistic effect in the simultaneous removal of binary cobalt–nickel heavy metals from effluents by a novel e-waste-derived material, *Chemical Engineering Journal*, Vol 228, pp. 140-146, 2013.
- [2] Nikolić V, Kamberović Ž, Ranitović M, Gavrilovski M, Anđić Z. Synthesis of novel WO₃/ZrSiO₄ catalysts for dehalogenation of halogenated hydrocarbons, *Metallurgical and Materials Engineering*, Vol 25, pp. 31-37, 2019.
- [3] Cao J, Rambo C.R, Sieber H. Preparation of Porous Al₂O₃-Ceramics by Biotemplating of Wood, *Journal of Porous Materials*, Vol 11, pp. 163–172, 2004.

- [4] Twig M. V, Richardson J. T. Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol 80, pp. 183–189, 2002.
- [5] Damoah L. N. W, Zhang L, AlF₃ reactive Al₂O₃ foam filter for the removal of dissolved impurities from molten aluminum: Preliminary results, *Acta Materialia*. Vol 59, pp. 896–913, 2011.
- [6] Sokić M, Kamberović Ž, Nikolić V, Marković B, Korać M, Anđić Z, Gavrilovski M. Kinetics of NiO and NiCl₂ hydrogen reduction as precursors and properties of produced Ni/Al₂O₃ and Ni-Pd/Al₂O₃ catalysts, *The Scientific World Journal*, Vol 2015, pp 1-9, 2015.
- [7] Draž A, Tomić N. Z, Veličić Z, Marinković A. D, Radovanović Ž, Veličković Z, Jančić-Heinemann R. Highly ordered macroporous γ -alumina prepared by a modified sol-gel method with a PMMA microsphere template for enhanced Pb²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ removal, *Ceramics International*, Vol 43, pp. 13817–13827, 2017.
- [8] Nikolić V, Kamberović Ž, Korać M, Anđić Z, Mihajlović A, Uljarević J. Nickel-based catalysts: Dependence of properties on nickel loading and modification with palladium, *Hemijaska Industrija*, Vol 70, pp. 137-142, 2016.
- [9] Nor M.A.A.M, Akil H. M, Ahmad Z. A. The effect of polymeric template density and solid loading on the properties of ceramic foam, *Science of Sintering*, Vol 41, pp. 319–327, 2009.
- [10] Niesz K, Yang P, Somorjai G. A. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina, *Chemical Communications*, pp. 1986–1987, 2005.
- [11] de Faria C. L. L, de Oliveira T. K. R, dos Santos V. L, Rosa C. A, Ardisson J. D, de Almeida Macêdo Santos W. A. A. Usage of the sol–gel process on the fabrication of macroporous adsorbent activated-gamma alumina spheres, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 120, pp. 228–238, 2009.
- [12] Wankasi D, Dikio E. D. Comparative study of polystyrene and polymethylmethacrylate waste as adsorbents for sorption of Pb²⁺ from aqueous solution, *Asian Journal of Chemistry*, Vol 26, pp. 8295-8302, 2014.
- [13] Castellano M, Turturro A, Riani P, Montanari T, Finocchio E, Ramis G, Busca G. Bulk and surface properties of commercial kaolins, *Applied Clay Science*, Vol 48, pp. 446–454, 2010.

- [14]Hlavay J, Jonas K, Elek S, Inczedy J, Spectroscopic Characterization and Quantitative Estimation of Natural Weathering of Silicates in Sediments of Dikrong River, India, *Clays and Clay Minerals*, Vol 26, pp. 139-143, 1978.
- [15]Deju R, Mazilu C, Stanculescu I, Tuca C, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of thermal treated kaolin, *Romanian Reports in Physics*, Vol 72, pp. 1-11, 2020.
- [16]Akpinar S, Kusoglu I. M, Ertugrul O, Onel K. Silicon carbide particle reinforced mullite composite foams, *Ceramics International*, Vol 38, pp. 6163-6169, 2012.
- [17]Plesch G, Vargova M, Vogt U.F, Gorbar M, Jeseňak K. Zr doped anatase supported reticulated ceramic foams for photocatalytic water purification, *Materials Research Bulletin*, Vol 47, pp. 1680-1686, 2012.
- [18]Milheiro F.A.C, Freire M. N. A, Silva G.P, Holanda J.N.F. Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay, *Ceramic International*, Vol 31, pp. 757-763, 2005.

SUMMARY

SYNTHESIS OF INNOVATIVE CERAMIC SORBENTS AND CATALYST SUPPORTS WITH HIERARCHICAL POROSITY

From an industrial point of view, porous ceramics represent an important material, however, economically and technologically acceptable solutions are still being sought for its preparation. Porosity control is a key step in achieving the desired properties for a specific application. In order to obtain multiporous ceramics, in this work, kaolin clay and polystyrene beads were used as organic sacrificial phase. After mixing, the samples were sintered at 1050 °C for 1 h. Characterization included Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRPD), elemental CHNS analysis and compressive strength investigations. The analysis of the obtained results showed that hierarchically ordered, multiporous ceramics, with appropriate mechanical properties can be prepared in the presence of an organic component whose burnout during sintering leaves behind pores of different dimensions.

Key Words: kaolin, sorbents, catalysts, polystyrene, controlled open porosity