

SLAVICA R. MIHAJLOVIĆ
ALEKSANDRA S. DAKOVIĆ
ŽIVKO T. SEKULIĆ
DEANA A. ILEŠ
MILAN M. KRAGOVIĆ

Institut za tehnologiju nuklearnih i
drugih mineralnih sirovina,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 549.742.111:665.12:543.572.3/.573

DOI: 10.2298/HEMIND0902101M

POVRŠINSKA ADSORPCIJA STEARINSKE KISELINE NA PRIRODNOM KALCITU

U radu su prikazani rezultati modifikovanja površine kalcita suvim i mokrim postupkom. Kalcit je glavni i najzastupljeniji mineral kod prirodnog krečnjaka (>95%). Ispitivanja su vršena na seriji uzoraka sa sadržajem stearinske kiseline, kao površinski aktivne materije, od 0,5, 1, 1,5, 2, 3 i 4%. Na proizvodima dobijenim suvim i mokrim postupkom modifikovanja urađena je diferencijalno termijska analiza (DTA), termogravimetrijska analiza (TG) i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Step en hidrofobnosti uzoraka praćen je određivanjem indeksa obloženosti. Rezultati pokazuju da je kod mokrog postupka najveći indeks obloženosti od 99,9% dobijen je na uzorku sa sadržajem stearinske kiseline od 1,5%, a kod suvog postupka kod uzorka sa sadržajem stearinske kiseline od 3%. Rezultati termičke analize pokazuju da se osnovni egzotermni maksimum kod oba postupka javlja na približno istim temperaturama (>310 °C) što ukazuje na postojanje istih aktivnih mesta na površini kalcita na kojima može biti hemisorbovana stearinska kiselina. Položaj i intenzitet ostalih egzotermnih pikova ukazuje na različito vezivanje stearinske kiseline za površinu kalcita kod mokrog i suvog postupka.

U cilju poboljšanja osobina polimera vrši se njegovo umešavanje sa različitim aditivima i puniocima pri čemu se dobija nova grupa materijala koja se naziva kompozitni polimeri [1,2]. Za termoplastične kompozitne materijale kao punilac najčešće se koristi krečnjak [3]. Opravdanost upotrebe krečnjaka kao punioca leži u njegovoj velikoj rasprostranjenosti u površinskom, pristupačnom delu zemljine kore, obimu pojava i relativno lakim postupkom usitnjavanja [4].

Prirodni krečnjak karakteriše visokoenergetska hidrofilna površina, koja kao takva nije kompatibilna sa niskoenergetskom površinom hidrofobnog polimera. U cilju postizanja kompatibilnosti površine krečnjaka i polimera, krečnjak se površinski modifikuje [2,4]. Modifikovanjem krečnjaka različitim uljima, masnim kiselinama (stearinska kiselina) i njihovim solima površina mu postaje hidrofobna što ima za posledicu njegovu bolju disperziju u polimernoj sredini [5,8]. Rezultat postupka modifikovanja krečnjaka je formiranje hidrofobnog dugolančanog monosloja površinski aktivne supstance na površini minerala kalcita, kao glavnog i najzastupljenijeg minerala kod krečnjaka. Kada se krečnjak sa ovako izmenjenom površinom svog glavnog minerala doda polimeru dobijena mešavina ima bolje mehaničke osobine, reološka svojstva, veću otpornost na udarac u odnosu na čist polimer [9,10]. Struktura i osobine takvih organskih filmova na površini kalcita imaju veliki uticaj na konačne osobine kompozita zbog toga što predstavljaju međupovršinu između dve faze koju čine heterogeni materijali. Korišćenje optimalne količine površinski aktivne materije za modifikovanje površine kalcita je i od ekonomske i od tehničke važnosti. Ako je količina

date površinski aktivne materije niža od optimalne neće se postići željeni efekti na poboljšaju mehaničkih osobina kompozita. Kod prekomerne količine površinski aktivne materije mehaničke osobine kompozita takođe nisu zadovoljavajuće, a dolazi i do povećanja troškova proizvodnje što se odražava na cenu gotovog proizvoda [11].

Takođe, poznato je da način dobijanja hidrofobnog krečnjaka ima uticaj na osobine dobijenog proizvoda. U laboratorijskim istraživanjima najčešće se koristi suvi i mokri postupak. Suvi postupak se sastoji u mešanju krečnjaka sa površinski aktivnom materijom u visokoenergetskom vibro-mlinu sa prstenovima, na temperaturama ~70 °C, dok se mokri postupak sastoji u tretiranju krečnjaka rastvorom površinski aktivne materije u nepolaranom rastvaraču [4]. U mnogim naučnim radovima koji se bave ovom problematikom nalazimo rezultate istraživanja vezane za osobine hidrofobnog krečnjaka koji se dobija u oba postupka, korišćenjem taložnog kalcijum karbonata [5,12]. Međutim, ima mali broj naučnih radova u kojima su prikazani rezultati karakterizacije proizvoda dobijenih suvim i mokrim postupkom modifikovanja prirodnog krečnjaka [13].

U ovom radu je prikazano modifikovanje prirodnog krečnjaka stearinskom kiselinom suvim i mokrim postupkom. Cilj ispitivanja je da se odredi da li i kako postupak modifikovanja utiče na fizičko-hemijske osobine dobijenih proizvoda.

EKSPERIMENTALNI DEO

Za eksperimentalna istraživanja koja su prikazana u ovom radu korišćen je prirodni krečnjak krupnoće <5µm proizvođača «Banjakomerc», Srbija. Hemijski sastav polaznog uzorka krečnjaka dat je u Tabeli 1.

Na osnovu sadržaja CaO koji je dobijen hemijskom analizom izračunat je sadržaj CaCO₃ u uzorku: 95,97%, čime je ispunjen uslov za njegovu primenu kao punioca u industriji prerade polimera (Standard JUS B. B8. 070).

Autor za prepisku: S. Mihajlović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, p.pr. 390, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: s.mihajlovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 13. februar 2009.

Rad prihvaćen: 19. februar 2009.

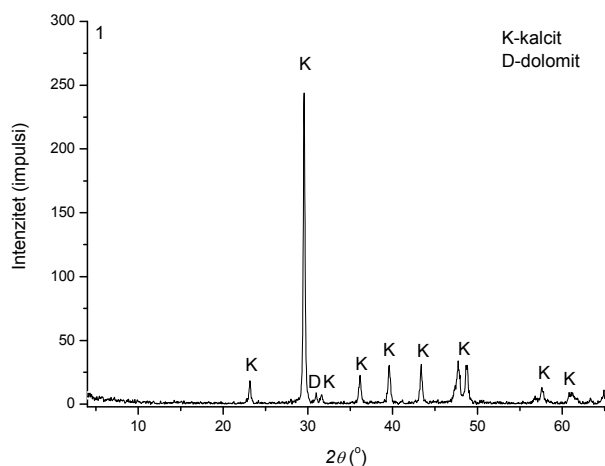
Tabela 1. Hemijski sastav polaznog uzorka krečnjaka
Table 1. Chemical composition of starting limestone samples

Komponenta	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	GŽ.*
Sadržaj, %	53,77	0,24	0,035	0,084	1,790	0,027	0,004	44,05

*Gubitak žarenjem

Kvalitativna mineraloška analiza polaznog uzorka krečnjaka urađena je pod polarizacionim mikroskopom za propuštenu svetlost, imerzionom metodom (imerzija ksilol), sa identifikacijom prisutnih minerala. Uvećanje objektivna je 3,2 do 20×

Rezultati mineraloške analize su pokazali da je najzastupljeniji mineral kalcit (preko 95%), dok su sledeći po zastupljenosti opal, limonit-getit i volastonit. Ovaj mineraloški sastav je potvrđen i rendgenskom analizom praha koji je prikazan na slici 1.



Slika 1. Difraktogram praha polaznog uzorka krečnjaka.
Figure 1. XRPD pattern of the starting limestone sample.

Postupci modifikovanja površine kalcita i metode karakterizacije dobijenih proizvoda

Napravljeni su modifikovani uzorci krečnjaka (K) sa sledećim sadržajem stearinske kiseline: 0,5; 1; 1,5; 2; 3 i 4%. Za modifikovanje korišćena su dva postupka: suvi (S) i mokri (M) postupak.

Suvi postupak za modifikovanje minerala kalcita je vršen u vibro mlinu sa prstenastim radnim elementima MN 954/3. Uređaj radi diskontinualno u vazdušnoj sredini. Radna posuda mlina je zapremine 2 dm³. Odmerena masa materijala za modifikovanje je 200 g. Pre početka postupka modifikovanja posuda mlina i uzorak za modifikovanje su zagrejani do 70 °C, a zatim je dodata odmerena količina stearinske kiseline. Vreme modifikovanja je 7 min.

Mokri postupak za modifikovanje minerala kalcita sastoji se u tretiranju vodene suspenzije krečnjaka rastvorom stearinske kiseline u nepolarnom rastvaraču uz intenzivno mešanje. Za mešanje je korišćena laboratorijska mešalica proizvođača Janke & Kunkel, Nemačka,

model RE 166, koja ima od 50 do 6000 o/min. Postupak se sastoji u sledećem: 450 ml destilovane vode se zagreje do 50 °C, zatim se uz intenzivno mešanje doda 50 g uzorka i tako pripremljenoj suspenziji dodaje se tačno određena količina stearinske kiseline koja je prethodno rastvorena u 10 ml hloroforma. Vreme trajanja modifikovanja je 15 min, broj obrtaja na mešalici je 4000 o/min.

Polazni uzorak, kao i dobijeni modifikovani proizvodi su okarakterisani termičkom analizom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom, dok je na površinski modifikovanim uzorcima određen i indeks obloženosti.

Termičke analize (TG/DTA) rađene su na aparatu Netzsch STA 409 EP. Uređaj se sastoji od termovage, komandnog dela i računara sa programom za obradu podataka dobijenih termičkim tretmanom. Uzorci su termički tretirani u rasponu temperature od 20 do 1000 °C, pri brzini zagrevanja 10 °C/min, u struji vazduha. Kao referentni uzorak korišćen je α-Al₂O₃.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom je sniman polazni uzorak krečnjaka, kao i površinski modifikovani uzorci stearinskom kiselinom. Signal na skenirajućem elektronskom mikroskopu je SEI, a napon 25 kV. Uzorci su analizirani na elektronskom mikroskopu marke JEOL JSM – 6460 LV.

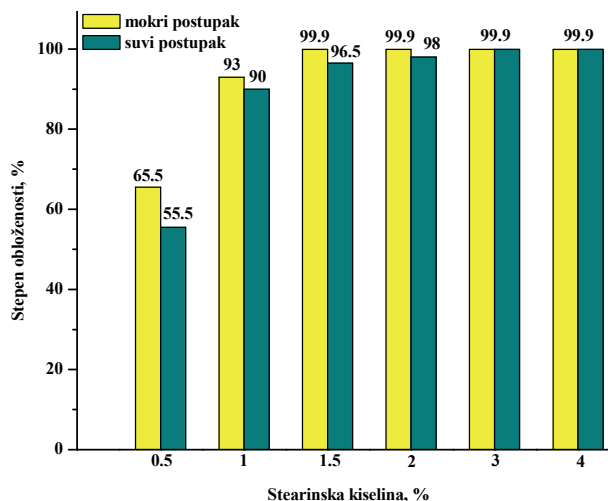
Stepen hidrofobnosti proizvoda modifikovanja praćen je određivanjem indeksa obloženosti, *I_o*, tzv. Flotacijskim testom [5,12,14]. Metoda se sastoji u sledećem: 10 g modifikovanog krečnjaka je potopljeno u 100 ml destilovane vode uz povremeno mešanje staklenim štapićem. Nakon 10 min odstojavanja jasno se izdvoje dve frakcije: frakcija koja pliva (*M_p*) i frakcija koja tone (*M_t*). Frakcije su osušene na 105 °C i izmerene. Indeks obloženosti je izračunat prema sledećem obrascu:

$$I_o = (M_p / (M_p + M_t)) \times 100$$

REZULTATI I DISKUSIJA

U cilju praćenja postupka modifikovanja krečnjaka stearinskom kiselinom i postizanja zadovoljavajuće hidrofobnosti površine, na modifikovanim uzorcima je određen stepen obloženosti. Rezultati su grafički prikazani na slici 2.

Na osnovu rezultata koji su prikazani na slici 2 može se videti sledeće: kod uzorka krečnjaka sa sadržajem stearinske kiseline od 0,5% kod mokrog postupka je postignut stepen obloženosti od 65,5%, dok je kod suvog postupka 55,5%. Maksimalna obloženost od 99,9% kod mokrog postupka postignuta je u uzorku sa 1,5% stearinske kiseline, dok je kod suvog postupka obloženost od 99,9% postignuta kod uzorka sa sadržajem stearinske kiseline od 3%. Na osnovu dobijenih rezultata i onih do sada publikovanih u literaturi, može se zaključiti da se za isti sadržaj stearinske kiseline u uzorku, postiže veći stepen obloženosti kada se modifikovanje vrši mokrim postupkom u odnosu na onaj koji se postigne postupkom suvog modifikovanja.



Slika 2. Stepen obloženosti modifikovanih uzoraka krečnjaka.
Figure 2. The effect of amount of stearic acid on the active ratio of obtained products.

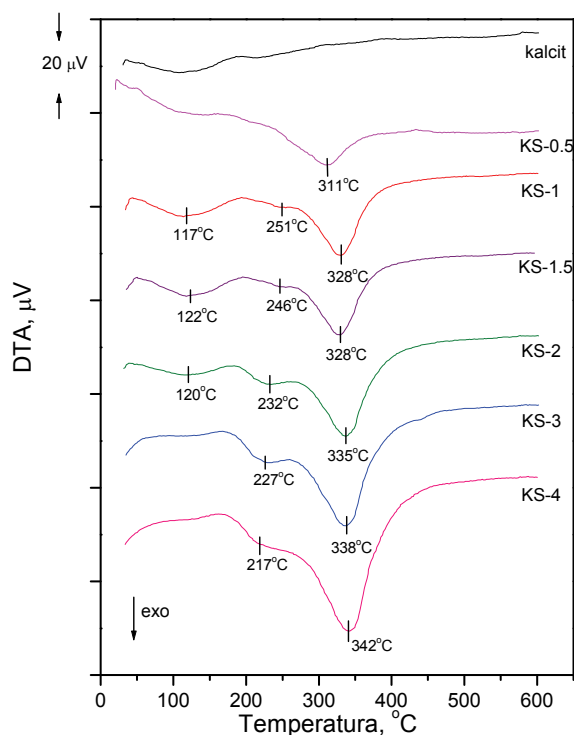
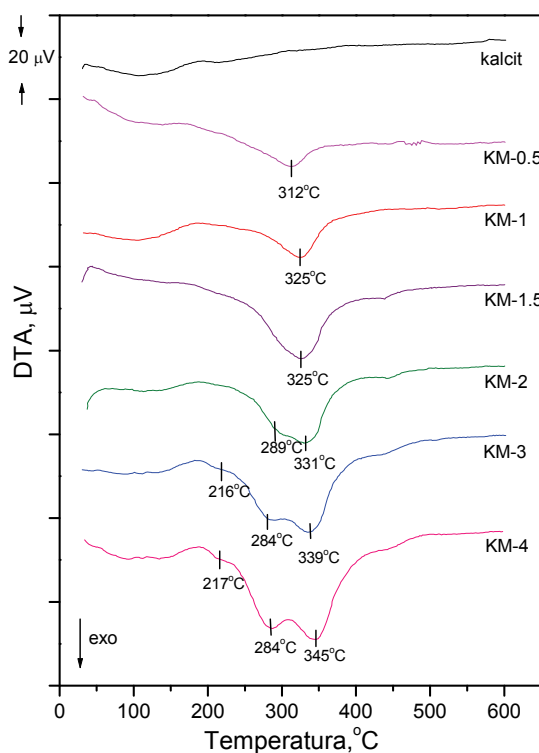
Na slikama 3a i 3b prikazani su uporedni DTA dijagrami polaznog i modifikovanih uzoraka krečnjaka dobijenih mokrim i suvim postupkom.

Sa termičkih krivih krečnjaka modifikovanog mokrim i suvim postupkom koji su prikazane na slikama 3a i 3b mogu se uočiti dve temperaturne oblasti i to: oblast od 20 do 200 °C i od 200 do 400 °C. U prvoj temperaturnoj oblasti dolazi do desorpcije slabo vezane vode u

uzorku, dok u drugoj temperaturnoj oblasti dolazi do oksidacije organske komponente u uzorku koja je praćena egzotermnim maksimumima na DTA dijagramima. Gubici mase proizvoda dobijenih suvim i mokrim postupkom prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Gubitak mase iz termogravimetrijskih (TG) krivih
Table 2. Weight loss from thermogravimetric (TG) curves

Uzorak	Temperaturna oblast, °C		
	20–200	200–400	400–600
Mokri postupak			
KM-0.5	0,60	0,42	0,00
KM-1	0,60	1,10	0,08
KM-1.5	0,53	1,45	0,25
KM-2	0,50	1,94	0,48
KM-3	0,40	2,40	0,48
KM-4	0,28	3,15	0,37
Suvi postupak			
KS-0.5	0,20	0,42	0,04
KS-1	0,31	0,99	0,34
KS-1.5	0,36	1,24	0,06
KS-2	0,47	2,05	0,21
KS-3	0,39	2,94	0,25
KS-4	0,42	3,04	0,41



Slika 3. Uporedni DTA dijagrami polaznog i modifikovanog krečnjaka dobijenog a) mokrim postupkom i b) suvim postupkom.
Figure 3. Comparative DTA curves of starting and modified calcites obtained by a) solution method and b) dry method.

Kod proizvoda dobijenih mokrim postupkom u prvoj oblasti do 200 °C ne zapažaju se endotermni pikovi na DTA krivama. Iz tabele 2 može se videti da gubitak mase opada sa povećanjem količine stearinske kiseline vezane za površinu minerala kalcita, kao glavnog i najzastupljenijeg minerala u krečnjaku. To je posledica procesa vezivanja stearinske kiseline za kalcit čime površina minerala postaje hidrofobna, manje upija vlagu, pa se samim tim i gubitak mase koji nastaje usled desorpcije vode smanjuje. U drugoj temperaturnoj oblasti od 200 do 400 °C, na DTA dijagramu javljaju se egzotermni maksimumi kao rezultat oksidacije organske supstance na površini kalcita. Za uzorke sa sadržajem stearinske kiseline do 2% javlja se samo jedan egzotermni maksimum u temperaturnoj oblasti od 200 do 400 °C, dok kod uzorka sa sadržajem stearinske kiseline od 3 i 4% pored ovog jednog egzotermnog maksimuma koji se javlja na temperaturi >310 °C, jasno se zapažaju još dva egzotermna maksimuma na 217 i 284 °C. Relativni intenziteti egzotermnih maksimuma rastu sa porastom sadržaja stearinske kiseline vezane za površinu kalcita. Zapaženo je i da sa povećanjem količine dodate stearinske kiseline dolazi do pomeranja egzotermnih maksimuma ka višim temperaturama (od 312 °C za uzorak KM-0.5, do 345 °C za uzorak KM-4). Stepens adsorpcije stearinske kiseline na kalcitu utiče i na gubitak mase svih modifikovanih uzoraka u ovoj temperaturnoj oblasti (od 200 do 600 °C). Gubitak mase raste od 0,42% za uzorak sa sadržajem stearinske kiseline od 0,5% (KM-0.5) do 3,15% za uzorak sa sadržajem stearinske kiseline od 4% (KM-4).

Kod suvog postupka sa DTA krivih prikazanih na slici 3.b u prvoj temperaturnoj oblasti (od 20 do 200 °C), za uzorke modifikovane sa manjom količinom stearinske kiseline (do 2%), zapaža se jedan široki endotermni maksimum na ~120 °C. Gubici mase u prvoj temperaturnoj oblasti za uzorke sa sadržajem stearinske kiseline od 0,5; 1,5; 1; 2; 3 i 4% iznose 0,19; 0,31; 0,36; 0,47; 0,39 i 0,42% respektivno. Na DTA krivama u drugoj temperaturnoj oblasti od 200 do 400 °C zapažaju se egzotermni maksimumi na temperaturama >310 °C. Intenzitet ovih pikova raste sa povećanjem količine stearinske kiseline na površini kalcita. Takođe, dolazi do pomeranja egzotermnih maksimuma ka višim temperaturama sa povećanjem količine stearinske kiseline. Osim za uzorak sa 0,5% stearinske kiseline, za sve ostale drugi egzotermni maksimum se zapaža na temperaturama <250 °C. Zapaža se da intenzitet ovih pikova raste sa porastom sadržaja dodate stearinske kiseline u uzorku, kao i da sa povećanjem sadržaja stearinske kiseline na površini dolazi do pomeranja ovog pika ka nižim temperaturama. U ovoj temperaturnoj oblasti gubitak mase raste od 0,42% za uzorak sa 0,5% stearinske kiseline (KM-0.5) do 3,04% za uzorak sa 4% stearinske kiseline (KM-4).

Poređenjem DTA krivih suvog i mokrog postupka može se videti da se osnovni egzotermni maksimum uvek javlja na istim temperaturama kod oba postupka, dok se drugi egzotermni maksimum kod kalcita modifikovanih suvim postupkom javlja na mnogo nižim temperaturama. Kod mokrog postupka egzotermni maksimumi na 217 i 284 °C javljaju se kada je koncentracija stearinske kiseline $\geq 3\%$, dok se drugi egzotermni maksimum kod suvog postupka javlja i na nižim početnim koncentracijama stearinske kiseline od 1%. Kod suvog postupka položaj egzotermnih maksimuma se pomera ka nižim temperaturama i to od 252 °C kod uzorka sa sadržajem stearinske kiseline od 0,5% (KM-0.5) do 217 °C kod uzorka sa sadržajem stearinske kiseline od 4% (KM-4).

Iz položaja osnovnog egzotermnog maksimuma kod oba postupka, koji se javlja na temperaturama >310 °C, može se zaključiti da kod oba postupka modifikovanja postoje ista aktivna mesta na površini kalcita na kojima može biti hemisorbovana stearinska kiselina. Položaj i intenzitet ostalih egzotermnih pikova ukazuje na različito vezivanje stearinske kiseline za površinu kalcita kod mokrog i suvog postupka. Pojava drugog egzotermnog maksimuma na nižim temperaturama kod suvog postupka modifikovanja ukazuje da je stearinska kiselina slabije vezana za površinu minerala kalcita.

Na polaznom uzorku krečnjaka i na uzorcima modifikovanim mokrim postupkom sa 0,5, 1 i 2% stearinske kiseline urađena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i rezultati su prikazani na slici 4.

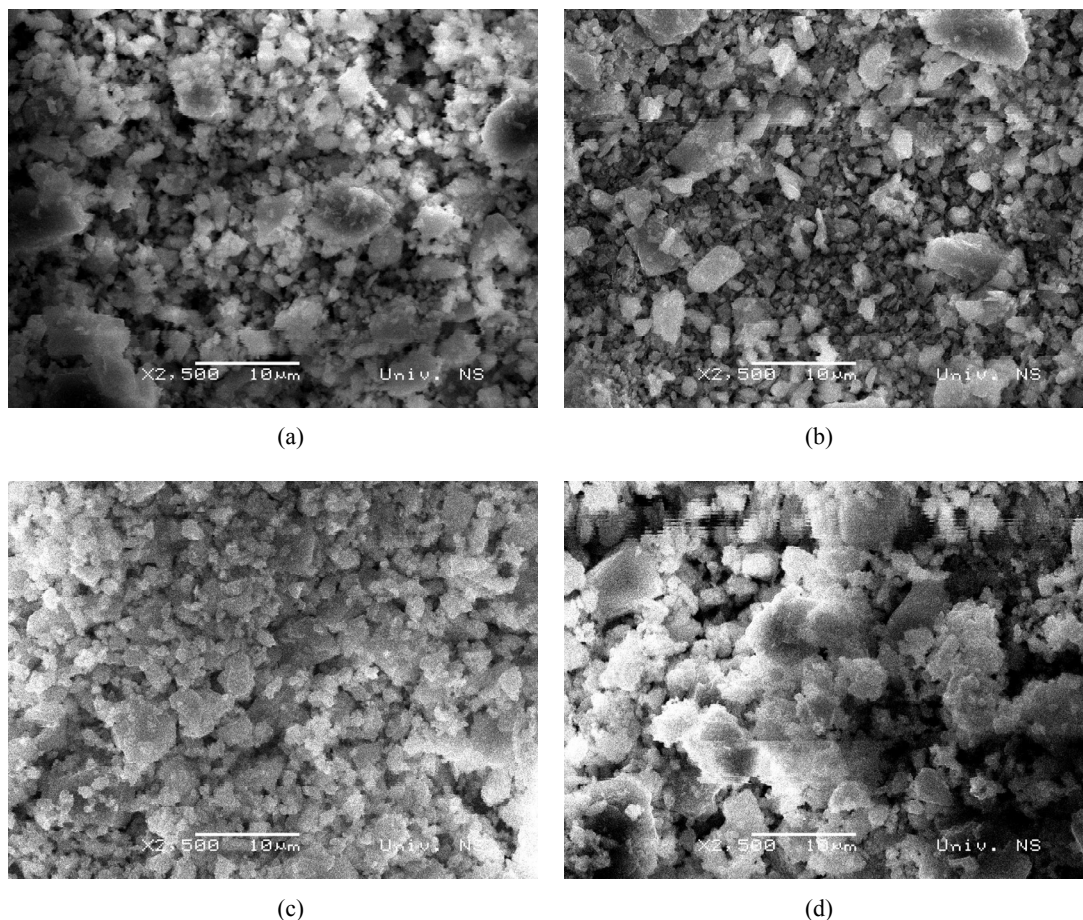
Skenirajuća elektronska mikroskopija nije pokazala razliku između polaznog i modifikovanih uzoraka krečnjaka verovatno zbog male koncentracije stearinske kiseline [1,9].

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

– maksimalna obloženost kalcita od 99,9% kod mokrog postupka postignuta je u uzorku sa 1,5% stearinske kiseline, dok je ista obloženost kod suvog postupka postignuta pri sadržaju stearinske kiseline u uzorku od 3%.

– Poređenjem DTA krivih suvog i mokrog postupka uočava se isti položaj osnovnog egzotermnog maksimuma kod oba postupka, koji se javlja na temperaturama >310 °C. Na osnovu toga se može zaključiti da kod oba postupka modifikovanja postoje ista aktivna mesta na površini kalcita na kojima može biti hemisorbovana stearinska kiselina. Položaj i intenzitet ostalih egzotermnih pikova ukazuje na različito vezivanje stearinske kiseline za površinu kalcita kod mokrog i suvog postupka.



Slika 4. SEM a) polaznog uzorka, b) KM-0.5, c) KM-1 i d) KM-2.
Figure 4. SEM of a) starting sample, b) KM-0.5, c) KM-1 and d) KM-2.

Zahvalnica

Ovaj rad je rezultat istraživanja na projektu TR 19022 koji se finansira sredstvima Ministarstva nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] P. Rungruang, B.P. Grady, P. Supaphol, *Colloids Surf. A* **275** (2006) 114-125.
- [2] D.S. Keler, P. Luner, *Colloids Surf. A* **161** (2000) 401-415.
- [3] E. Papirer, J. Schultz, C. Turchi, *Eur. Polym. J.* **20** (1984) 1155-1158.
- [4] M.A. Osman, U.W. Suter, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4408-4415.
- [5] Y. Sheng, B. Zhou, Ch. Wang, X. Zhao, Y. Deng, Z. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 1983-1987.
- [6] V. Kovačević, S. Lučić, D. Hace, A. Glasnović, I. Šmit, M. Bravar, *J. Adhes.* **47** (1994) 201-215.
- [7] A. Martínez-Luèvanos, A. Uribe-Salas, A. López-Valdivieso, *Min. Eng.* **12** (1999) 919-936.
- [8] K.A. Rezaei Gomari, A.A. Hamouda, *J. Pet. Sci. Eng.* **50** (2006) 140-150.
- [9] V. Kovačević, S. Lučić, D. Hace, A. Glasnović, *Polym. Eng. Sci.* **36** (1996) 1134-1139.
- [10] V. Kovačević, S. Lučić, Ž. Cerovečki, *Int. J. Adhes. Adhes.* **17** (1997) 239-245.
- [11] E. Fekete, B. Pukánszky, *J. Colloid Interface Sci.* **194** (1997) 269-275.
- [12] Y. Sheng, B. Zhou, J. Zhao, N. Tao, K. Yu, Y. Tian, Z. Ch. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **272** (2004) 326-329.
- [13] K.A. Rezaei Gomari, R. Denoyel, A.A. Hamouda, *J. Colloid Interface Sci.* **297** (2006) 470-479.
- [14] Y.F. Yang, X.F. Wu, G.Sh. Hu, B.B. Wang, *J. Crystal Growth.* **310** (2008) 3557-3560.

SUMMARY**SURFACE ADSORPTION OF STEARIC ACID BY NATURAL CALCITE**

Slavica R. Mihajlović, Aleksandra S. Daković, Živko T. Sekulić, Deana A. Ileš, Milan M. Kragović

Institute For Technology Of Nuclear And Other Raw Materials, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

In order to obtain hydrophobic material, the surface of natural limestone with the high content of calcite (>95%), was treated with 0.5, 1, 1.5, 2, 3 and 4% of stearic acid. Two methods were used for modification: the solution method and the dry coating. The obtained products were characterized using the thermal analysis (DT/TG), X-ray powder diffraction analysis (XRPD), scanning electron microscopy (SEM) and by the evaluation of floating test. Results of floating test showed that when the solution method was applied, the hydrophobicity arrived at above 99% when the amount of stearic acid was 1.5%, while with the dry coating the same hydrophobicity was achieved with 3% of stearic acid. From the position of the principal exothermic peak (> 310 °C) at DTA curves, for calcites modified with dry coating and with the solution method, it can be concluded that with both modification processes, the same active sites exist at the calcite surface onto which stearic acid may be chemisorbed. However, the position and the intensity of the other exothermic peaks, indicate the differences in bonding of stearic acid at the calcite surface during the solution method and the dry coating.

Ključne reči: Kalcit • Stearinska kiselina • Adsorpcija • Mokri postupak • Suvi postupak
Key words: Calcite • Stearic acid • Adsorption • Wet procedure • Dry procedure