

UTICAJ DODATKA GLUKOZE NA SPECIFIČNU POVRŠINU I TEKSTURALNE OSOBINE NANO KRISTALNE MEZOPOROZNE ALUMINE

Zoran Obrenović^{1,2}, Miladin Gligorić², Aleksandar Došić², Vladimir Damjanović¹
zoran.obrenovic@birac.ba

¹ Fabrika „Alumina“ doo, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH

² Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, Republika Srpska, BiH

Izvod

Prahovi na bazi oksida i oksihidroksida aluminijuma, u zavisnosti od svojih karakteristika, imaju veoma raznovrsnu primjenu u različitim oblastima hemijske industrije. Posljednjih godina, dobijanjem prahova veličine čestica na nano skali, znatno se proširuju mogućnosti primjene ove vrste materijala, naročito u oblasti takozvanih visokih tehnologija sa posebnim aspektom u oblasti adsorpcionih materijala. Mezoporozna glinica se široko koristi kao nosač katalizatora i adsorbens, a njena fizička svojstva, kao što su specifična površina, distribucija pora po veličini i ukupna zapremina pora, imaju značajan uticaj na njenu efikasnost u primjeni. Termički aktivirani prahovi konvencionalnih prelaznih γ - Al_2O_3 , koji imaju specifičnu površinu ($<300 \text{ m}^2/\text{g}$), imaju i ograničenu katalitičku primjenu. Specifične površine mezoporoznih alumina, dobijenih u neutralizacionim postupcima bez dodatka aditiva, obično se kreću od $350\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ i imaju široku raspodjelu pora po veličini. Dodatak glukoze u ovim procesima utiče na dobijanje mezoporozne glinice sa velikom specifičnom površinom i uskom raspodjelom pora. Za dobijanje mezoporozne alumine velike specifične površine i uske raspodjele pora u ovom radu korišćen je taložni postupak neutralizacije aluminatnog jona sumpornom kiselinom uz dodatak glukoze.

Fazni sastav i tekstura sintetisanih i termički aktiviranih uzoraka karakterisani su pomoću rentgenske difrakcije, FTIR spektroskopije, nisko temperaturne adsorpcije azota.

Ključne riječi: mezoporozna alumina, adsorbens, specifična površina, distribucija pora, neutralizacija, glukoza.

UVOD

Taložni postupak dobijanja glinice neutralizacijom aluminatnog jona iz rastvora natrijum aluminata sumpornom kiselinom, sastoji se iz dvije faze i to neutralizacije slobodnog natrijum hidroksida, i hidrolize natrijum aluminata pri čemu se izdvaja čvrsta faza aluminijum hidroksida ili aluminijum oksihidroksida. Za razliku od Bayer-og procesa, gdje kristališe isključivo gipsit, u taložnom postupku iz rastvora natrijum aluminata sa kiselinom mogu da nastanu i druge forme aluminijumovih oksihidroksida i hidroksida kao npr. bajerit, nordstrandit, slabo kristalni bemit [1,2,4]. Kristalizacija dobro kristalnog bajerita uglavnom preovlađuje iz razrijeđenih rastvora aluminata ($\leq 1\text{ M NaOH}$) [8], dok kod koncentrovanih rastvora ($\geq 2,5\text{ M NaOH}$) [7,8] preovlađuje gipsit. Rastvori srednjih koncentracija ($1,0\text{-}2,5\text{ M NaOH}$) daju smještu gipsita i bajerita. Takođe je uočeno da pri malim pH vrijednostima ($\text{pH} < 9,0$) moguće je da nastane i slabo kristalni bemit [1,2,4]. U tom smislu bilo je i pokušaja [6] da se pri neutralizaciji aluminatnog jona, pri konstantnoj pH vrijednosti (od $9,5\text{-}10,5$), dobije sintetisani bajeritni prah, ali je on ipak sadržavao gipsit i slabo kristalni bemit kao primjese. Temperatura sinteze od 70°C je izabrana da bi se minimiziralo taloženje amorfnih faza [4]. *Seyssiq i ostali* [19] su pokazali da dodatak aditiva (polikarbonske kiseline) ima uticaj na kristalnu strukturu istaloženog gipsita. Isto tako *Nikolić i ostali* [23,24] su pokazali da dodatak oksalne kiseline smanjuje brzinu rasta i povećava stepen aglomeracije gipsita u Bayer-om procesu. Nedavno je *Niesz* [20] prijavio sol-gel metodu za pripremu mezoporozne alumine pomoću Pluronic 123 kao strukturnog sredstva, ali je termička stabilnost ovog materijala bila sporna. Do sada je priprema relativno stabilne mezoporozne alumine zahtijevala strogo kontrolisane uslove sinteze. Glukoza, kao aditiv u sol-gel procesu, pokazala je posebne sposobnosti u stvaranju mezoporoznih silika materijala [21]. Proširenjem ove primjene glukoze i na sistem glinice dobila se amorfnja mezoporozna alumina sa velikom specifičnom površinom i uskom raspodjelom pora po veličini i dobrom termičkom stabilnošću [22]. U reverznoj katjon-anjon dvostrukoj hidrolizi (CADH) [25], pokazano je prisustvo bimodalne raspodjele veličine pora i ispitan uticaj temperature kristalizacije, pH neutralizacije i sadržaj dodatka P123 kao strukturnog sredstva na teksturalne karakteristike dobijene mezoporozne alumine. U ovom radu odabrana je metoda neutralizacije aluminata sumpornom kiselinom iz nekoliko osnovnih razloga: korišćenje jeftinog neorganskog izvora aluminijuma umjesto skupih i toksičnih aluminijum alkoksida [28], korišćenje jeftine tehničke sumporne kiseline i izbjegavanje komplikovanog postupka podešavanja pH vrijednosti [29,30,31]. Te prednosti su vrlo povoljne u smislu industrijske primjene. S obzirom da je dodatak glukoze [22,25] imao pozitivan uticaj na dobijanje mezoporozne alumine sa velikom specifičnom površinom i uskom raspodjelom pora i u ovom radu glukoza je dodavana u toku sinteze.

Tom prilikom odabrana su četiri uzorka sintetisanog praha bez dodatka glukoze i četiri uzorka sintetisanog praha sa dodatkom glukoze i to dobijenih neutralizacijom rastvora natrijum aluminata male koncentracije.

Osnovni cilj ovog rada je da se ispita uticaj dodatka glukoze na specifičnu površinu sintetisanog praha kao i specifičnu površinu, raspodjelu veličine pora i ukupnu zapreminu pora termički aktiviranih uzoraka dobijenih u taložnom postupku iz aluminatnih rastvora.

EKSPERIMENTALNI DIO

Za dobijanje polaznog aluminijum oksid-hidroksidnog ili hidroksidnog praha korišćen je natrijum aluminat iz fabrike glinice „Alumina“ d.o.o-Zvornik i rastvor sumporne kiseline koncentracije 1M. Za sintezu aluminijum hidroksida korišćen je razblaženi rastvor natrijum aluminata koncentracije $[\text{NaOH}] = 0,82 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] = 0,52 \text{ M}$. Neutralizacija pripremljenog rastvora natrijum aluminata rastvorom sumporne kiseline vršena je u vremenskom trajanju od 30 minuta i 120 minuta na temperaturi od 70°C . Polazni aluminatni rastvor imao je pH oko 12, a ukapavanje sumporne kiseline u zadatom vremenskom intervalu vršeno je do pH od oko 10,8. Na ovaj način dobijena čvrsta faza se odvaja iz suspenzije vakuum filtracijom, ispira sa toplom vodom u cilju uklanjanja sulfata i zatim suši. Preostaloj tečnoj fazi se ponovo dodaje rastvor sumporne kiseline pri čemu pH rastvora pada od 10,8 do 9,5 i što ponovo dovodi do izdvajanja čvrstog praha koji se zatim filtrira, ispira od sulfatnih jona i zatim suši. To znači da od polaznog rastvora natrijum aluminata čiji je pH oko 12 nastaju dva uzorka praha i to jedan u pH području od 12-10,8, a drugi od 10,8-9,5. Isprani prah se suši na 110°C u trajanju od 3 h. Osušeni prah je zagrevan na 500°C brzinom od $5^\circ\text{C} / \text{min}$. u trajanju od 60 minuta. U cilju ispitivanja uticaja dodatka glukoze na specifičnu površinu sintetisanog praha kao i specifičnu površinu, ukupnu zapreminu pora i raspodjelu pora po veličini termički aktiviranih uzoraka odabrana su četiri uzorka sintetisanih prahova bez dodatka glukoze, dobijenih neutralizacijom razrijeđenog rastvora natrijum aluminata ($[\text{NaOH}] = 0,82 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] = 0,52 \text{ M}$) u vremenskom trajanju od 30 minuta (ATH-1 i ATH-2) i 120 minuta (ATH-5 i ATH-6), i četiri uzorka pod istim uslovima sinteze samo sa dodatkom glukoze (ATH-1G, ATH-2G, ATH-5G i ATH-6G). Uslovi sinteze ovih uzoraka bez dodatka glukoze i sa dodatkom glukoze dati su u tabeli 1.

Kristalne faze sintetisanih i termički aktiviranih uzoraka karakterisane su na difraktometru PHILIPS PW 1729 korištenjem $\text{Cu K}\alpha$ talasne dužine $\lambda = 0,15404 \text{ nm}$. Specifične površine su izmjerene na instrumentu Quantachrom Autosorb 3B i izračunata primjenom BET metode. Krive raspodjele pora po veličini izvedene su iz desorpcione grane izoterme pomoću BJH metode.

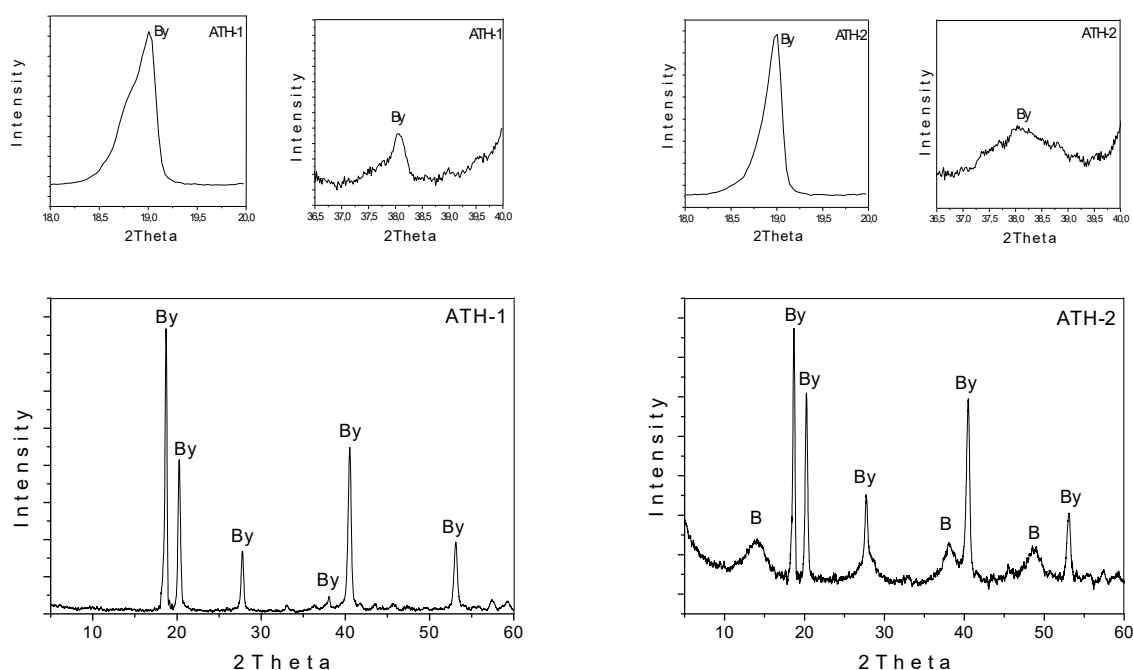
Tabela 1. Sintetisani uzorci praha i uslovi njihove sinteze

Oznaka uzorka	pH područje neutralizacije	Vrijeme neutralizacije (min.)
ATH-1, ATH-1G	11,9-10,8	30
ATH-2, ATH-2G	10,8-9,5	30
ATH-5, ATH-5G	11,9-10,8	120
ATH-6, ATH-6G	10,8-9,5	120

REZULTATI I DISKUSIJA

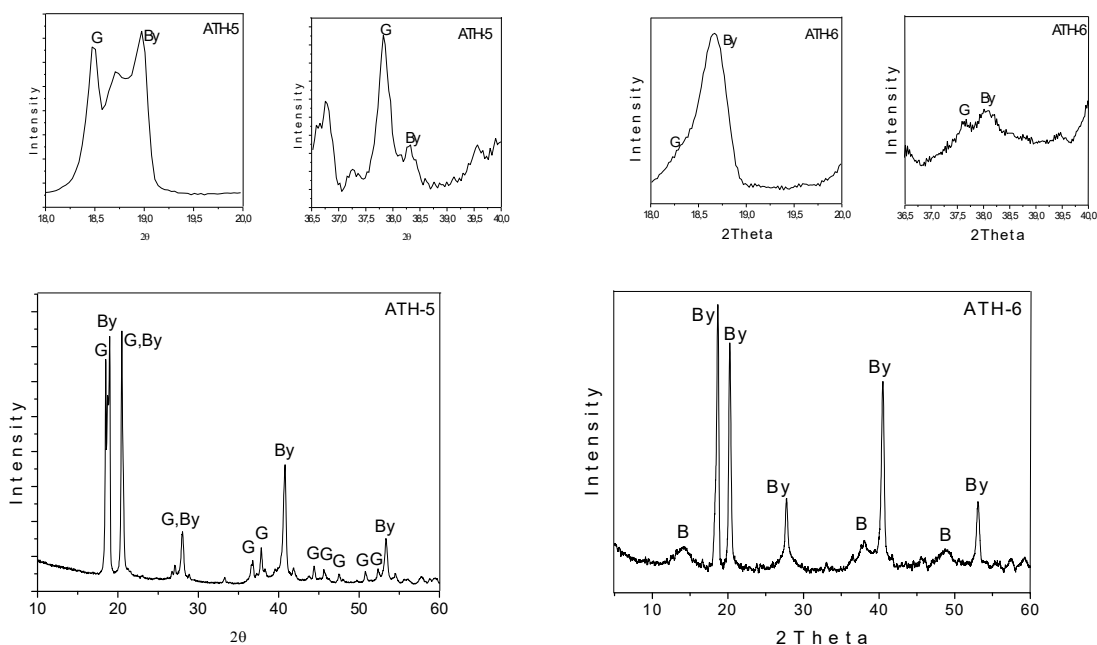
Rentgenska difrakcija sintetisanih uzoraka

Kao što se sa slika 1 i 2 vidi, sintetisani prahovi mogu da sadrže različite kristalne faze i to dobro kristalni bajerit i gipsit i slabo kristalni bemit. Zbog preklapanja pikova bajerita i gipsita veoma je teško napraviti procjenu faznog sastava sintetisanih uzoraka u pogledu ovih faza. Prisustvo (002) pika na $18,3^\circ 2\theta$ ($d = 4,85\text{Å}$) i (311) pika na $37,8^\circ 2\theta$ ($d = 2,38\text{Å}$) (JCPDS 33-18) potvrđuju prisustvo faze gipsita [6], dok je identifikacija faze bajerita vršena pomoću kartice JCPDS 20-11, a faze bemita uz pomoć kartice JCPDS 05-0190.



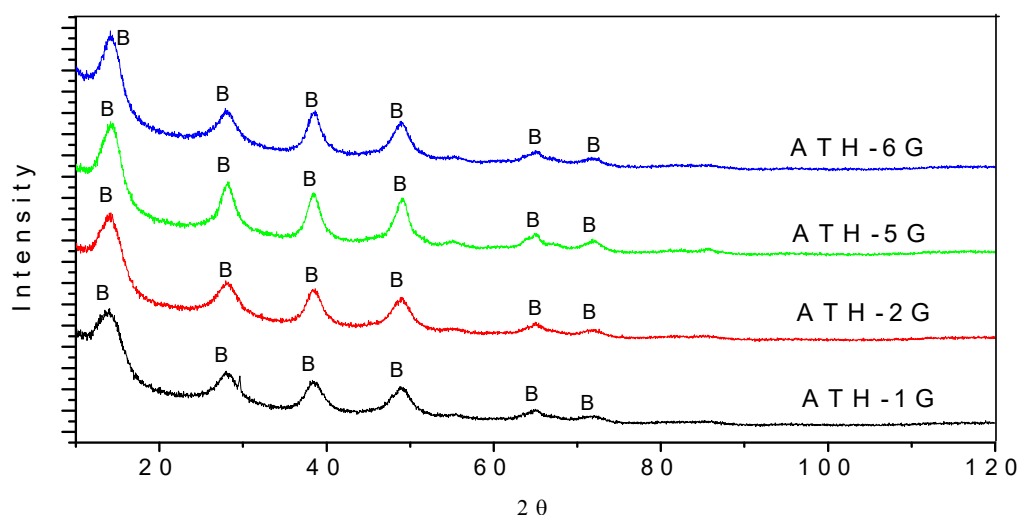
Slika 1. XRD analiza prahova sintetisanih ATH-1 i ATH-2 sa izdvojenim segmentima 2θ vrijednosti od $18-20^\circ$ i $36,5-40^\circ$ (G-gipsit, By-bajerit, B-bemit)

Na slici (1) dati su XRD-snimci prahova ATH-1 i ATH-2 sa izdvojenim segmentima 2θ vrijednosti od $18-20^\circ$ i $36,5-40^\circ$. Sa slike 1 se vidi da uzorak ATH-1 sadrži uglavnom bajerit i ima značajan (001) pik bajerita na $18,8^\circ 2\theta$ dok pikovi gibsita (002) na $18,3^\circ 2\theta$ i (311) na $37,8^\circ 2\theta$ nisu evidentirani. Sintetisani prah ATH-2 po sastavu je uglavnom bajerit i sadrži samo značajan (001) pik bajerita na $18,8^\circ 2\theta$, dok pikovi gibsita (002) na $18,3^\circ 2\theta$ i (311) na $37,8^\circ 2\theta$ takođe nisu evidentirani. Difraktogram uzorka sintetisanog praha ATH-2 pokazuje prisustvo slabo kristalnog bemita ($6,08\text{Å}, 2,34\text{Å}$ i $1,87\text{Å}$). Sintetisani prah ATH-5 (slika 2) ima (001) pik bajerita na $18,8^\circ 2\theta$ i značajan (002) pik gibsita na $18,3^\circ 2\theta$ kao i vrlo jasan (311) pik gibsita na $37,8^\circ 2\theta$. Prisustvo slabo kristalnog bemita nije evidentirano. Sintetisani prah ATH-6 sadrži značajan (001) pik bajerita na $18,8^\circ 2\theta$, sa vrlo slabim (002) pikom gibsita na $18,3^\circ 2\theta$ i vrlo jasnim (311) pikom gibsita na $37,8^\circ 2\theta$. Kao i sintetisani prah ATH-2 uzorak ATH-6 sadrži i slabo kristalni bemit ($6,08\text{Å}, 2,34\text{Å}$ i $1,87\text{Å}$). Analizom XRD rezultata sintetisanih prahova datih na slikama 1 i 2 može se zaključiti da u višem pH području neutralizacije (ATH-1 i ATH-5) nastaju prahovi koji sadrže uglavnom bajerit sa primjesama gibsita, a da u nižem pH području neutralizacije aluminata (ATH-2 i ATH-6) nastaju prahovi koji uglavnom sadrže bajerit sa primjesama slabo kristalnog bemita i da povećanje vremena ukapavanja sumporne kiseline povećava udeo gibsita kod sinteze uzoraka u višem pH području, dok u nižem pH području smanjuje udeo slabo kristalnog bemita. Prema tome sintetisani uzorci bez dodatka glukoze sadrže uglavnom fazu dobro kristalnog bajerita i primjese gibsita i slabo kristalnog bemita.



Slika 2. XRD analiza prahova sintetisanih ATH-5 i ATH-6 sa izdvojenim segmentima 2θ vrijednosti od $18-20^\circ$ i $36,5-40^\circ$ (G-gibsit, By-bajerit, B-bemit)

Za razliku od sintetisanih prahova bez dodatka glukoze (slika 1 i 2), koji sadrže uglavnom bajeritnu fazu sa primjesama gibsita ili slabo kristalnog bemita, sintetisani prahovi sa dodatkom glukoze (slika 3) jasno pokazuju prisustvo samo jedne faze i to slabo kristalnog bemita bez obzira na uslove sinteze (pH područje neutralizacije rastvora aluminata i vrijeme ukapavanja sumporne kiseline).



Slika 3. XRD sintetisanih prahova sa dodatkom glukoze (B-bemite)

Prisustvo samo faze bemita u sintetisanim prahovima u CADH postupku dobijeno je uz dodatak P123 kao strukturnog sredstva na temperaturi od 100°C bez obzira na pH sinteze. Nastanak slabo kristalnog bemita objašnjen je transformacijom bajerita na ovoj temperaturi [25]. Naime povišena temperatura sinteze (80-120°C) može dovesti do konverzije dobro kristalnog bajerita u bemit i rasta kristala bemita [25].

Specifična površina sintetisanih prahova

U tabeli 2 date su vrijednosti specifičnih površina za sintetisane prahove bez dodatka i sa dodatkom glukoze. Rezultati specifičnih površina iz tabele 2 pokazuju da najmanju specifičnu površinu od sintetisanih uzoraka bez glukoze ima uzorak ATH-5 (17 m²/g) jer sadrži uglavnom kristale bajerita sa prosječnom veličinom kristalita oko 22-30 nm i značajne primjese faze gibsita veličine kristalita od 30-35 nm, dok uzorak ATH-2 ima specifičnu površinu (50 m²/g), zbog toga što ovaj prah, pored bajerita (veličina kristalita 22-30 nm), sadrži i primjese slabo kristalnog bemita sa prosječnom veličinom kristalita od 2-3 nm. Uzorci ATH-1 i ATH-6 imaju približne vrijednosti specifičnih površina (21 m²/g i 20 m²/g).

Razloge veće specifične površine sintetisanih prahova ATH-2 i ATH-6 u odnosu na specifične površine sintetisanih prahova ATH-1 i ATH-5 respektivno, treba tražiti u činjenici da uzorci ATH-2 i ATH-6 koji su dobijeni pri nižim pH vrijednostima sadrže primjese slabo kristalnog bemitita male veličine kristalita.

Tabela 2. Specifična površina sintetisanih prahova bez dodatka i sa dodatkom glukoze

Oznaka uzorka	Specifična površina (m ² /g)	Oznaka uzorka	Specifična površina (m ² /g)
ATH-1	21	ATH-1G	354
ATH-2	50	ATH-2G	391
ATH-5	17	ATH-5G	304
ATH-6	20	ATH-6G	313

Specifične površine sintetisanih prahova sa dodatkom glukoze su drastično veće u odnosu na specifične površine sintetisanih prahova dobijenih bez dodatka glukoze. Osnovni razlog je činjenica da sa dodatkom glukoze nastaju prahovi koji sadrže samo slabo kristalni bemit vrlo male veličine primarne čestice od 2-3 nm za razliku od sintetisanih prahova bez dodatka glukoze koji sadrže uglavnom bajeritnu fazu sa primarnom česticom od 22-32nm i gipsit sa primarnom česticom od 30-35 nm.

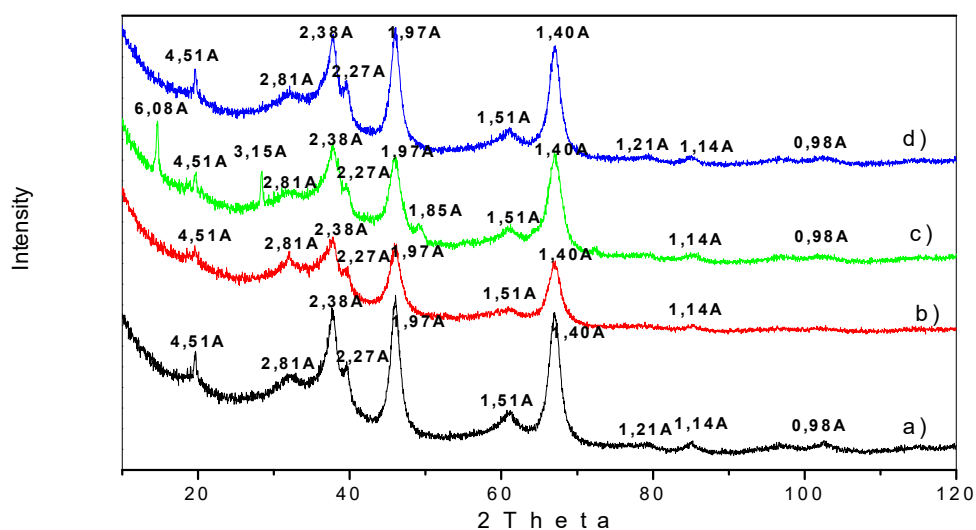
Rentgenska difrakcija termički aktiviranih uzoraka

Na slikama 4 i 5 prikazani su rentgenogrami uzoraka ATH-1, ATH-2, ATH-5 i ATH-6 zagrevanih na 500°C u trajanju od 60 minuta i to bez dodatka glukoze u toku sinteze (slika 4) i sa dodatkom glukoze (slika 5)

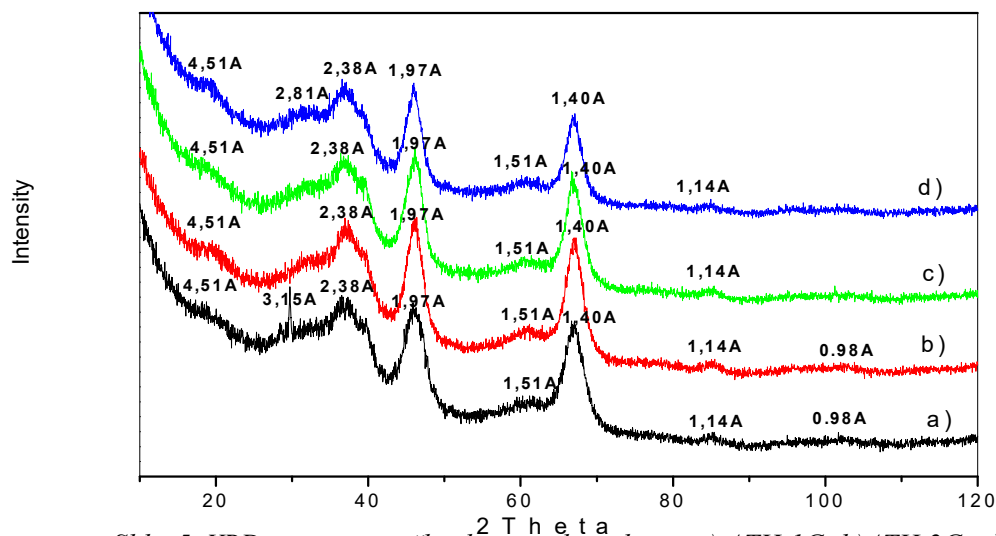
Termičkom aktivacijom uzoraka na 500°C moguć je nastanak dvije prelazne faze alumine i to γ -Al₂O₃ i η -Al₂O₃. Prelazna faza γ -Al₂O₃ nastaje transformacijom dobro kristalnog bemitita i gipsita, η -Al₂O₃ nastaje termičkim razlaganjem slabo kristalnog bemitita ili dobro kristalnog bajerita [13,14]. Od strane *Lippens-a* i *de Boer-a*, kristalna struktura η -Al₂O₃ je opisana kao deformisana tetragonalna struktura sa odnosom *c/a* koji se kreće od 0,985 do 0,993 [13]. *Zhou i Snyder* [16] su pokazali da je kristalna struktura η -Al₂O₃ zapravo kubna sa nešto spinela.

Takođe je poznato je da su XRD-snimci γ -Al₂O₃ i η -Al₂O₃ veoma slični [15,16] i da je ove dvije faze veoma teško sa sigurnošću identifikovati. Uzorci ATH-1, ATH-2, ATH-5 i ATH-6 zagrevani na 500°C (slika 4) posjeduju difrakcione pikove na sledećim d-vrijednostima (4,51 Å, 2,38 Å, 1,97 Å, 1,51 Å, 1,40 Å, 1,14 Å i 0,98 Å) i svi oni odgovaraju prelaznim fazama γ -Al₂O₃ i η -Al₂O₃.

Difrakcioni pikovi termički aktiviranih uzoraka ATH-1 i ATH-6 su nešto uži u odnosu na difrakcione pikove termički aktiviranih uzoraka ATH-2 i ATH-5. Sintetisani prahovi ATH-1 i ATH-6 sadrže uglavnom bajeritnu fazu i termičkom aktivacijom vjerovatno nastaju uzorci u kojima dominira η - Al_2O_3 prosječne veličine kristalita oko 3,4-4,2 nm. Sintetisani uzorak ATH-2 sadrži značajne primjese slabo kristalnog bemita, a sintetisani prah ATH-5 sadrži značajne primjese gibsita koji se termičkom aktivacijom transformišu u γ - Al_2O_3 veličine kristalita od 2,2-2,7 nm. Veličine primarnih čestica su izračunate primjenom *Scherrer*-ove formule.



Slika 4. XRD snimci termički aktiviranih prahova a)ATH-1,b)ATH-2,c)ATH-5 i d)ATH-6 zagrevanih na 500°C , 60 minuta



Slika 5. XRD snimci termički aktiviranih prahova :a) ATH-1G; b)ATH-2G; c)ATH-5G i d)ATH-6G zagrevanih na 500°C , 60 minuta

Termički aktivirani uzorak praha ATH-5 pored prisutnih γ -Al₂O₃ i η -Al₂O₃ sadrži i primjese bemit (6,08 Å, 3,16 Å i 1,85Å) koji se nije transformisao, jer je vrijeme termičke aktivacije od 60 minuta na 500°C vjerovatno nedovoljno za potpunu transformaciju hidroksida aluminijuma do alumine. XRD snimci termički aktiviranih uzoraka na 500°C sa dodatkom glukoze su veoma slični jer su i XRD snimci sintetisanih prahova sa dodatkom glukoze takođe slični (sintetisani uzorci sa glukozom sadrže samo slabo kristalni bemit). Termički aktivirani uzorci na 500°C sa dodatkom glukoze uglavnom ne sadrže neizreagovani bemit (osim uzorka ATH-1G koji ima difrakcioni pika na 3,16 Å). Isto tako iz difraktograma termički aktiviranih uzoraka (slika 4 i 5) vidi se da su difrakcioni pikovi uzoraka sa glukozom nešto širi nego kod uzoraka bez glukoze. Prema tome dodatak glukoze u toku sinteze uzorka dovodi do nastanka slabo kristalnog bemit u sintetisanim uzorcima koji se termičkom aktivacijom prevodi vjerovatno u γ -Al₂O₃ sa veličinom kristalita od 2,2-2,7 nm.

Specifična površina, raspodjela veličine pora i ukupna zapremina pora termički aktiviranih uzoraka

Vrijednosti specifičnih površina, procijenjene veličine pora iz pozicije pika BJH krive raspodjele veličine pora i ukupna zapremina pora termički aktiviranih uzoraka ATH-1, ATH-2, ATH-5 i ATH-6 na 500°C u vremenskom trajanju od 60 minuta date su u tabeli 3.

Tabela 3. Specifične površine, procijenjene veličine pora i ukupna zapremina pora termički aktiviranih uzoraka bez dodatka glukoze

Uzorak	Spec. površina (m ² /g)	Prečnik pora (D _{BJH}) (nm)	Ukupna zapr.pora (cm ³ /g)
ATH-1	297	2,4 i 3,2	0,28
ATH-2	251	2,4 i 4,0	0,39
ATH-5	300	2,5 i 3,7	0,29
ATH-6	341	2,5 i 3,5	0,32

Rezultati specifičnih površina termički aktiviranih uzoraka zagrevanih na 500°C bez dodatka glukoze (tabela 3) pokazuju da prah ATH-2 ima najmanju specifičnu površinu (251 m²/g) i najveću zapreminu pora (0,39 cm³/g) što je u saglasnosti sa ranije publikovanim radovima [22,25,26]. Svi termički aktivirani uzorci bez dodatka glukoze imaju bimodalnu raspodjelu veličine pora (slika 7). Manje mezopore su veličine oko 2,4-2,5 nm, a veće su oko 3,2-4,0 nm.

Termički aktiviran uzorak ATH-2 ima najveći prečnik većih mezopora (4 nm) pa stim u vezi je i najmanja specifična površina i najveću ukupnu zapreminu pora. Razlog nešto većih mezopora kod ovog uzorka vjerovatno treba tražiti u činjenici da sintetisani ATH-2 uzorak ima značajno prisustvo slabo kristalnog bemita koji termičkom aktivacijom daje $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa nešto većim mezoporama. Specifične površine, procijenjene veličine pora iz maksimuma krivih raspodjele veličine pora termički aktiviranih uzoraka ATH-1, ATH-5 i ATH-6 ne razlikuju se značajno pa su i njihove ukupne zapremine pora približno iste, jer ovi sintetisani uzorci sadrže uglavnom dobro kristalni bajerit koji termičkom aktivacijom daje $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa mezoporama malih veličina.

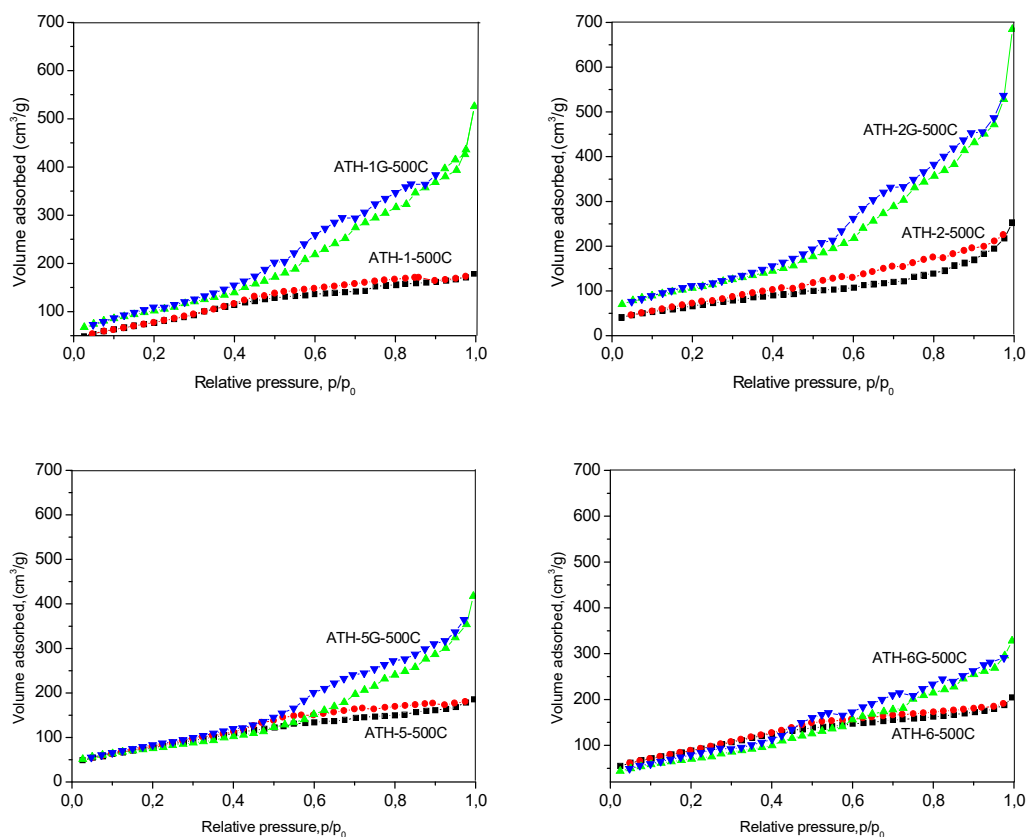
Specifične površine termički aktiviranih uzoraka sa dodatkom glukoze u principu su veće od specifičnih površina termički aktiviranih uzoraka bez dodatka glukoze. Svi termički aktivirani uzorci sa dodatkom glukoze imaju unimodalnu raspodjelu pora sa nešto većim mezoporama od oko 3,7-4,9 nm i značajno većom ukupnom zapreminom pora, nego kod uzorka bez dodatka glukoze u toku sinteze. Analizirajući rezultate koji su dati u tabelama 3 i 4 može se zaključiti da dodatak glukoze u toku sinteze utiče na povećanje specifične površine termički aktiviranog praha, povećanje ukupne zapremine pora i na dobijanje mezoporozne alumine sa unimodalnom raspodjelom umjesto bimodalne raspodjele pora.

Tabela 4. Specifične površine, procijenjena veličina pora i ukupna zapremina pora termički aktiviranih uzoraka sa dodatkom glukoze

Uzorak	Spec. površina (m^2/g)	Prečnik pora (D_{BJH}) (nm)	Ukupna zapr.pora (cm^3/g)
ATH-1G	379,1	4,4	0,815
ATH-2G	396,1	4,8	1,06
ATH-5G	325,5	4,9	0,647
ATH-6G	324,8	3,7	0,508

Osnovni razlog jeste što dodatak glukoze dovodi do stvaranja jedne homogenije mikrostrukture. Isto tako dodatak glukoze u toku sinteze praha dovodi do značajnog povećanja veličine mezopora. Naime dodatak glukoze dovodi do nastanka samo slabo kristalnog bemita koji termičkom aktivacijom daje veće mezopore i eliminiše nastanak dobro kristalnog bajerita koji termičkom aktivacijom daje veoma male mezopore [25].

Uporedne adsorpcione izoterme termički aktiviranih uzoraka bez dodatka glukoze i sa dodatkom glukoze date su na slici 6.



Slika 6. Adsorpcione izoterme termički aktiviranih uzoraka bez glukoze i sa dodatkom glukoze

Sa slike 6 se jasno vidi da termički aktivirani prahovi imaju tipičan tip IV izoterme sa H-2 histerezis petljom, ukazujući time da se radi o mezopozornim materijalima. Adsorpcione krive termički aktiviranih uzoraka bez dodatka glukoze imaju ravan adsorpcioni deo u širokom rasponu relativnih pritisaka p/p_0 . To ukazuje na veoma široku raspodjelu veličine pora.

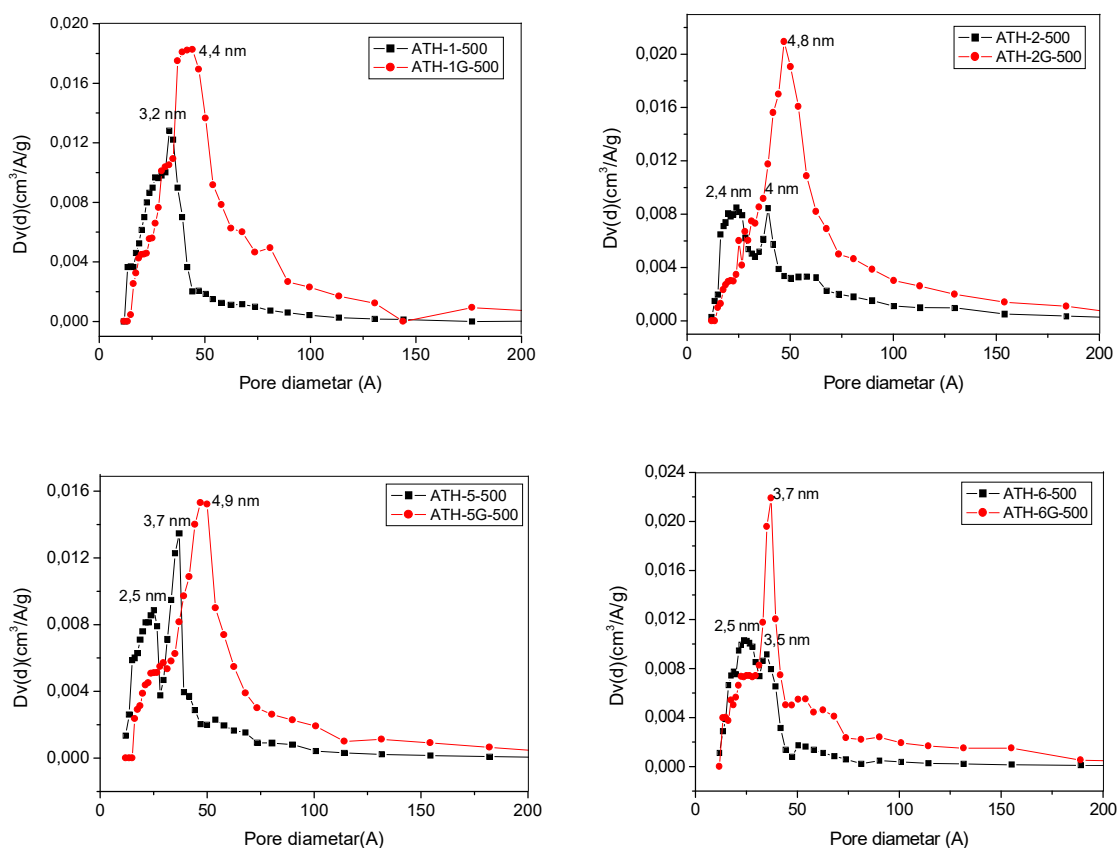
Uzorak ATH-2 termički aktiviran na 500°C ima nešto strmiji adsorpcioni deo krive u području relativnih pritisaka od 0,5-1,0, što ukazuje na prisustvo nešto većih mezopora nego kod ostalih termički aktiviranih uzoraka bez dodatka glukoze, a što je i u saglasnosti sa rezultatima veličine pora dobijenih kao maksimuma na krivoj raspodjele veličine pora i koji su dati u tabeli 3.

Adsorpcione izoterme termički aktiviranih uzoraka sa dodatkom glukoze (slika 6) ima dosta strmije dijelove krivih posebno u području relativnih pritisaka od 0,5-1,0 ukazujući time na prisustvo većih mezopora u odnosu na uzorke bez dodatka glukoze. Ovo kao rezultat ima veći prečnik pora i ukupnu zapreminu pora (tabela 3 i 4).

Krive raspodjele veličine pora za termički aktivirane uzorke bez dodatka glukoze (slika 7) pokazuju da termički aktivirani uzorci imaju bimodalnu raspodjelu pora. Manji prečnik pora je oko 2,4-2,5 nm, a veći od 3,2-4,0 nm.

Krive raspodjele veličine pora za termički aktivirane uzorke ATH-1 i ATH-5 su veoma slične dok su takođe krive raspodjele veličine pora za termički aktivirane uzorke ATH-2 i ATH-6 takođe slične.

Sintetisani prahovi ATH-1 i ATH-5 dobijeni su u pH području neutralizacije aluminata od 12-10,8 a uzorci ATH-2 i ATH-6 u pH području od 10,8-9,5. Smanjenje pH područja neutralizacije dovodi do smanjenja udjela većih mezopora prečnika oko 3,2-4,0 nm. Krive raspodjele pora za termički aktivirane uzorke sa dodatkom glukoze (slika 7) pokazuju unimodalnu raspodjelu veličine pora sa veličinom pora 3,7-4,9 nm.



Slika 7. Uporedne raspodjele veličine pora termički aktiviranih uzoraka bez dodatka glukoze i sa dodatkom glukoze

Prikazani rezultati raspodjele veličine pora (slika 7) pokazuju da termički aktivirani uzorci ATH-1G i ATH-5G imaju širu raspodjelu veličine pora u odnosu na termički aktivirane prahove ATH-2G i ATH-6G. Prema tome smanjenje pH područja neutralizacije rastvora aluminata dovodi do uže raspodjele pora termički aktiviranih uzoraka sa dodatkom glukoze.

ZAKLJUČCI

Na osnovu urađenih eksperimenata i dobijenih rezultata može se donijeti nekoliko zaključaka.

1. Neutralizacijom razrijeđenog natrijum aluminatnog rastvora ($[\text{NaOH}] = 0,82 \text{ M}$, $[\text{Al(III)}] = 0,52 \text{ M}$) u pH području od 12-10,8 nastaje prah u kome dominira bajerit sa primjesama gibsite, dok u pH području od 10,8-9,5 nastaje prah u kome dominira bajerit sa primjesama slabo kristalnog bemita. Kod sintetisanih prahova sa dodatkom glukoze bez obzira na pH područje neutralizacije i vrijeme ukapavanja sumporne kiseline nastaje samo slabo kristalni bemit.

2. Termičkom aktivacijom odabranih uzoraka (ATH-1, ATH-2, ATH-5 i ATH-6) bez dodatka glukoze na 500°C u trajanju od 60 minuta nastaje uglavnom $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa primjesama $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dodatak glukoze dovodi do nastanka samo slabo kristalnog bemita u sintetisanim uzorcima koji termičkom aktivacijom daje mezoporoznu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dodatak glukoze povećava veličinu pora, specifičnu površinu i ukupnu zapreminu pora termički aktiviranih uzoraka.

LITERATURA

- [1] T.Hiemstra, H.Yong, W.H.Van Riemsdijk, Langmuir, 15 (1999) 5942.
- [2] N.Phambu, PhD Thesis, University of Nancy, Nancy, France, 1996.
- [3] R.S.Alwitt, Aluminium water system, in J.W.Diggie, A.K.Vijh (Eds.), In oxides and oxide Films, Marcel Dekker, New York, 4 (1976) 169.
- [4] Gregory Lefevre, Vincent Pichot and Michel Fedoroff, Controlling Particle Morphology during Growth of Bayerite in Aliminate Solutions, Chem.Mater. 15 (2003) 2584-2592.
- [5] G.Lefevre, M.Duc, P.Lepent, R.Caplain, M.Fedoroff, Langmuir 18 (2002) 7530.
- [6] G.Lefevre, M. Fedoroff, Synthesis of bayerite ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH, Mat. Letters, 56 (2002) 978-983.
- [7] H.A.Van Straten, P.L.De Bruyn, J.Colloid Interface Sci, 102(1984) 260.
- [8] Hiixin Li, Jonas Addai-mensah, John C.Thomas, Andrea R.Gerson, The crystallization mechanism of Al(OH)_3 from sodium aluminate solutions, Journal of Crystal Growth, 279 (2005) 508-520.
- [9] J.Addai-Mensah, Miner. Eng. 10 (1997) 81.
- [10] Y.Lee, Y.Lin, C.Yeh, Phys.Chem.Chem.Phys. 1 (1999) 4681.
- [11] D.S.Rositer, P.D.Fawell, D.Ilievski, G.M.Parkinson, J.Crystal Growth, 191(1998)525.
- [12] J.M.Tait, A.Violante, P.Violante, Clay Miner. 18 (1983) 95.
- [13] David B.Tilley and Richard A.Eggleton, The natural occurrence of eta-alumina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) in bauxite, Clay and Clay Minerals, 44 (1996) 658-664.

- [14] Brown J.F., Clark D., Elliott W.W., The thermal decomposition of the alumina trihydrate, gibbsite, *J.Chem.Soc.* 13(1953)84-88.
- [15] Spitler C.A., Polack S.S., On the X-Ray diffraction patterns of η and γ -alumina, *J.Catal.*69 (1981)241.
- [16] Zhou R., Snyder R.L., Structures and transformation mechanism of the η , γ and θ transition aluminas, *Acta Crystall.*, (1991)617-630.
- [17] H.Ruan, Spectroscopic studies of Nano-Structures of Al and Fe Phases, Bauxite and Their Thermally Activate Products, PhD thesis, Queensland, University of technology, Western Australia, 2005.
- [18] A.M.K.Pricop, Multifunctional skeletal Catalytic Support alumina-based Composition for porous adsorbing layer, *J.Optoelect.Advan.Mater.*6 (2004) 219-224.
- [19] I. Seyssiecq, S. Veessler, G.Pepe, R. Boistelle, The influence of additives on the crystal habit of gibbsite, *J.Crystal Growth*,196 (1999) 174-180.
- [20] K. Niesz, P. Yang, G.A.Somorjai, *Chem.Commun.* 15(2005)1986.
- [21] Y.Weii, J.Xu, H.Dong, K.Qiu, A.S. Jansen-Varnum, *Chem. Mater.* 11(1999) 2023.
- [22] B.Xu, T.Xiao, Z.Yan, X.Sun, J.Sloan, S.I.Gonzales-Cortes, F.Alshahrani, M.L.H.Green, Synthesis of mesoporous alumina with highly thermal stability using glucose in aqueous system, *Microporous and mesoporous Materials*, 91 (2006) 293-295.
- [23] I.Nikolić, D.Blečić, N.Blagojević, V.Radmilović, K.Kovačević, Influence of oxalic acid on the kinetics of $\text{Al}(\text{OH})_3$ growth from caustics soda solutions, *Hydrometallurgy*,74(2004)1-9.
- [24] I.Nikolić, D.Blečić, N.Blagojević, V.Radmilović, K.Kovačević, Influence of oxalic acid on the agglomeration process and total soda content in precipitated $\text{Al}(\text{OH})_3$, *J.Crystal Growth*, 252 (2003) 360-366.
- [25] Peng Bai, Pingping Wu, Zifeng Yan, X.S.Zhao, A reverse cation-anion double hydrolysis approach to the synthesis of mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a bimodal pore size distribution, *Microporous and mesoporous materials*, 118 (2008) 288-295.
- [26] Soraya Handjani, Juliette Blanchard, Eric Marceau, Patriciabeaunier, Michel Che, From mesoporous alumina to $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: A comparative study of the aluminas synthesis in aqueous medium, physicochemical properties and stability, *Microporous and mesoporous materials*, 116 (2008) 14-21.
- [27] J.Čejka, *Appl. Catal. A* 254 (2003) 327.
- [28] W.Deng, P.Bodart, M.Pruski, B.H.Shanks, *Micropor.Mesopor.,Mater.*52 (2002)169.
- [29] Z.Zhang, R.W.Hicks, T.R.Pauly, T.J.Pannavaia, *J.Am.Chem.Soc* 124 (2002) 159

UDK:669.71:664.162:543.4

DOI: 10.7251/JEPMSR15070910

Scientific paper

INFLUENCE OF GLUCOSE ON SPECIFIC SURFACE AND TEXTURAL PROPERTIES OF NANO CRYSTAL MESOPOROUS ALUMINA

Zoran Obrenović^{1,2}, Miladin Gligorić², Aleksandar Došić², Vladimir Damjanović¹
zoran.obrenovic@birac.ba

¹ Factory „Alumina“ Ltd., 75400 Zvornik, Republic of Srpska, BiH

² University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, BiH

Abstract

Powders based on oxides and oxyhydroxides of aluminum, depending on their characteristics, have very diverse applications in various areas of the chemical industry. In recent years, obtaining powders with nano scale particle size, significantly expanding the possibilities for the application of this type of materials, especially in the field of so-called high technology with emphasis in the area of adsorbents. Mesoporous alumina is widely used as catalyst support and the adsorbent, and its physical properties, such as specific surface area, pore size distribution and total pore volume, has a significant impact on its efficiency in practice. Thermally activated powders of conventional intermediate γ -Al₂O₃, with a specific surface area (<300 m² / g), have limited catalytic application. The specific surface area of mesoporous alumina, obtained in the neutralization processes without additives, are generally in the range of 350-400 m² / g and have a wide distribution of pore size. Addition of glucose in these processes affect the obtaining mesoporous alumina with a large specific surface area and narrow pore distribution. For obtaining mesoporous alumina with a large specific surface area and narrow pore distribution in this work, it is used precipitation process of neutralization of aluminate ions with sulfuric acid with the addition of glucose. Powder X-ray diffraction (XRD), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR) and low-temperature nitrogen absorption were used for characterisation of transition phases and texture of synthesized and thermally activated samples.

Keywords: mesoporous alumina, adsorbents, surface area, pore distribution, neutralization, glucose.

