

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija T. Mihajlović-Kostić

**Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz
vodenih rastvora na prirodnom i
modifikovanom zeolitu**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija T. Mihajlović-Kostić

**Sorption of lead, cadmium and zinc ions
from aqueous solutions onto natural
and modified zeolite**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentor:

1. dr Rada Petrović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

2. dr Đorđe Janačković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

3. dr Ljubinka Rajaković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

4. dr Antonije Onjia, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

5. dr Bojan Jokić,
docent, Univerzitet umetnosti u Beogradu, Fakultet primenjenih umetnosti,
naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i u Laboratoriji za ispitivanje otpadnih voda Beogradskog vodovoda i kanalizacije. Posebnu zahvalnost dugujem mentoru dr Radi Petrović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na stručnoj pomoći, usmeravanju, dragocnim savetima i sugestijama, kao i podršci tokom izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr Đorđu Janačkoviću, prof. dr Ljubinki Rajaković, dr Antoniju Onjia i dr Bojanu Jokiću, koji su svojim korisnim sugestijama dali značajan doprinos konačnoj formi ove doktorske disertacije.

Branislavu Potkonjaku iz Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju se zahvaljujem za analize urađene na atomskom apsorpcionom spektroskopu. Dr Janezu Kovaču iz Instituta Jožef Štefan u Ljubljani se zahvaljujem za urađene XPS analize uzoraka. Zahvaljujem se i kolegama koji su pomogli u toku izrade ove disertacije.

Mojoj porodici se zahvaljujem na strpljenju, razumevanju i podršci.

Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora na prirodnom i modifikovanom zeolitu

IZVOD

Sorpcija se koristi za uklanjanje zagađujućih materija iz vode, zahvaljujući efikasnosti i ekonomičnosti, posebno ako se koriste jeftini sorbenti i ukoliko je moguća njihova višestepena regeneracija. Zeoliti zauzimaju značajno mesto među sorbentima za uklanjanje neorganskih jona iz prirodnih i otpadnih voda. Da bi se sorpcioni kapacitet prirodnih zeolita za jone metala povećao i proces sorpcije unapredio, poslednjih godina se proučavaju različiti postupci modifikovanja zeolita. Jedan od efikasnih postupaka modifikacije je nanošenje na površinu zeolita gvožđe(III)-oksidihidroksida, koji su takođe aktivni sorbenti i igraju značajnu ulogu u imobilizaciji jona u prirodi.

U ovoj doktorskoj disertaciji je proučavana sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj i komunalnoj otpadnoj vodi, na prirodnom zeolitu i zeolitu koji je modifikovan gvožđe(III)-oksidihidroksidima. Cilj disertacije je bio objašnjenje razlike u mehanizmima sorpcije i sorpcionim kapacitetima prirodnog i modifikovanog zeolita.

Karakterizacija prirodnog i modifikovanog zeolita pokazala je da nije došlo do narušavanja strukture zeolita i da se modifikacija odigrala na površini, obrazovanjem klastera amorfnog gvožđe(III)-oksidihidroksida. Adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota utvrđeno je da je modifikacija uzrokovala značajno povećanje specifične površine i zapremine mezopora, kao i zatvaranje mikropora. Specifična površina oba zeolita je određena i na osnovu adsorpcionih izoterma za n-heksan, benzen, hloroform i tetrahidrofuran primenom inverzne gasne hromatografije u uslovima konačne prekrivenosti na temperaturi od 240 °C. Niže vrednosti specifične površine dobijene inverznom gasnom hromatografijom za modifikovani zeolit u odnosu na vrednost dobijenu na osnovu adsorpcije azota ukazuju na prisustvo mezopora manjih dimenzija, manjih nego u slučaju prirodnog zeolita, koje su dostupne molekulima azota, a nisu molekulima n-heksana, benzena, hloroforma i tetrahidrofurana, koji su većih dimenzija u odnosu na N₂.

Viša vrednost tačke nultog naelektrisanja (pH_{tnn}) modifikovanog zeolita u odnosu na prirodni, ukazuje na povećan sadržaj baznih grupa na površini modifikovanog zeolita. Pomeranje vrednosti pH_{tnn} ka nižim pH vrednostima u prisustvu jona olova, kadmijuma i cinka ukazuje na specifičnu sorpciju ovih jona na oba sorbenta, pri čemu je specifična sorpcija izraženija kod modifikovanog zeolita.

Ispitivanje sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj i komunalnoj otpadnoj vodi, pokazalo je da modifikovani zeolit ima značajno veći kapacitet sorpcije svih ispitivanih jona u odnosu na prirodni zeolit i da kapacitet oba sorbenta, i u jednokomponentnim i u višekomponentnim sistemima, opada u sledećem nizu: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Kapacitet sorpcije oba sorbenta iz višekomponentnih sistema izrazito je veći za Pb^{2+} -jone nego za druga dva. Sorpcioni kapacitet oba sorbenta prema ispitivanim jonima manji je u rastvorima u komunalnoj otpadnoj vodi u odnosu na rastvore u dejonizovanoj vodi. Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) ukazuju da su dominantni mehanizmi sorpcije jona olova i kadmijuma površinski mehanizmi, odnosno specifična sorpcija i precipitacija hidroksida, dok je proces jonske izmene više zastupljen kod sorpcije cinka. Svi mehanizmi sorpcije su izraženiji u slučaju sorpcije na modifikovanom zeolitu, što objašnjava veći sorpcioni kapacitet modifikovanog u odnosu na nemodifikovani zeolit. Rezultati desorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa oba sorbenta pokazuju da u dejonizovanoj vodi ne dolazi do desorpcije, što ukazuje na jake veze između zeolita i ispitivanih jona metala. U slučaju 1 M KCl efikasnost desorpcije je povećana, dok su najefikasniji rezultati desorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona postignuti korišćenjem 0,1 M HNO_3 .

Proces sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na prirodnom i na modifikovanom zeolitu, u svim slučajevima, najbolje se opisuje Langmuir-ovom modelom. Povećanje kapaciteta sorpcije za sve ispitivane jone, za oba sorbenta, sa povišenjem temperature pokazalo je da je sorpcija endoterman proces. Kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisuje rezultate ispitivanja kinetike sorpcije pri različitim polaznim koncentracijama višekomponentnih rastvora. Pokazano je da je unutar-čestična difuzija zastupljena u sorpciji jona iz višekomponentnih ekvimolarnih rastvora, tim više što je koncentracija jona veća, ukupni kapacitet sorbenta manji i afinitet sorbenta za dati jon manji.

Podaci dobijeni u ovom radu omogućavaju optimizaciju procesa prečišćavanja voda zagađenih jonima toksičnih metala primenom modifikovanog zeolita poboljšanih karakteristika.

Ključne reči: prirodni zeolit, modifikacija, oksihidroksidi gvožđa, joni toksičnih metala, sorpcija, komunalna otpadna voda.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija.

UDK broj: 66.081:54-71:546.815:546.48:546.47:549.67

Sorption of lead, cadmium and zinc ions from aqueous solutions onto natural and modified zeolite

ABSTRACT

Sorption is used to remove pollutants from water, thanks to its efficiency and cost effectiveness, especially if cheap sorbents are used and if there is a possibility for their multistage regeneration. Zeolites occupy an important place among the sorbents for removal of inorganic ions from natural and waste waters. In order to increase the sorption capacity of natural zeolites for metal ions, and to improve the sorption process, various methods for modifying zeolites have been studied in recent years. One of the most effective methods is a modification of the surface of the zeolite with iron(III)-oxyhydroxides, which are also active sorbents and play an important role in the immobilization of ions in nature.

This doctoral thesis investigates sorption of lead, cadmium and zinc ions from multicomponent solutions in deionized and municipal waste water, onto natural zeolite and zeolite modified with iron(III)-oxyhydroxides. The goal of the thesis was the explanation of differences in the sorption mechanisms and sorption capacity of natural and modified zeolites.

Characterization of natural and modified zeolites showed that no damage to the zeolite structure was done and that the modification occurred on the surface, forming clusters of amorphous iron(III)-oxyhydroxides. Nitrogen adsorption at liquid nitrogen temperature determined that the modification caused a significant increase in specific surface area and volume of mesopores and micropores closing. The specific surface area of natural and modified zeolite was also determined based on the adsorption isotherms of n-hexane, benzene, chloroform and tetrahydrofuran by inverse gas chromatography at finite concentration condition at a temperature of 240 °C. Lower values of specific surface area obtained by inverse gas chromatography for the modified zeolite, compared to the value obtained by nitrogen adsorption, indicate the presence of mesopores with smaller dimensions, smaller than in the case of natural zeolite. These pores are available for nitrogen molecule, and they are not available for the molecules of n-hexane, benzene, chloroform and tetrahydrofuran, which are large in size in comparison to N₂.

The higher point of zero charge value of the modified zeolite in relation to natural zeolite, indicates increased alkalinity of the zeolite surface. The shift of the point of zero charge to lower pH values in the presence of lead, cadmium and zinc ions indicates a specific sorption of these ions on both sorbents. Specific sorption is more noticeable in the modified zeolite.

Investigation of sorption Pb^{2+} -, Cd^{2+} - and Zn^{2+} -ions from one-component and multicomponent solution in deionized and municipal waste water showed that the modified zeolite sorption capacity of all the examined ions is significantly higher than that of natural zeolite, and that the capacity of the both sorbents, in one-component and multicomponent systems, decreases in the following order: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. The sorption capacity of natural and modified zeolite from the multicomponent system is higher for Pb^{2+} -ions than for the other two ions. The sorption capacity of both sorbents for investigated ions is smaller in municipal waste water solutions than in deionized water solutions. The results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicate that dominant sorption mechanisms of lead and cadmium are surface mechanisms (specific sorption and hydroxide precipitation), while the ion-exchange process is more prevalent in the sorption of zinc. As regards the sorption onto modified zeolite, all sorption mechanisms are more noticeable here which explains greater sorption capacity of modified zeolite than that of natural zeolite. The results of desorption of Pb^{2+} -, Cd^{2+} - and Zn^{2+} -ions, from both sorbents show that desorption does not occur in deionised water, which indicates a strong bonds between the zeolite and all investigated ions. Desorption efficiency was increased when a 1 M KCl solution was used, while the most efficient results of desorption of Pb^{2+} -, Cd^{2+} - and Zn^{2+} - ions were achieved with 0,1 M HNO_3 solution.

Sorption of Pb^{2+} -, Cd^{2+} - and Zn^{2+} - ions onto natural and modified zeolite, in all cases, is best described by the Langmuir model. Increasing the sorption capacity for all investigated ions, for both sorbents with increasing temperature showed that the sorption is endothermic process. The sorption kinetic study showed that pseudo-second order was the model that best described the experimental sorption data for different initial concentrations of multicomponent solutions for all investigated ions. It was proven that intraparticle diffusion occurs within the sorption of ions from multicomponent solutions and, the greater the ions concentration, the smaller the total capacity of the sorbent and its affinity for a given ion.

Data obtained in this study allow optimization of processes of purification of waste water contaminated by toxic metals ions using modified zeolite with improved properties.

Keywords: natural zeolite, modification, iron oxyhydroxides, toxic metal ions, sorption, municipal waste water.

Scientific field: Chemistry and chemical technology.

UDC: 66.081:54-71:546.815:546.48:546.47:549.67

SADRŽAJ

1. UVOD	1
TEORIJSKI DEO	
2. EKOTOKSIČNOST I ZASTUPLJENOST U ŽIVOTNOJ SREDINI OLOVA, KADMIJUMA I CINKA	5
2.1. Olovo.....	6
2.2. Kadmijum.....	8
2.3. Cink.....	10
3. SORPCIJA U SISTEMU ČVRSTO-TEČNO	13
3.1. Vrste sorpcije	14
3.2. Kinetika sorpcije	16
3.2.1. Kinetički model pseudo-prvog reda.....	18
3.2.2. Kinetički model pseudo-drugog reda.....	19
3.2.3. Model unutar-čestične difuzije.....	20
3.3. Modeli sorpcionih izoterma	21
3.4. Termodinamika sorpcije	26
3.5. Faktori koji utiču na proces sorpcije.....	29
4. POREKLO, STUKTURA, SVOJSTVA I PRIMENA ZEOLITA	33
4.1. Poreklo i nalazišta zeolita.....	33
4.2. Sastav i struktura zeolita	34
4.3. Svojstva i primena zeolita	39
4.3.1. Svojstva zeolita.....	39
4.3.2. Primena zeolita	42
4.3.2.1. Uklanjanje jona metala iz različitih otpadnih voda	42
4.3.2.2. Uklanjanje amonijum-jona iz voda	43
4.3.2.3. Remedijacija zemljišta.....	43

4.3.2.4. Uklanjanje radioaktivnih elemenata iz otpadnih voda nuklearnih elektrana	44
4.3.2.5. Omekšavanje vode.....	45
4.3.2.6. Heterogena kataliza	45
4.3.2.7. Proizvodnja deterdženata	47
4.3.2.8. Ostale primene	47
5. SORPCIJA KATJONA METALA NA ZEOLITIMA	48
5.1. Mogući mehanizmi sorpcije.....	48
5.2. Sorpcija katjona metala na prirodnim i sintetskim zeolitima.....	55
5.3. Sorpcija na modifikovanim zeolitima	63
5.3.1. Postupci modifikacije zeolita.....	63
5.3.1.1. Aktivacija hemijskim agensima	63
5.3.1.2. Termička aktivacija.....	67
5.3.1.3. Modifikacija površinski aktivnim materijama	69
5.3.1.4. Modifikacija oksidima gvožđa.....	71
5.3.2. Sorpciona svojstva modifikovanih zeolita.....	73
 EKSPERIMENTALNI DEO	
6. EKPERIMENTALNA PROCEDURA	83
6.1. Priprema modifikovanog zeolita.....	83
6.2. Karakterizacija prirodnog i modifikovanog zeolita.....	83
6.2.1. Morfologija čestica.....	83
6.2.2. Hemijska analiza uzoraka zeolita	84
6.2.3. Određivanje kapaciteta izmene katjona	84
6.2.4. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	84
6.2.5. Infracrvena analiza (FT-IR).....	84
6.2.6. Diferencijalno-termijska i termogravimetrijska analiza (DTA i TGA)	85
6.2.7. Određivanje teksturalnih karakteristika	85
6.2.8. Specifična površina određena inverznom gasnom hromatografijom u uslovima konačne prekrivenosti	85

6.2.9. Određivanje površinskih svojstava prirodnog i modifikovanog zeolita	86
6.2.9.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja	86
6.2.9.2. Određivanje tačke nultog naelektrisanja u rastvorima ispitivanih katjona.....	87
6.3. Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz rastvora u dejonizovanoj vodi.....	87
6.3.1. Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz jednokomponentnih i trokomponentnih rastvora	87
6.3.2. Rendgenska fotoelektronska spektroskopska (XPS).....	89
6.4. Ispitivanje uticaja uslova sorpcije na sorpcioni kapacitet ispitivanih sorbenata	90
6.4.1. Uticaj temperature	90
6.4.2. Uticaj vremena kontakta	90
6.5. Desorpcija jona olova, kadmijuma i cinka.....	91
6.6. Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz dvokomponentnih i trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi.....	92
7. REZULTATI I DISKUSIJA.....	93
7.1. Rezultati karakterizacije ispitivanih sorbenata.....	93
7.1.1. Morfologija čestica.....	93
7.1.2. Hemijska analiza uzoraka zeolita	94
7.1.3. Kapacitet izmene katjona i sadržaj izmenljivih katjona.....	95
7.1.4. Rendgenska difrakciona analiza (XRD)	96
7.1.5. Infracrvena analiza (FT-IR)	97
7.1.6. Diferencijalno-termijska i termogravimetrijska analiza (DTA i TGA)	99
7.1.7. Teksturalne karakteristike određene adsorpcijom/desorpcijom gasovitog azota na temperaturi tečnog azota	101
7.1.8. Specifična površina određena inverznom gasnom hromatografijom u uslovima konačne prekrivenosti	106
7.1.9. Površinska svojstava ispitivanih zeolita	113
7.1.9.1. Tačka nultog naelektrisanja ispitivanih zeolita	113
7.1.9.2. Specifična sorpcija katjona	114

7.2. Sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona	119
7.2.1. Sorpcija ispitivanih katjona iz jednokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi	119
7.2.2. Sorpcija ispitivanih katjona iz višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi	130
7.2.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopska (XPS).....	139
7.3. Ispitivanje uticaja uslova sorpcije na sorpcioni kapacitet ispitivanih sorbenata	143
7.3.1. Uticaj temperature	143
7.3.1.1. Uticaj temperature na sorpciju ispitivanih jona na NZ i ZFe iz jednokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi	143
7.3.1.2. Uticaj temperature na sorpciju ispitivanih jona na NZ i ZFe iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi	152
7.3.2. Uticaj vremena kontakta	156
7.4. Desorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa uzoraka NZ i ZFe	166
7.5. Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz dvokomponentnih i trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi.....	169
7.5.1. Sorpcija Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih dvokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj i dejonizovanoj vodi	169
7.5.2. Sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi	178
8. ZAKLJUČAK	185
9. LITERATURA	188

1. UVOD

Zagađenje životne sredine jonima metala predstavlja ozbiljnu opasnost za celokupan ekosistem, a time i za poljoprivrednu proizvodnju, kvalitet hrane i vode, kao i za zdravlje ljudi i životinja koji žive na zagađenom tlu. Joni metala generalno nisu biorazgradivi i spadaju u kumulativne otrove koji se u organizmu akumuliraju u pojedinim organima i tkivima, što vremenom dovodi do teških oštećenja i oboljenja. Emisija jona metala u životnu sredinu je povećana u novije vreme usled intenzivnih antropogenih aktivnosti, kao što su industrijska proizvodnja i upotreba mineralnih đubriva. Zagađenje vodnih resursa je često rezultat nekontrolisanog i neracionalnog ispuštanja zagađujućih materija iz raznih industrijskih postrojenja u neposrednu okolinu. U cilju sprečavanja akumulacije jona toksičnih metala u životnoj sredini i lancu ishrane, neophodno je smanjenje sadržaja ovih jona u industrijskim efluenatima, odnosno prečišćavanje industrijskih otpadnih voda pre ispuštanja u vodotoke.

Joni metala se mogu ukloniti iz vode različitim postupcima, kao što su: hemijsko taloženje, jonska izmena, ultrafiltracija, elektrokoagulacija, ekstrakcija, elektrohemijsko taloženje, reverzna osmoza, elektrodijaliza, sorpcija i sl. Sorpcija je postupak koji se često koristi za uklanjanje zagađujućih materija iz vode, zahvaljujući efikasnosti i ekonomičnosti, posebno ako se koriste jeftini sorbenti i ukoliko je moguća njihova višestepena regeneracija. Kao sorbenti za jone toksičnih metala najčešće se koriste: zeoliti, sepiolit, bentonit, hidroksiapatit, aktivni ugalj, šljaka i razni oksidi metala.

Zeoliti su prirodni ili sintetski mikroporozni hidratisani alumosilikati, čija se struktura odlikuje postojanjem kanala u kojima su smešteni izmenljivi katjoni i zeolitska voda. Zahvaljujući velikom kapacitetu izmene katjona, niskoj ceni, dobroj termičkoj stabilnosti i selektivnosti, koja se zasniva pre svega na činjenici da dimenzije kanala određuju koji joni mogu u njih ući i zameniti prirodno prisutne katjone, zeoliti zauzimaju značajno mesto među sorbentima za uklanjanje neorganskih jona iz prirodnih i otpadnih voda. U cilju poboljšanja sorpcionog kapaciteta prirodnih zeolita, povećanja selektivnosti prema određenom jonu ili grupi jona metala, kao i poboljšanja opštih fizičko-hemijskih svojstava, zeoliti se modifikuju na različite načine. Jedan od postupaka modifikacije zeolita je dobijanje mešovitih sistema sa oksidima gvožđa, koji su takođe aktivni sorbenti i imaju značajnu ulogu u imobilizaciji jona metala u sedimentima u prirodi. Međutim, u praksi se oksidi gvožđa ne mogu koristiti kao

sorbenti, jer se javljaju u vidu veoma finih čestica, što otežava njihovo odvajanje od vode po završenom procesu sorpcije. Zbog toga se nanose na površinu materijala koji su takođe dobri sorbenti, čime se dobijaju mešoviti sistemi sa povećanim kapacitetom sorpcije u odnosu na čiste komponente.

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje sorpcije jona olova, kadmijuma i cinka iz jednokomponentnih i višekomponentnih vodenih rastvora na prirodnom i zeolitu koji je modifikovan gvožđe(III)-hloridom u jako baznim uslovima u cilju dobijanja mešovitog sistema zeolit/gvožđe(III)-oksid (Fe(III)-zeolit). Ispitivani joni odabrani su zbog široke rasprostranjenosti u životnoj sredini izazvane pre svega ljudskim aktivnostima. Uprkos mnogobrojnim proučavanjima interakcije zeolita sa jonima olova, kadmijuma i cinka u vodenoj sredini, mehanizmi sorpcije još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni, pa je osnovni cilj istraživanja u okviru ove disertacije objašnjenje razlika u mehanizmima sorpcije i sorpcionim kapacitetima prirodnog i Fe(III)-zeolita.

Ispitivanje mogućnosti primene prirodnih zeolita za tretman otpadnih voda je poslednjih decenija uglavnom bilo usmereno na uklanjanje amonijum-jona i jona toksičnih metala zahvaljujući pre svega velikom kapacitetu izmene katjona. Pri tome je pokazano da sorpcione karakteristike zeolita zavise od broja, vrste i položaja izmenljivih katjona u strukturi zeolita. Međutim, nije mnogo pažnje posvećivano drugim mogućim mehanizmima interakcije jona iz vodene sredine sa zeolitom i interakciji površine samog zeolita sa vodenom sredinom. Takođe, najveći broj istraživanja se odnosio na ispitivanja iz sintetskih jednokomponentnih rastvora, pri čemu je akcenat bio na zavisnosti kapaciteta sorpcije od različitih parametara, kao što su pH vrednost rastvora, vreme, temperatura i jonska jačina rastvora. S obzirom da komunalne otpadne vode sadrže različite primese i smešu jona, poslednjih godina je više pažnje posvećeno sorpciji iz višekomponentnih rastvora i ispitivanju uticaja različitih primesa u vodama na kapacitet sorpcije prirodnih, ali i zeolita koji su modifikovani na različite načine. U ovoj doktorskoj disertaciji su detaljno analizirana i upoređena fizičko-hemijska i sorpciona svojstva prirodnog i Fe(III)-zeolita, pri čemu je ispitivanje sorpcije jona olova, kadmijuma i cinka iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora bilo usmereno na definisanje mehanizmima sorpcije u cilju objašnjenja razlike u kapacitetima sorpcije i uticaja temperature i primesa u komunalnim otpadnim vodama na sorpcioni kapacitet.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- definisanje dominantnih mehanizama sorpcije jona olova, kadmijuma i cinka na prirodnom i Fe(III)-zeolitu,
- objašnjenje uticaja modifikacije oksihidroksidima gvožđa na kapacitet sorpcije zeolita,
- utvrđivanje uticaja primesa u komunalnim otpadnim vodama na kapacitet sorpcije prirodnog i modifikovanog zeolita,
- objašnjenje uticaja temperature na kapacitet sorpcije prirodnog i modifikovanog zeolita iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora i određivanje termodinamičkih parametara sorpcije,
- određivanje karakteristika površine prirodnog i modifikovanog zeolita na osnovu adsorpcije različitih organskih supstanci iz gasne faze, postupkom inverzne gasne hromatografije,
- definisanje kinetike sorpcije ispitivanih jona na prirodnom i modifikovanom zeolitu, iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora i utvrđivanje afiniteta sorbenata prema pojedinim jonima.

TEORIJSKI DEO

2. EKOTOKSIČNOST I ZASTUPLJENOST U ŽIVOTNOJ SREDINI OLOVA, KADMIJUMA I CINKA

Ubrzani tehnološki razvoj doveo je i do povećanog unosa toksičnih metala u ekosistem, posebno u zemljama u razvoju zbog niskog stepena zaštite životne sredine [1-4]. Najznačajniji izvor metala u vodenom ekosistemu predstavlja nekontrolisano i neracionalno ispuštanje neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih industrijskih otpadnih voda [5-7], prvenstveno iz metaloprerađivačke industrije (najviše iz pogona galvanizacije), grafičke industrije (cinkografija i galvanoplastika), farbara i hemijskih laboratorija, ali i upotreba veštačkih đubriva i korozija cevovoda doprinose povećanju sadržaja metala u vodama. U vodenom ekosistemu, metali mogu biti prisutni u jonskom obliku ili u sklopu jedinjenja, u zavisnosti od vrste fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji se u sistemu odigravaju (hidrološkog transporta, oksido-redukcionih reakcija, rastvaranja ili precipitacije, sorpcije ili desorpcije, organsko-neorganskog kompleksiranja itd.). Prisustvo metala u životnoj sredini predstavlja ozbiljan zdravstveni i ekološki problem [8], zbog činjenice da nisu biorazgradivi i da spadaju u kumulativne otrove [2, 9, 10], a brojni metali (naročito olovo, kadmijum, živa, cink, bakar, hrom i nikel) su toksični za biljni i životinski svet i u relativno niskim koncentracijama [11, 12].

Iz atmosfere, zemljišta, površinskih i podzemnih voda, metali se unose i akumuliraju u biljkama, a dalje preko lanca ishrane dospevaju i u ljudski organizam. Putem kontaminirane hrane metali dospevaju u digestivni trakt, zatim apsorpcijom prelaze u krv i u pojedine organe gde se deponuju (jetra, pankreas). Kao katjoni ili u sklopu anjonskih vrsta, metali lako stupaju u interakcije sa makromolekulima biološkog materijala, obično formirajući jonske ili vodonične veze. Osim preko hrane, u ljudski organizam metali mogu dospeti i putem kože ili respiratornog trakta. Metali se inhalacijom unose u obliku aerosola ili pare u pluća gde se apsorbuju u krvotok. Resorpcija preko kože se odvija prelaskom metala iz vazduha na kožu i prolaskom kroz epidermis ili kroz folikule korena dlake ili kanale lojnih žlezda [13].

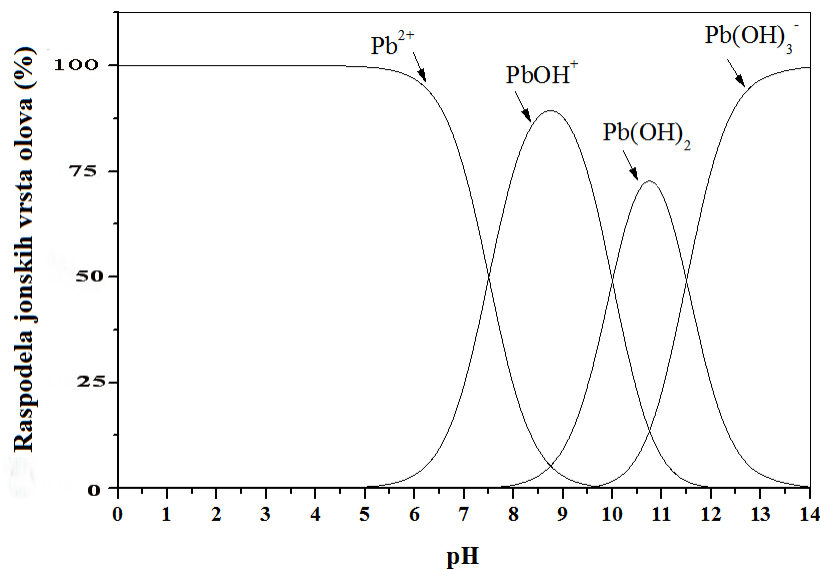
Olovo, kadmijum i cink su izabrani za ispitivanje u ovom radu zbog velike ekotoksičnosti i značajnog prisustva u životnoj sredini. U nastavku su navedena najvažnija svojstva i ekotoksičnost ovih metala.

2.1. OLOVO

Zastupljenost olova u životnoj sredini. Olovo se u prirodi izuzetno retko javlja u elementarnom obliku, a njegove najčešće rude su galenit (PbS), anglezit (PbSO₄), ceruzit (PbCO₃) i minijum (Pb₃O₄). Često se javlja i u rudama zajedno sa cinkom. Olovo je jedna od najčešćih zagađujućih supstanci industrijskih otpadnih voda: iz proizvodnje akumulatora, štamparija, industrije boja i pigmenata, proizvodnje olovnog stakla [14], iz kožara, proizvodnje metalnih prevlaka, rudnika [11], ali i iz proizvodnje fosilnih goriva, kablova, plastike, celuloze i đubriva [15]. Takođe, izduvni gasovi iz motora sa unutrašnjim sagorevanjem predstavljaju znatan izvor zagađenja površinskih voda olovom. Kišnica sakupljena u blizini auto-puta može sadržati znatne koncentracije olova (više od 50 mg/dm³) [16].

Zavisno od sastava vode, najveći deo olova se taloži i kompleksira sa organskim i neorganskim ligandima. U jako kiseloj sredini, pri pH od 2 do 4, u vodi dominira slobodni Pb²⁺-jon, između pH 4 i 6 zastupljeni su u približno jednakim koncentracijama Pb²⁺- i Pb(OH)⁺-joni, dok pri pH>7 drastično opada koncentracija Pb²⁺-jona u vodi zbog karbonatnog kompleksiranja i građenja hidroksida. Pri pH između 7 i 8 dominiraju Pb(OH)⁺-joni, koji se po svojim sorpcionim osobinama znatno razlikuju od Pb²⁺-jona. U baznim uslovima (pH = 8-11), Pb postoji uglavnom kao Pb(OH)₂ [1, 16], dok se pri jako visokim pH vrednostima, pH>11, javlja jonska vrsta Pb(OH)₃⁻.

Raspodela jonskih vrsta olova u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora, prikazana je na slici 1 [17].



Slika 1. Raspodela jonskih vrsta olova u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora (koncentracija olova $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) [17].

Ekotoksičnost olova. Olovo je toksično za sve organizme [18]. Soli olova(II) i organska jedinjenja olova imaju najizraženiju ekotoksičnost. Olovo utiče na sintezu hlorofila kod biljaka i smanjuje rast i razvoj biljaka. Takođe, biljke mogu da akumuliraju velike količine olova i to je način na koji olovo ulazi u lanac ishrane. Olovo se akumulira u organizmima, sedimentima i mulju. Generalno posmatrano, organoolovna jedinjenja toksičnija su od neorganskih olovnih komponenti, a mladi, nezreli organizmi su osetljiviji na efekte olova od starijih.

Nakon unošenja u organizam, olovo dospeva u crvena krvna zrnca, putem kojih se transportuje, stižući do svih delova organizma. Olovo se potom skladišti kao vezano za metalotionein (protein, sastavljen od šezdesetak aminokiselina) i u kristalnom obliku u koštanom tkivu. Sporo se izlučuje iz organizma, najpre preko žuči. Olovo može da zameni kalcijum u kostima i u biohemijskim procesima, zbog čega dolazi do oštećenja kostiju i smanjenog razvoja zuba. Čak i male doze ovog metala izazivaju neurotoksičnost, verovatno kao rezultat zamene Ca^{2+} -jona u nervnim funkcijama.

Olovo predstavlja sistematični otrov, što znači da jednom kada dospe u cirkulacioni sistem prenosi se kroz čitavo telo, ozbiljno narušavajući zdravlje čoveka. Najvažnije negativno delovanje olova je na stvaranje crvenih krvnih zrnaca. Mehanizam toksičnog delovanja se

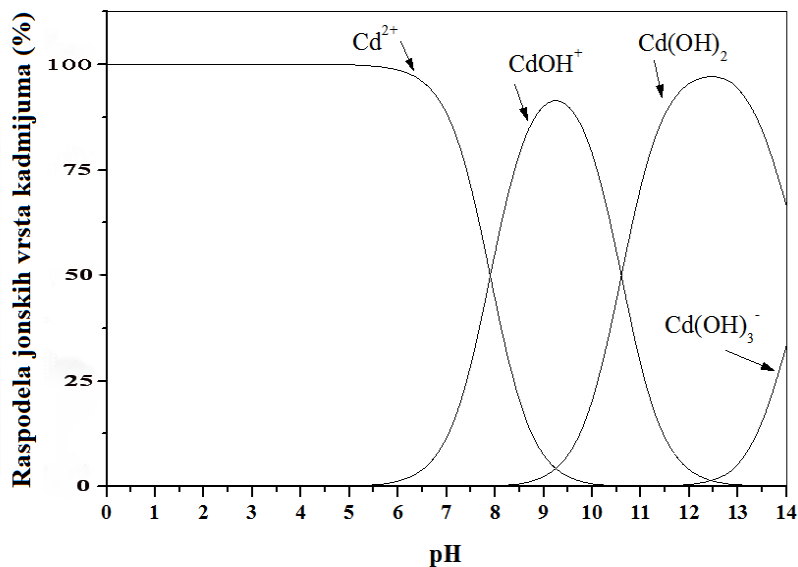
objašnjava vezivanjem olova za aktivne SH grupe enzima, što prouzrokuje "biohemijska oštećenja". Ispoljeni efekti kao posledica trovanja olovom obuhvataju: mučninu, anoreksiju, jake stomadne grčeve, gubitak težine, anemiju, bol u mišićima i zglobovima, a mogu se javiti i teška oštećenja u radu bubrega, jetre, mozga i centralnog nervnog sistema. Olovo može da prođe kroz placentu i dospe do fetusa, dovodeći do pobačaja i prevremenog porođaja. Intereagujući sa komponentama nervnih ćelija, olovo takođe štetno deluje na centralni nervni sistem. Procenjuje se da se više od 90% olova u organizmu čoveka nalazi u kostima. Uočen je dvosmerni proces prenošenja olova u i iz kostiju i krvotoka, te se kosti ponašaju kao rezervoar olova [16, 19].

2.2. KADMIJUM

Zastupljenost kadmijuma u životnoj sredini. Najpoznatiji mineral kadmijuma je kadmijum-sulfid (CdS), ali se kadmijum obično dobija kao sporedni proizvod pri proizvodnji cinka. Bitnu količinu kadmijuma, osim rude cinka, sadrže i fosilna goriva (npr. kameni uglj). Kadmijum se koristi u proizvodnji legura i metalnih prevlaka, Ni-Cd baterija, pigmenata, tekstila i plastičnih masa. Najveći deo proizvedenog kadmijuma se koristi za kadmiranje odnosno galvansko prevlačenje metalnih predmeta slojem kadmijuma radi zaštite od korozije. U životnu sredinu najčešće dospeva iz rudnika i topionica cinka i olova, kao i usled primene fosfornih đubriva (kadmijum je prisutan u sirovinama iz kojih se dobija fosforno đubrivo) [6, 16, 20, 21].

U vodenoj sredini, pri $\text{pH} < 7$, kadmijum je prisutan u obliku rastvornog Cd^{2+} -jona, a kada su u vodenoj sredini zastupljeni anjoni poput fosfata ili sulfida, dolazi do taloženja kadmijuma. U odsustvu ovakvih anjona, Cd^{2+} -jon sa organskim supstancama prisutnim u prirodnim vodama gradi umereno postojana kompleksna jedinjenja u kojima se jon kadmijuma javlja kao slaba kiselina. U pH oblasti od 6 do 12,5 u rastvoru je prisutna CdOH^+ hidrolitička vrsta, sa maksimalnom zastupljenošću pri $\text{pH} \sim 9$. Pri višim pH vrednostima, odnosno u alkalnoj sredini gradi se nerastvorni hidroksid $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Formiranje nerastvornog $\text{Cd}(\text{OH})_2$ započinje pri $\text{pH} > 8,5$ i pri $\text{pH} \sim 12,5$ postaje dominantan oblik kadmijuma u vodenoj sredini [1, 16, 17]. Tek pri jako visokim pH vrednostima, $\text{pH} > 13$, započinje stvaranje anjonske vrste $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$.

Raspodela jonskih vrsta kadmijuma u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora, prikazana je na slici 2 [17].



Slika 2. Raspodela jonskih vrsta kadmijuma u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora (koncentracija kadmijuma $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) [17].

Ekotoksičnost kadmijuma. Kadmijum predstavlja jedan od najtoksičnijih i najopasnijih metala za životnu sredinu [12, 22]. Kadmijum akumuliraju sve biljke, ali različitim afinitetom. Step en akumulacije kadmijuma dosta zavisi od vrste i varijeteta biljki. Najvažniji faktor od kojeg zavisi usvajanje kadmijuma od strane biljaka je pH zemljišta (niže vrednosti pH zemljišta favorizuju usvajanje kadmijuma). Fitotoksičnost kadmijuma ispoljava se zakržljavanjem biljke, redukcijom fotosinteze i uvenućem [16].

Kadmijum ispoljava toksične efekte i na ljudsko zdravlje. Izlaganje ljudi kadmijumu iz okoline može biti posledica sagorevanja fosilnih goriva, upotrebe fosfatnih đubriva, proizvodnje gvožđa i čelika, kao i putem otpadnih voda. Namirnice koje su uzgajane na zemljištu koje sadrži povećanu količinu kadmijuma takođe mogu biti izvor izlaganja kadmijuma. Nakon unošenja u organizam kadmijum se transportuje posredstvom krvi, vezan za eritrocite i proteine velike mase kao što je albumin, mada se manji deo može prenositi metalotioneinom. Oko 50-75% od ukupnog sadržaja kadmijuma u telu se akumulira u jetri i bubrezima, a u manjoj meri i u koštanom i mišićnom tkivu. Kadmijum se u veoma maloj meri izlučuje iz organizma. Gubitak

preko urina je glavni put izlučivanja kadmijuma i proporcionalan je telesnoj masi [16, 21, 23, 24].

Dnevni unos kadmijuma putem hrane kod ljudi iznosi oko 35-90 μg . Prilikom konzumiranja hrane koja sadrži značajne koncentracije kadmijuma i prekomernog unosa kadmijuma u organizam (250-300 $\mu\text{g}/\text{d}$) dolazi do ispoljavanja toksičnih efekata kadmijuma. Jedno od najvećih zabeleženih posledica intoksikacije kadmijumom je pojava bolesti "itai-itai" (u prevodu „jao-jao“, nazvana tako zbog izuzetnih bolova koji je prate), pedesetih godina u Japanu. "Itai-itai", bolest degeneracije kostiju (gubitak minerala) praćena poremećajima u funkciji jetre i bubrega i smanjenjem sadržaja fosfata u serumu krvi, uzrokovana je konzumiranjem kadmijumom kontaminiranog pirinča (dnevni unos kadmijuma je iznosio oko 600-1000 μg), do čije kontaminacije je došlo usled navodnjavanja pirinčanih polja vodom koja se mešala sa otpadnom vodom iz rudnika cinka sa povišenim sadržajem kadmijuma [16].

Trovanje kadmijumom može biti akutno i hronično. Akutno trovanje kadmijumom nastaje uzimanjem velike doze kadmijuma putem kontaminiranih napitaka i hrane ili inhalacijom dima. Simptomi akutnog izlaganja kadmijumu su mučnina, povraćanje i dijareja, gubitak čula mirisa i ukusa, gubitak apetita, abdominalni bol i dr. [25]. Dugotrajno izlaganje kadmijumu inhalacijom ili oralnim putem može dovesti do hroničnog trovanja. Za razliku od akutnog, hronično trovanje dovodi do razvoja nekih bolesti kao na primer: hronične opstruktivne bolesti pluća, bolesti bubrega (nefrotoksičnost) i kostiju (artritis, osteoporoze), anemije, hipertenzije, poremećaj rasta i drugih. Kadmijum ispoljava toksične efekte i na kardiovaskularni sistem, imunološki sistem i reproduktivni sistem [21, 26, 27].

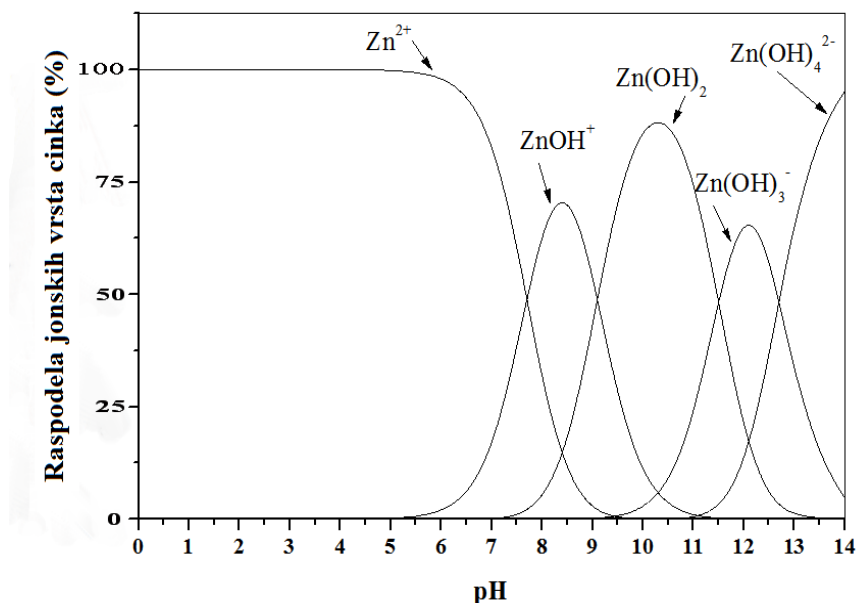
2.3. CINK

Zastupljenost cinka u životnoj sredini. Cink je jedan od elemenata koji ulazi u sastav zemljine kore. Ima ga u zemljištu i vodi, a prisutan je i u namirnicama. Najčešća ruda cinka je sfalerit, mineral cink-sulfid. Namirnice biljnog porekla koje sadrže značajnije količine cinka su: kukuruz, pasulj, kupus, paradajz, krompir, zelena salata, šargarepa, repa i luk, a nalazi se i u posnom mesu i ribi [26]. Cink ima važnu primenu u proizvodnji legura. Sa mnogim metalima,

poput: aluminijuma, antimona, bizmuta, zlata, gvožđa, olova, žive, srebra, magnezijuma, kobalta i nikla cink formira binarne legure. Legura cinka i bakra (mesing) ima poseban tehnički značaj. Cink se koristi za izradu baterija i limova (oluci, korita), a jedna od najvažnijih primena je zaštita od korozije gvozdenih limova, cevovoda, tramvajskih šina, mostova i slično [28]. U prirodne vode cink dospeva iz otpadnih tokova iz proizvodnih procesa iz industrije metala (prvenstveno iz procesa galvanizacije), hemikalija, celuloze i papira, čelika, metalnih i mesinganih prevlaka [6], kao i proizvodnje akrilnih vlakna, veštačke svile, viskoze, celofana i specijalne sintetičke gume [12].

U vodenoj sredini, pri $\text{pH} = 2-5$ cink se nalazi u obliku Zn^{2+} -jona. U pH oblasti od 5,5 do 11 (sa maksimumom na $\text{pH} = 8,5$) prisutna je ZnOH^+ -jonska vrsta. Cink hidrolizuje pri $\text{pH} = 7-7,5$ uz obrazovanje Zn(OH)_2 , koji je pri $\text{pH} \sim 10$ dominantan oblik cinka. Sa daljim porastom pH vrednosti rastvora Zn(OH)_2 se rastvara i nastaju negativno naelektrisane forme cinka: Zn(OH)_3^- pri $\text{pH} > 9,5$ i Zn(OH)_4^{2-} pri $\text{pH} > 11$ [1, 16, 17].

Raspodela jonskih vrsta cinka u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora, prikazana je na slici 3 [17].



Slika 3. Raspodela jonskih vrsta cinka u vodenoj sredini u funkciji pH vrednosti rastvora (koncentracija cinka $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) [17].

Ekotoksičnost cinka. Cink je esencijalni mikro element, neophodan za biljke, životinje i mikroorganizme. Sastavni je deo enzima dehidrogenaze, alkalne fosfataze, peptidaze i glutamat dehidrogenaze. Međutim, kao i svi drugi esencijalni metali i cink je u većim koncentracijama toksičan za žive organizme. Toksične doze cinka je teško precizirati, jer ne zavise samo od količine unete soli cinka u organizam, već i od koncentracije i interakcije sa drugim mikroelementima prisutnim u hrani, prvenstveno Fe, Cu, Ca i dr. Ukoliko je prisutan sa drugim katjonima, cink ometa njihovu resorpciju, što posebno dovodi do nedostatka mangana i gvožđa u organizmu, pošto ispoljava visok afiniteti prema mestima vezivanja u aktivnom transportu. Simptomi trovanja cinkom su najčešće: gastro-intestinalne smetnje, mučnina, povraćanje, ukočenost, vrtoglavica, bolovi u mišićima, unutrašnja krvarenja, artritis, hromost, oštećenje pankreasa.

Ljudski organizam sadrži između 2 i 4 g cinka, što znači da je cink bitan u ljudskoj ishrani. Da bi se sprečio nedostatak cinka u organizmu, minimalni dnevni unos cinka trebao bi da bude 5 mg, dok preporučena dnevna doza iznosi oko 15 mg. Cink u ljudskom organizmu ima ulogu zaštite od trovanja kadmijumom, a takođe umanjuje usvajanje olova u organizmu. Unošenjem u organizam, cink se vezuje za sulfhidrilne, amino, imidazol i fosfatne grupe enzima. Cink se izbacuje putem urina i fecesa, ali oko 90% ostaje u organizmu. Najveći deo cinka se nalazi u mozgu, mišićima, kostima, bubrezima i jetri. U ljudskom organizmu cink interaguje sa velikim brojem različitih po strukturi organskih liganda i ima ulogu u metabolizmu RNK i DNK i proteina. Ljudski hormon insulin takođe sadrži cink. Nedostatak cinka kod ljudi uzrokuje: malokrvnost, sporo zarastanje rana, zapaljenja kože i slično, dok kod dece izaziva usporavanje tempa rasta i lošiji mentalni razvoj [16, 26].

3. SORPCIJA U SISTEMU ČVRSTO-TEČNO

Za uklanjanje jona metala iz vode koriste se različiti postupci, kao što su: hemijsko taloženje, jonska izmena, ultrafiltracija, flotacija, elektrokoagulacija, ekstrakcija, elektrohemijsko taloženje, reverzna osmoza, elektrodijaliza, sorpcija i sl. [2, 6, 10-12, 14, 15, 19, 29]. Hemijsko taloženje je najčešće korišćen postupak, ali nije efikasan kada je koncentracija jona metala niska, što je vrlo često u praksi. Takođe, proizvod postupka hemijskog taloženja je sekundarni otpad (talog) čije je deponovanje, usled sve strožih zahteva u pogledu zaštite životne sredine, glavno ograničenje za primenu ovog postupka [14, 30, 31]. Najbolji rezultati uklanjanja jona metala iz vode se postižu primenom jonske izmene, reverzne osmoze, filtracije i elektrokoagulacije, ali su ove metode limitirane zbog visokih operativnih troškova [31]. Tehno-ekonomska isplativost prečišćavanja voda od jona metala uslovila je razvoj sorpcionih postupaka kao metode za postizanje zadovoljavajućeg nivoa prečišćavanja uz niže cene. Sorpcija je među najjednostavnijim i najjeftinijim tehnikama za efikasno uklanjanja jona metala [2, 29, 32, 33]. Sorbent mora biti ekološki prihvatljiv, da ne bude skup i da je efikasan za širok spektar različitih koncentracija zagađujućih metala [18].

Kao i svi drugi procesi namenjeni prečišćavanju vode i sorpcioni procesi imaju prednosti i nedostatke. Prednosti se ogledaju u ekonomičnosti, visokoj efikasnosti uklanjanja zagađujućih materija, mogućnosti regeneracije sorbovane materije i dostupnosti velikog broja sorbenata. Nedostaci se ogledaju u neophodnosti regeneracije sorbenta, što vodi nastanku tečnog otpada, ili odlaganju neregenerisanog sorbenta, odnosno nastajanju čvrstog otpada. Takođe, u slučaju regeneracije sorbenta, kapacitet sorpcije se smanjuje sa povećanjem broja ciklusa regeneracije. Poslednjih godina je dosta pažnje posvećeno uklanjanju jona metala iz vodenih rastvora sorpcijom na sorbentima mineralnog, organskog ili biološkog porekla, od kojih su najznačajniji aktivni ugalj, zeoliti, sepiolit, razne vrste glina, polimerne organske smole i makroporozni polimeri i slično.

3.1. VRSTE SORPCIJE

Proces sorpcije u sistemu čvrsto-tečno obuhvata adsorpciju, odnosno koncentrisanje molekula, atoma ili jona sorbata iz tečne faze na graničnoj površini između tečne i čvrste faze (sorbent), i apsorpciju, koja podrazumeva inkorporiranje sorbata u strukturu čvrste faze. Interakcije između sorbenta i sorbata mogu da se podele na fizičke (međumolekulske) i hemijske (međuatomske), pa na osnovu ove podele, razlikuju se dva osnovna tipa sorpcije:

- fizička (fizisorpcija) i
- hemijska (hemisorpcija) [34].

Oštra granica između hemisorpcije i fizisorpcije se ne može uvek povući, odnosno postoje slučajevi kod kojih je teško definisati tip sorpcije. Osnovni kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije [34-37] prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Osnovne karakteristike fizičke i hemijske sorpcije.

Kriterijum	Fizička sorpcija	Hemijska sorpcija
Tip veze između sorbenta i sorbata	Van der Waals-ove + vodonične veze	Jake hemijske veze (jonske ili kovalentne) koje se mogu porediti sa onima koje dovode do stvaranja hemijskih jedinjenja
Standardna entalpija (ΔH^\ominus)	Niske vrednosti, tipično od -4 do -40 kJ/mol	Visoke vrednosti, tipično od -80 do -200 kJ/mol
Zavisnost od temperature	Moguća je samo na temperaturama nižim od temperature ključanja sorbata	Moguća je i na visokim temperaturama (i na višim temperaturama od temperature ključanja sorbata)
Debljina sloja	Moguća je i monoslojna i višeslojna sorpcija, pri čemu prvi sloj može biti	Moguća je samo monoslojna sorpcija

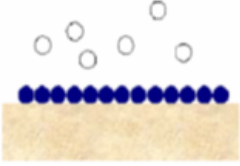
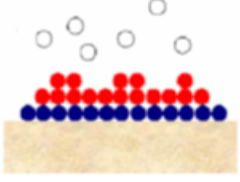
	vezan za površinu ili fizičkim ili hemijskim vezama, a drugi i ostali slojevi su vezani fizičkim vezama	
		
Količina sorbovanog sorbata	Količina sorbovanog sorbata zavisi više od karakteristika sorbata nego od karakteristika sorbenta	Količina sorbovanog sorbata zavisi od karakteristika i sorbata i sorbenta
Brzina uspostavljanja ravnoteže i reverzibilnost	Brza i u opštem slučaju reverzibilna (sorbata se može lako desorbovati sa površine sorbenta)	Manje brza i uglavnom ireverzibilna (jer je sorbent hemijskim silama vezan za sorbent). Sorbata se teško desorbuje sa površine sorbenta.
Energija aktivacije, E_a	Mala E_a	Velika E_a

Tabela 1 pokazuje da za razlikovanje fizičke od hemijske sorpcije postoji veliki broj eksperimentalnih kriterijuma koji nisu oštro međusobno odvojeni i treba ih razmatrati simultano. Jedan od najvažnijih kriterijuma je entalpija adsorpcije, koja je znatno veća za hemijsku, nego za fizičku adsorpciju. Znatno manja entalpije fizisorpcije u odnosu na hemisorpciju, posledica je tipa veze između sorbenta i sorbata. Fizička sorpcija se zasniva na nespecifičnim elektrostatičkim interakcijama, delovanju slabih van der Waals-ovih sila i građenju vodoničnih veza između sorbata i sorbenta. Od svih nespecifičnih elektrostatičkih interakcija uzimaju se u obzir samo Coulomb-ove elektrostatičke privlačne sile. Van der Waals-ove sile predstavljaju slabe sile, tako da je energija koja se oslobodi tokom fizisorpcije mala (1 do 40 kJ/mol). Vodonična veza je takođe slaba veza a zasnovana je na elektrostatičkom privlačenju između atoma vodonika i nekog nukleofilnog atoma koji sadrži slobodne elektronske parove. Za razliku od van der Waals-ovih veza, vodonična veza ima određenu orijentaciju. Energije vodonične veze se kreću od 20 do 40 kJ/mol. Energija koja se oslobodi pri fizičkoj sorpciji je mala a oslobađa se kroz vibracije

rešetke sorbenta i biva rasuta kao toplota koju prihvataju čestice sorbata. Zahvaljujući ovoj energiji, čestice sorbata se kreću po površini sorbenta, postepeno gube energiju i na kraju se sorbuju u stupnju koji se naziva akomodacija [38].

Fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, odnosno početnu hemijsku strukturu tako da se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru (reverzibilan proces). Nasuprot tome, hemisorpcija uključuje prenos elektrona koji dovodi do građenja hemijskih veza između čestica sorbenta i sorbata na samom površinskom sloju, odnosno hemisorbovane čestice su pretrpele hemijsku promenu (hemijska reakcija ili disocijacija) čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom, pa su ovi procesi često nepovratni procesi. Može se reći da fizička sorpcija *nije specifična*, što znači da se dati sorbat može fizički sorbovati na bilo kom sorbentu ako je temperatura odgovarajuća, tj dovoljno niska, dok je hemisorpcija *specifična* i uključuje mnogo jače, specifične veze nego fizička sorpcija, pa se dati sorbat može sorbovati na jednom sorbentu, a na drugom ne.

Procesi hemisorpcije se odvijaju na temperaturama višim od onih karakterističnih za fizičku sorpciju. Velika aktivaciona energija, E_a (od 40 do 800 kJ/mol) ukazuje na hemijsku sorpciju, dok mala aktivaciona energija (od 5 do 40 kJ/mol) je karakteristična za fizičku sorpciju [39-41]. Pošto hemisorpcija zahteva veću energiju aktivacije, na nižim temperaturama se odvija ograničenom brzinom koja se povećava sa povišenjem temperature. Suprotno tome, brzina fizičke sorpcije je velika na nižim temperaturama i smanjuje se sa povišenjem temperature. Na taj način, brzina sorpcije je takođe važan kriterijum za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije.

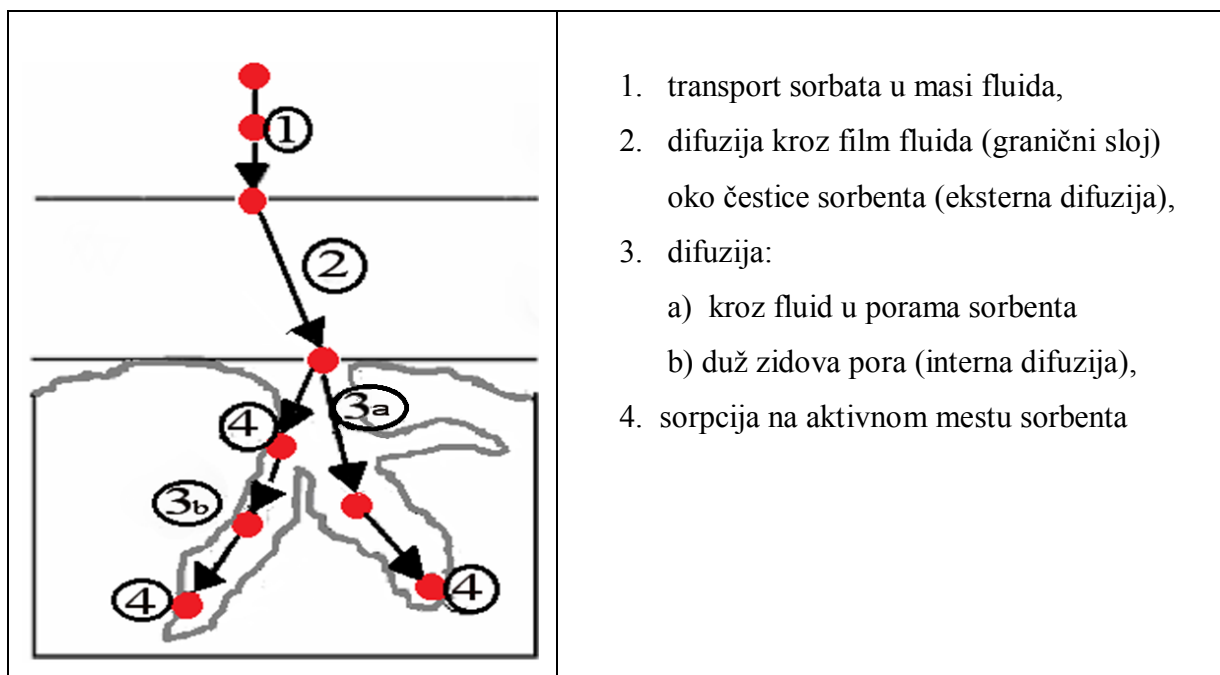
Jedini kategoričan kriterijum, na osnovu kojeg se može zaključiti da li se radi o fizisorpciji ili hemisorpciji, jeste debljina sorbovanog sloja: višeslojna adsorpcija definitivno ukazuje na fizičku sorpciju.

3.2. KINETIKA SORPCIJE

Kinetika sorpcije je vrlo važna za opisivanje brzine uklanjanja zagađujuće supstance iz tečnog medijuma, što je vrlo bitno sa aspekta određivanja mogućnosti primene sorbenta [34, 36, 39].

Sorpcija je ravnotežan proces, koji obuhvata proces vezivanja sorbata za sorbent i obrnut proces – desorpciju [34]. Uspostavljanje dinamičke ravnoteže može trajati od nekoliko sekundi

do nekoliko časova, ali postoje i slučajevi kada uravnotežavanje traje znatno duže. Kinetika sorpcije na poroznim sorbentima je vrlo složena. Smatra se da se sorpcija izvodi kroz nekoliko konsektivnih faza, koje su prikazane na slici 4 [42, 43]:



Slika 4. Faze pri sorpciji sorbata iz fluida na poroznom sorbentu [42].

Sa slike 4 uočava se da kod poroznih čvrstih sorbenata, nakon difuzije kroz granični sloj, sorbat sa površine sorbenta difunduje kroz tečnost koja se nalazi u porama (difuzija kroz pore ili interna difuzija) i sorbuje se na aktivna mesta na unutrašnjoj površini sorbenta. Bilo koji od navedenih stupnjeva ili njihova kombinacija mogu kontrolisati ukupnu brzinu sorpcionog procesa. Sorpcioni proces se odvija dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža između preostale količine sorbata u rastvoru i njegove količine na površini čvrste faze.

Proces sorpcije u funkciji vremena najčešće se opisuje kinetičkim jednačinama izvedenim za hemijsku reakciju n -tog reda. Određivanjem parametara različitih kinetičkih modela, na osnovu eksperimentalno određenih kapaciteta sorpcije pri različitim vremenima kontakta rastvora sorbata i sorbenta, moguće je odrediti koji model je najpogodniji za opisivanje kinetike sorpcije. Na taj način dobijaju se informacije o mehanizmu sorpcije i stupanju koji određuje brzinu procesa. Najčešće korišćeni modeli su jednačina pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, izvedene za zadatu stehiometriju hemijske reakcije po kojoj se odvija sorpcija. Pored ova dva modela, često je u primeni i unutar-čestični difuzioni model [3, 4, 6, 29, 32, 34-36, 44-47].

3.2.1. Kinetički model pseudo-prvog reda

Lagergren je predložio 1898. godine jednačinu pseudo-prvog reda za sorpciju u sistemu tečno/čvrsto zasnovan na kapacitetu čvrste faze [7].

Proces sorpcije jona dvovalentnih metala M^{2+} na čvrstom sorbentu, koji se odvija po mehanizmu pseudo-prvog reda, može se prikazati hemijskom jednačinom:



gde S predstavlja jedno aktivno mesto na površini sorbenta.

Izraz za brzinu reakcije (1) može se prikazati jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

i predstavlja Lagergren-ovu jednačinu pseudo-prvog reda, gde q_t predstavlja količinu sorbata vezanog u vremenu t , q_e je količina sorbata vezanog u ravnotežnim uslovima i dobija se iz eksperimentalnih podataka, a k_1 je konstanta brzine pseudo-prvog reda.

Integraljenjem izraza (2) za granične uslove $t = 0$ do $t = t$, i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$, dobija se linearizovan oblik Lagergren-ove jednačine:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Model je primenjiv za opisivanje kinetike datog procesa sorpcije ukoliko je zavisnost $\log(q_e - q_t)$ od vremena t linearna, i u tom slučaju se q_e i k_1 mogu izračunati iz nagiba i preseka prave sa y osom.

U mnogim slučajevima kinetički model pseudo-prvog reda ne može se primeniti tokom čitave sorpcije, već samo u slučaju kada se sorpcioni proces odvija velikom brzinom, odnosno samo za prvu fazu procesa (20-30 minuta od početka sorpcije) [6, 43].

3.2.2. Kinetički model pseudo-drugog reda

Jednačinu pseudo-drugog reda je prvi izveo Blanchard sa saradnicima 1984. godine [35, 48]. Kasnije su Ho i McKay [7, 49, 50], imajući u vidu da se kinetički model pseudo – prvog reda može primeniti samo za prvu fazu procesa, razvili model pseudo-drugog reda, koji može da opiše čitav period sorpcionog procesa.

Kinetički izraz pseudo-drugog reda primenjuje se za reakcije između polarnih centara sorbenta (S^- i SH) i jona dvovalentnih metala, koje se mogu predstaviti jednačinama:



Izraz za brzinu sorpcije opisane jednačinama (4) i (5) glasi:

$$\frac{d(S)_t}{dt} = k [(S)_0 - (S)_t]^2 \quad (6)$$

ili

$$\frac{d(SH)_t}{dt} = k [(SH)_0 - (SH)_t]^2 \quad (7)$$

Veličine $(S)_t$ i $(SH)_t$ predstavljaju broj aktivnih centara okupiranih u vremenu t , a $(S)_0$ i $(SH)_0$ označavaju ukupan broj aktivnih centara dostupnih za sorpciju. Polazeći od toga da je sorpcioni kapacitet proporcionalan broju zauzetih aktivnih centara na površini sorbenta, izraz za brzinu sorpcije može biti preuređen na način prikazan jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

gde su q_e i q_t količine sorbata sorbovane pri ravnoteži i u vremenu t , a k_2 je konstanta brzine pseudo-drugog reda.

Razdvajanjem promenljivih iz jednačine (8) dobija se izraz:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (9)$$

Integraljenjem jednačine (9) za granične uslove $t = 0$ do $t = t$, i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$, dobija se integralni oblik jednačine pseudo-drugog reda:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (10)$$

i daljim preuređivanjem dolazi se do linearizovanog oblika:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Prema jednačini 11, kinetički model pseudo drugog reda je primenjiv za opisivanje datog sorpcionog procesa ukoliko je zavisnosti $\frac{t}{q_t}$ linearna, sa nagibom $\frac{1}{q_e}$ i odsečkom $\frac{1}{k_2 q_e^2}$

Početna brzina sorpcije h , takođe se može izračunati iz izraza (11) uz uslov da $t \rightarrow 0$:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (12)$$

Prosti kinetički modeli, kao što su modeli pseudo prvog i pseudo drugog reda, ne opisuju pravu brzinu i mehanizam sorpcionog procesa, naročito ako je površina nehomogena i/ili ako se više procesa odigrava simultano (difuzija, hidroliza, jonska izmena, hemisorpcija, itd.), ali dobra korelacija između eksperimentalnih podataka i prostih kinetičkih modela ima značaja u predviđanju i poređenju rezultata [51].

3.2.3. Model unutar-čestične difuzije

Da bi se ispitala uloga difuzije u procesu sorpcije, podaci se analiziraju primenom modela unutar-čestične difuzije koji su predložili Weber i Morris [46]. Primenom ovog modela [44, 45] na rezultate ispitivanja kinetike sorpcije, moguće je predvideti uticaj pojedinih stupnjeva sorpcionog procesa na ukupnu brzinu sorpcije. Model unutar-čestične difuzije se prikazuje izrazom:

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (13)$$

gde se odsečak I odnosi na debljinu graničnog sloja uz površinu sorbenta, a k_d je konstanta brzine unutar-čestičnog difuzionog modela. Ako se crtanjem zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ dobija prava linija, tada je unutar-čestična difuzija deo sorpcionog procesa. Vrednost konstante k_d se može odrediti iz nagiba navedene pravolinijske zavisnosti. Model dalje predviđa uticaj unutar-čestične difuzije, odnosno difuzije u porama, na brzinu sorpcionog procesa prema položaju pravolinijske zavisnosti u odnosu na koordinantni početak:

(1) ukoliko prava linija prolazi kroz koordinantni početak tada unutar-čestična difuzija je stupanj koji određuje brzinu sorpcionog procesa i

(2) ukoliko prava linija ne prolazi kroz koordinantni početak, tada brzinu sorpcije određuje i brzina difuzije kroz granični sloj, pri čemu je uticaj difuzije kroz granični sloj veći što je odsečak I veći [3, 7, 32, 45].

3.3. MODELI SORPCIONIH IZOTERMI

Sorpciona izoterma predstavlja zavisnost između količine sorbata na sorbentu u stanju ravnoteže, q_e i ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru u kontaktu sa sorbentom, c_e , pri konstantnoj temperaturi [47]. Ova zavisnost se može primenjivati samo ako postoji sorpciona ravnoteža sistema sorbent/sorbat i ako su svi ostali fizičko-hemijski parametri sistema konstantni.

Analiza sorpcionih izotermi daje važne podatke za razumevanje mehanizama sorpcionih procesa. Za opisivanje i analizu sorpcionih procesa koriste se uglavnom modeli koji su postavljeni za čisto adsorpcione procese, a najčešće se primenjuju: Langmuir-ov, Freundlich-ov model i Dubinin–Radushkevich-ov (DR) model [3, 4, 6, 14, 35, 36, 40, 52-54]. Navedeni modeli mogu interpretirati eksperimentalne rezultate u širokom opsegu koncentracija sorbata. Jednačine Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Dubinin–Radushkevich-evog modela se mogu lako transformisati u linearan oblik, a parametri se izračunavaju linearnom regresionom analizom.

Irvin Langmuir je 1918. godine [43] postavio temelje razmatranja sorpcionih procesa. Originalan Langmuir-ov model adsorpcione izoterme iz 1918. god. odnosi se na monomolekulsku adsorpciju gasova na homogenim čvrstim površinama. Molekuli gasa adsorbuju se na uniformna mesta na čvrstoj površini i pri tome adsorbovani molekuli ne interaguju međusobno. Ovaj model izveden je teorijski, uz pretpostavke da se na površini

adsorbenta nalazi određen broj aktivnih mesta koja su energetski identična i od kojih svako može da veže po jednu česticu (molekul, atom, jon) adsorbata. Na osnovu toga adsorpcija je nezavisna od stepena pokrivenosti i završava se formiranjem monosloja adsorbata. Takođe, prema Langmuir-ovom modelu uzimaju se u obzir samo interakcije između adsorbenta i adsorbata i zanemaruju se lateralne interakcije između čestica adsorbata [15, 34, 48, 51, 55-58]. Po ovom modelu adsorbent ima konačan kapacitet za adsorbat, odnosno adsorbovani molekuli mogu pokrivati površinu sve dok se ne stvori potpun monomolekulski sloj. Zbog toga je Langmuir-ov model adsorpcione izoterme izabran za procenu maksimalnog adsorpcionog kapaciteta koji odgovara formiranju kompletnog monosloja na površini adsorbenta [3, 34]. Ovaj model važi za većinu slučajeva hemisorpcije [29]. Takođe, Langmuir-ov model adsorpcione izoterme pretpostavlja da postoji samo jedan tip adsorpcionih mesta, što u realnosti nije uvek slučaj [58-60]. Bez obzira na ograničenja, Langmuir-ov model uspešno opisuje mnoge sisteme u kojima se katjoni metala iz rastvora uklanjaju interakcijom sa čvrstim materijalima [61].

Langmuir-ov model se prikazuje jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (14)$$

gde je q_e - količina adsorbata na adsorbentu u stanju ravnoteže, c_e - koncentracija adsorbata u rastvoru u stanju ravnoteže, q_m - maksimalni adsorpcioni kapacitet, a K_L - Langmuir-ova ravnotežna konstanta koja zavisi od energije adsorpcije [29, 34], odnosno definiše jačinu veze između adsorbenta i adsorbata [4].

Jednačina (14) može se preurediti, tako da se dobije linearni oblik Langmuir-ove izoterme, prikazan izrazom:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (15)$$

Ukoliko je Langmuir-ov model primenljiv za opisivanje određenog sistema adsorbent-adsorbat, grafik zavisnosti c_e/q_e od c_e je prava linija, iz čijeg se nagiba i odsečka na y-osi mogu

odrediti maksimalni adsorpcioni kapacitet q_m i K_L . Za slučaj kada samo deo površine adsorbenta pokrivaju čestice adsorbata opaža se odstupanje od linearnosti.

Za poznatu vrednost Langmuir-ove konstante K_L , moguće je odrediti separacioni faktor ili parametar ravnoteže R_L kao bezdimenzionalnu veličinu definisanu izrazom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (16)$$

gde je c_0 početna koncentracija adsorbata u rastvoru.

Ravnotežni parametar R_L ukazuje na tip izoterme. Na osnovu vrednosti R_L izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) [3, 4, 14, 22, 36, 44, 54, 59].

Freundlich-ov model adsorpcione izoterme je empirijski i pretpostavlja postojanje energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbenta, a energija adsorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom. Ovaj model dobro opisuje višeslojnu adsorpciju i adsorpciju na heterogenim površinama [3, 14, 34, 48, 53, 62].

Freundlich-ova izoterma je data jednačinom:

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (17)$$

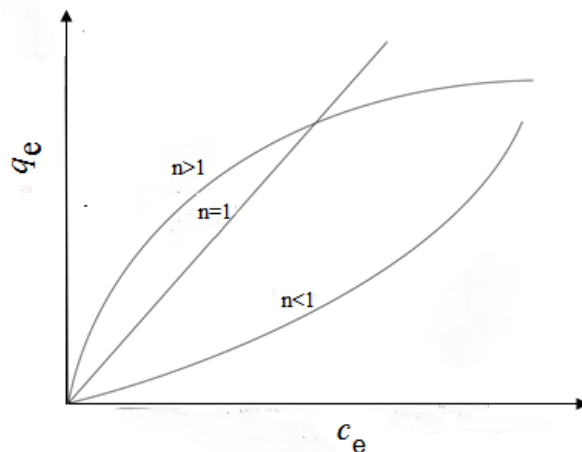
Linearni oblik ove izoterme je:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (18)$$

gde q_e i c_e imaju isto značenje kao u Langmuir-ovoj jednačini, K_f je Freundlich-ova empirijska konstanta, a n bezdimenzioni faktor heterogenosti. K_f i $1/n$ se odnose na adsorpcioni kapacitet i intenzitet adsorpcije, redom [12]. Crtanjem zavisnosti $\log q_e$ od $\log c_e$, dobija se prava linija, iz čijeg se nagiba i odsečka na ordinati mogu odrediti konstante, $1/n$ i K_f .

Velika vrednost Freundlich-ove konstante K_f ukazuje na veliki adsorpcijski kapacitet odnosno veliki afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Bezdimenziona konstanta n ukazuje na energetska heterogenost površine adsorbenta i predviđa oblik adsorpcione izoterme [34].

Oblik adsorpcione izoterme za različite vrednosti bezdimenzionalne konstante n , prikazan je na slici 5.



Slika 5. Oblik adsorpcione izoterme za različite vrednosti bezdimenzionalne konstante n .

gde je q_e - količina adsorbata na adsorbentu u stanju ravnoteže, c_e - koncentracija adsorbata u rastvoru u stanju ravnoteže,

Sa slike 5 uočava se da postoje tri slučaja:

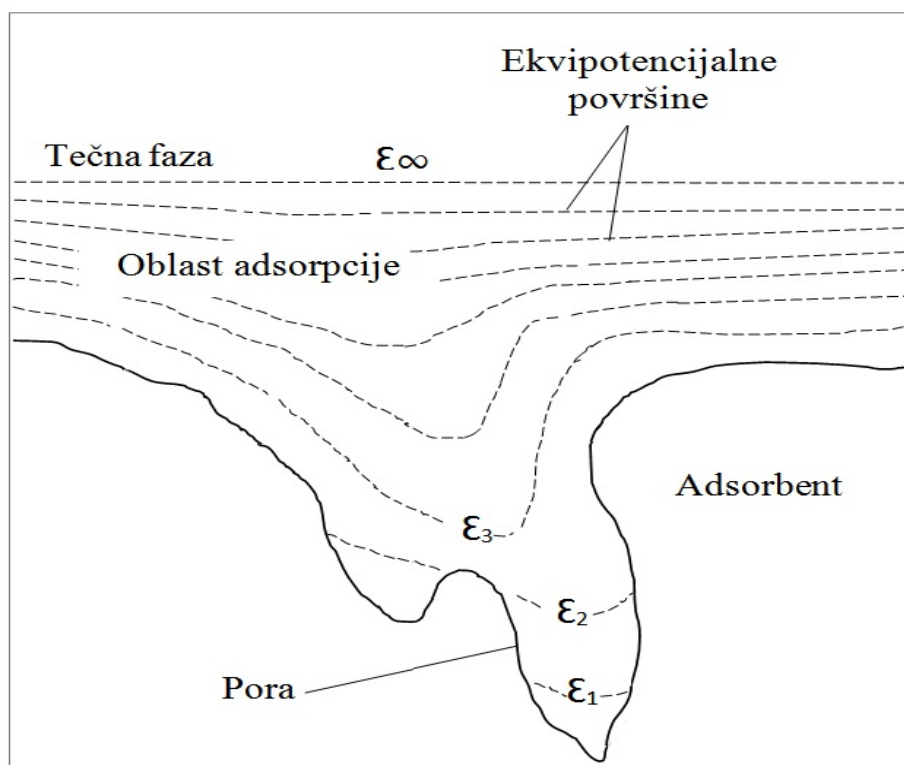
$n > 1$, izoterma je konveksna \rightarrow adsorbovane vrste ograničavaju dalju adsorpciju (konkurentna adsorpcija),

$n < 1$, izoterma je konkavna \rightarrow adsorbovane vrste favorizuju dalju adsorpciju (kooperativna adsorpcija) i

$n = 1$, izoterma je linearna \rightarrow adsorbovane vrste ne utiču na dalju adsorpciju.

Ako se uporede Langmir-ova i Freundlich-ova izoterma, Freundlich-ova konstanta K_f je analogna maksimalnom kapacitetu adsorpcije q_m kod Langmir-ove izoterme. Za razliku od Langmir-ove izoterme, koja podrazumeva energetski identična mesta na površini i zasićenje pri formiranju monosloja, Freundlich-ova izoterma ne predviđa zasićenje čvrste površine adsorbatom, pa konstanta K_f predstavlja relativni pokazatelj adsorpcionog kapaciteta [6, 12].

Dubinina-Radushkevich-ov (DR) model (Dubinin i Radushkevich, 1947) podrazumeva heterogenost površine i često je korišćeni model za opisivanje adsorpcije na mikroporoznim materijalima [53, 63]. DR model objašnjava adsorpciju kao pojavu koja se odigrava u prostoru u blizini površine adsorbenta, pri čemu je taj prostor okarakterisan postojanjem serija ekvipotencijalnih površina, koje imaju isti adsorpcijski potencijal. Adsorpcijski potencijal je nezavistan od temperature, ali varira u zavisnosti od prirode adsorbenta i adsorbata [64]. Šematski prikaz adsorpcije prema DR modelu prikazan je na slici 6 [65].



Slika 6. Šematski prikaz adsorpcije prema DR modelu [65].

Opšti oblik DR izoterme dat je jednačinom [3, 4, 6, 14, 15, 52, 53, 59]:

$$q_e = q_m \exp \left(-\beta \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \right]^2 \right) \quad (19)$$

gde je: β - koeficijent koji zavisi od energije adsorpcije i q_m - kapacitet adsorpcije teorijskog zasićenja sorbenta.

Linearizovani oblik ove izoterme dat je jednačinom:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (20)$$

gde je: ε - Polanyi-ev potencijal.

Vrednost ε izračunava se prema jednačini:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (21)$$

gde je: R (8,314 J/(mol K)) - gasna konstanta i T (K) - apsolutna temperatura.

Crtaњem zavisnosti $\ln q_e$ od ε^2 dobija se prava linija iz čijeg se nagiba i odsečka na ordinati mogu odrediti β i q_m .

Za poznatu vrednost konstante β moguće je odrediti srednju slobodnu energiju E (kJ/mol) adsorpcije mola adsorbata iz beskrajno razblaženog rastvora na površini čvrstog adsorbenta primenom izraza:

$$E = \frac{1}{(-2\beta)^{-1/2}} \quad (22)$$

Na osnovu brojne vrednosti parametra E može se predvideti priroda adsorpcionog procesa. Vrednosti $E < 8$ kJ/mol su karakteristične za fizičku adsorpciju, vrednosti E između 8 i 16 kJ/mol ukazuju da se adsorpcija odvija procesom jonske izmene, dok su vrednosti E između 20 i 40 kJ/mol karakteristične za hemisorpciju [3, 4, 6, 14, 15, 53, 54].

3.4. TERMODINAMIKA SORPCIJE

Određivanjem termodinamičkih parametara sorpcionih procesa dobijaju se informacije o prirodi i mogućim mehanizmima sorpcije. Termodinamički parametri sorpcije: standardna Gibbs-ova energija (ΔG^θ), standardna entalpije sorpcije (ΔH^θ) i standardna entropija sorpcije (ΔS^θ), mogu se izračunati korišćenjem vrednosti termodinamičke konstante ravnoteže K i zavisnost K od temperature.

Standardna Gibbs-ova energija (tzv. slobodna energija) procesa sorpcije se može izračunati korišćenjem jednačine [14, 15, 34, 35, 44, 46-47, 52-54]:

$$\Delta G^{\theta} = -RT \ln K \quad (23)$$

gde je: T - apsolutna temperatura (K), R - univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK), K - termodinamička konstanta ravnoteže.

Standardna Gibbs-ova energija, standardna entalpija i standardna entropija međusobno su povezani jednačinom [11, 35, 66]:

$$\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T \Delta S^{\theta} \quad (24)$$

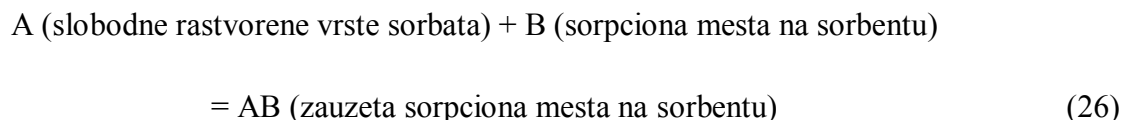
Kombinacijom jednačina (23) i (24), dobija se:

$$\ln K = - \frac{\Delta H^{\theta}}{RT} + \frac{\Delta S^{\theta}}{R} \quad (25)$$

Na osnovu jednačine (25) [4, 15, 34, 44, 46, 47, 67, 68], crtanjem zavisnosti $\ln K$ od $1/T$ dobija se prava linija, iz čijeg se nagiba i odsečka na ordinati mogu odrediti ΔH^{θ} i ΔS^{θ} .

Vrednost konstante ravnoteže K se u literaturi određuje na različite načine.

Lui [69] smatra da se za sorpcioni proces, koji može biti predstavljen na sledeći način:



konstanta ravnoteže može definisati kao:

$$K_a = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (27)$$

gde su a_A , a_B i a_{AB} aktivnosti vrsta A, B i AB, redom. U slučaju kada je sorpcioni kapacitet sorbenta mnogo veći od količine sorbata koji treba ukloniti, sorbent B u jednačini (26) može se

smatrati čistom čvrstom supstancom, čija je aktivnost bliska 1. Shodno tome, jednačina (27) se svodi na:

$$K_a \approx \frac{a_{AB}}{a_A} \quad (28)$$

Aktivnost supstance je funkcija koncentracije prema jednačini:

$$a_e = \gamma_e \frac{c_e}{c_s} \quad (29)$$

gde je: γ_e - koeficijent aktivnosti sorbata u stanju ravnoteže i c_s – standardna koncentracija rastvora jednaka 1 mol/dm³.

U razblaženim rastvorima, koeficijent aktivnost je veoma blizu jedinici, pa se kombinovanjem jednačina (28) i (29) dobija:

$$K_a \approx \frac{c_{AB}}{c_A} = \frac{q_e}{c_e} = K_c \quad (30)$$

gde termodinamička konstanta ravnoteže, K_a , predstavlja koeficijent raspodele sorbata između sorbenta i tečne faze, K_c . Jednačina (30) ukazuju da samo pri vrlo niskim koncentracijama sorbata, K_c je jednaka konstanti K_a i samo u ovom slučaju može da se koristi za izračunavanje ΔG^θ prema jednačini (23), odnosno:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_c \quad (31)$$

Vrednosti K_c u razblaženim rastvorima dobija se kao $\lim_{q_e \rightarrow 0} \frac{q_e}{c_e}$, crtanjem zavisnosti $\ln \frac{q_e}{c_e}$ (mmol/g)/ c_e (mmol/cm³) od c_e (mol/dm³) i ekstrapolacijom za $c_e = 0$. Odsečak ove zavisnosti na ordinati daje vrednost K_c [47].

Osim ovog načina za izračunavanje K_c , grupa autora [4, 15, 35, 41, 46] predlaže korišćenje koeficijenta raspodele:

$$K_c = \frac{c_s}{c_e} \quad (32)$$

gde je: c_s – količina sorbovanih jona na sorbentu u stanju ravnoteže u mg/dm³ ili mol/dm³ i c_e - količina jona u rastvoru u stanju ravnoteže u mg/dm³ ili mol/dm³.

Određeni broj autora [34, 36, 40, 45, 52, 70] u jednačini (23) za izračunavanje ΔG^0 koristi konstantu K_L , određenu na osnovu Langmuir-ovog modela, pa jednačina (23) postaje:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (33)$$

Vrednosti ΔG^0 ukazuju na vrstu sorpcije: u slučaju fizičke sorpcije, vrednosti ΔG^0 su od 0 do -20 kJ/mol, a za hemisorpciju od -80 do -400 kJ/mol. Vrednosti ΔH^0 ukazuju da li je proces sorpcije endoterman ili egzoterman, pri čemu vrednosti ΔH^0 od -20 do -40 kJ/mol ukazuju na fizičku sorpciju, dok su za hemisorpciju, s obzirom da se čestice sorbata vezuju za sorbent hemijskim vezama, ove vrednosti znatno više i iznose od -80 do -400 kJ/mol. Pozitivne vrednosti ΔS^0 ukazuju na povećanje neuređenosti na granici faza između sorbata i površine sorbenta. Pozitivne vrednosti ΔS^0 su moguće i ako sorbat disocira pri sorpciji i/ili ako zadržava visoku pokretljivost na površini [14, 34-36, 44, 54, 71].

3.5. FAKTORI KOJI UTIČU NA PROCES SORPCIJE

Uticaj na proces sorpcije u sistemu čvrsto-tečno imaju sledeći faktori:

- priroda sorbenta (razvijenost površine, raspodela veličine pora, sadržaj funkcionalnih grupa, sadržaj nečistoća, sposobnost regeneracije),
- priroda sorbata (veličina, struktura i oblik molekula/jona, polarnost, sposobnost disocijacije),
- pH vrednost rastvora i prisustvo drugih vrsta u rastvoru,
- temperatura i dr.

Priroda sorbenta. Najvažnije osobine čvrstog sorbenta su hemijski i fazni sastav, struktura, specifična površina i poroznost. Sorbenti mogu biti organski i neorganski, a prema poreklu prirodni ili sintetski [56]. Najčešće korišćeni su ugljenični materijali velike površine (aktivni ugljevi), silikatni i alumosilikatni materijali, organski polimeri, prirodnog ili sintetskog porekla, kao i teško rastvorni sulfati, fosfati i karbonati. Struktura sorbenta može biti kristalna, amorfna ili kombinovana.

Sorpcija je površinska pojava, pa je stepen sorpcije srazmeran specifičnoj površini sorbenta, odnosno razvijenosti površine. Stepem sorpcije, ostvaren po jedinici mase sorbenta, veći je ako je sorbent više sprашen i što je porozniji. Generalno, efikasnost sorbenta se povećava sa povećanjem specifične površine, čija vrednost se povećava sa smanjenjem veličina čestica, povećanjem poroznosti i smanjenjem veličina pora. Pore mogu biti potpuno izolovane ili mogu biti u kontaktu sa spoljašnjom sredinom i sa drugim porama. Kada su potpuno izolovane, pore nemaju značaja za sorpcione procese. Prema dimenzijama pora sorbenti se dele na [59, 72, 73]:

(1) Makroporozne, sa porama > 50 nm i specifičnom površinom reda veličine nekoliko m^2/g . Makropore imaju ulogu transportnih kanala, a sorpcija u njima je zanemarljiva.

(2) Mezoporozne ili kapilarno porozne, sa porama radijusa od 2 - 50 nm i specifičnom površinom 10 - 500 m^2/g ,

(3) mikroporozne, sa porama reda veličine molekula koji se sorbuju (< 2 nm) i specifičnom površinom > 500 m^2/g . Naspramni zidovi mikropora se nalaze na veoma malom rastojanju, pa se njihova polja sila preklapaju. Na sorpciju kod mikropora kao glavni geometrijski faktor utiče zapremina a ne površina mikropora.

Sa aspekta ekonomičnosti, veoma značajna osobina čvrstih sorbenata je mogućnost regeneracije i ponovnog korišćenja [40, 74].

Bitna karakteristika čvrstih sorbenata za sorpcije iz rastvora elektrolita je *tačka nultog naelektrisanja*. Tačka nultog naelektrisanja predstavlja onu pH vrednost pri kojoj je gustina površinskog naelektrisanja čvrste faze jednaka nuli ($\sigma_0 = 0$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{tn}}$). Za određivanje pH_{tn} najčešće se koristi metoda potenciometrijske titracije i metoda uravnotežavanja uzoraka sa rastvorima elektrolita različitih koncentracija.

Ukoliko je pH vrednost rastvora elektrolita jednaka pH_{tn} , tada je broj naelektrisanih površinskih centara jednak nuli ili postoji određeni broj naelektrisanih centara, ali je broj pozitivno naelektrisanih centara jednak broju negativno naelektrisanih centara. U slučaju da je pH vrednost rastvora elektrolita niža od pH_{tn} , površina čvrste faze je pozitivno naelektrisana kao posledica asocijacije H^+ -jona iz rastvora sa površinskim funkcionalnim grupama sorbata. Ukoliko je, pak, pH rastvora viša od pH_{tn} , površina je negativno naelektrisana usled disocijacije

površinskih hidroksilnih grupa. U oba slučaja nastalo pozitivno ili negativno naelektrisanje se kompenzuje viškom sakupljenih kontra jona u oblasti dvojnog električnog sloja.

Tačka nultog naelektrisanja je karakteristika datog sistema čvrsta supstanca – rastvor elektrolita i zavisi od niza svojstava čvrste faze, koja su posledica uslova i načina sinteze.

Specifična sorpcija, koja obuhvata stvaranje jonskih parova i građenje površinskih kompleksa između sorbata i aktivnih mesta na površini čvrstog sorbenta, pomera tačku nultog naelektrisanja ka nižim pH vrednostima u slučaju specifične sorpcije katjona, odnosno ka višim pH vrednostima u slučaju specifične sorpcije anjona. Specifičnom sorpcijom katjona smanjuje se broj raspoloživih mesta na površini sorbenta za sorpciju H^+ -jona pri čemu u vodenom rastvoru ostaje višak H^+ -jona, što vodi sniženju pH vrednosti, a time i pH_{tnn} . Specifičnom sorpcijom anjona smanjuje se broj raspoloživih mesta na površini sorbenta za sorpciju OH^- -jona pri čemu u vodenom rastvoru ostaje višak OH^- -jona, što vodi povećanju pH vrednosti, a time i pH_{tnn} [37, 38, 75].

Priroda sorbata. Rastvorljivost adsorbata je od prevashodnog značaja za sorpciju. Stepenn sorpcije je obrnuto proporcionalan rastvorljivosti sorbata u tečnoj fazi iz koje se sorpcija odvija. Ovakva zavisnost se može objasniti potrebom raskidanja nekog oblika veze sorbat – tečna faza kao preduslov da bi se do sorpcije uopšte došlo. Te veze su utoliko jače ukoliko je rastvorljivost sorbata veća, a utoliko će biti i manji stepenn sorpcije. Međutim, postoji niz sistema koji odstupaju od ovog pravila. Rastvorljivost organskih jedinjenja u vodi po pravilu se smanjuje sa povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca, zbog čega stepenn sorpcije iz vodenog rastvora raste sa porastom rednog broja jedinjenja u homolognom nizu. S druge strane, utvrđeno je da se molekuli većih dimenzija manje sorbuju na poroznim sorbentima u odnosu na manje molekule, jer se sorpcija odigrava samo na spoljnim kristalnim ravnima. Uticaj polarnosti molekula sorbata na proces sorpcije zasniva se na opštem pravilu: polarni sorbat daje prednost polarnoj fazi, što znači da se polarni sorbat jače sorbuje na polarnom sorbentu. Mnogi sastojci prirodnih i otpadnih voda ili imaju sposobnost disocijacije, ili se već nalaze u vodi u jonskom obliku. Nezavisno od sastava čvrste faze, viševalentni joni se bolje sorbuju od jednovalentnih, a joni istog naelektrisanja sorbuju se različito u zavisnosti od jonskih radijusa. Joni većeg radijusa sorbuju se bolje zbog toga što su manje solvatisani (hidratisani), jer solvatacioni (hidratacioni) sloj oko jona uslovljava slabljenje elektrostatičkih privlačnih sila. Svaka čvrsta površina ima najveći afinitet prema jonima koji

ulaze u sastav kristalne rešetke ili grade jedinjenja izomorfne strukture. Takođe će se jon bolje sorbovati ukoliko površina ima suprotno naelektrisanje ili ukoliko gradi na površini sorbenta teško rastvorno jedinjenje. Na sorpciju jona metala na površini čvrste faze utiče i elektronegativnost metala. Što je veća elektronegativnost jača je veza koja se uspostavlja između jona metala i atoma kiseonika iz površinskih grupa [8, 52, 53, 76, 77].

pH vrednost. pH vrednost vodenog rastvora je važan parametar za kontrolu procesa sorpcije. Poznavanje uticaja pH vrednosti od bitnog je značaja za odabir odgovarajuće pH vrednosti za postizanje maksimalne efikasnosti sorbenta za uklanjanje određenih zagađujućih supstanci iz vode, a posebno jona metala [1, 33, 43, 44, 49], jer pH vrednost rastvora utiče kako na stepen jonizacije i površinsko naelektrisanje sorbenta, tako i na jonske vrste koje se nalaze u rastvoru [67, 74]. Zavisno od pH vrednosti, joni metala se u vodi nalaze u različitim hemijskim oblicima. Za sve metale postoji optimalna pH vrednost pri kojoj je maksimalna efikasnost uklanjanja. Većina jona metala (M^{z+}) može formirati komplekse sa neorganskim ligandima kao što je OH^- -jon, a stepen formiranja kompleksa zavisi od pH vrednosti rastvora. Činjenica da se i vodonični i hidroksilni joni lako sorbuju ukazuje na to da pH vrednost rastvora utiče u velikoj meri na sorpcioni proces [30, 53].

Temperatura. Imajući u vidu da je proces koncentrisanja sorbata na graničnoj površini, odnosno proces adsorpcije, egzoterman, može se zaključiti da povišenje temperature dovodi do smanjenja kapaciteta sorpcije. Međutim, u slučaju sistema čvrsto-tečno, proces sorpcije uključuje i druge fenomene, a ne samo fazu adsorpcije. Kada se radi o sorpciji jona, koji su u vodenom rastvoru hidratizirani, potrebno je da se hidratacioni sloj ukloni da bi se jon mogao sorbovati na čvrstoj površini, što zahteva određeni utrošak energije, pa ukupan toplotni efekat sorpcije zavisi od toplotnog efekta oba procesa, odnosno može biti ili endoterman ili egzoterman. Na taj način, povišenje temperature dovodi do povećanja kapaciteta sorpcije ako je ukupni toplotni efekat procesa sorpcije endoterman i obrnuto za slučaj egzotermnog procesa sorpcije. Takođe, temperatura utiče i na rastvorljivost komponente u rastvoru i na taj način utiče i na kapacitet sorpcije: ako se rastvorljivost povećava sa povišenjem temperature, stepen sorpcije se smanjuje i obrnuto.

4. POREKLO, STUKTURA, SVOJSTVA I PRIMENA ZEOLITA

Zeoliti zauzimaju značajno mesto među najčešće korišćenim sorbentima, kako zbog velike rasprostranjenosti u prirodi, tako i zbog velikog broja sintetskih analoga. Nizak proizvod rastvorljivosti, visoka selektivnost, velika specifična površina, veliki kapacitet sorpcije i termička stabilnost omogućuju primenu zeolita za sorpciju iz tečne i gasovite faze u raznim granama nauke i tehnologije. Za oblast zaštite životne sredine od izuzetnog značaja je veliki sorpcioni kapacitet zeolita za jone toksičnih metala.

4.1. POREKLO I NALAZIŠTA ZEOLITA

Prirodni zeoliti su hidratizirani alumosilikatni minerali nastali tokom različitih geoloških perioda - uglavnom dejstvom vode na vulkanski pepeo i kao posledica hlađenja magme. Zeoliti su se formirali i u alkalnim zemljištima i u okeanskim sedimentima, kao rezultat filtriranja vode i hidrotermalnog dejstva. Takođe, pronađeni su i u alkalnim jezerima, zemljištu i zemljinoj kori i u morskim naslagama. U prirodi se nalazi preko 40 vrsta zeolita, različitih fizičkih i hemijskih svojstava, od kojih su najznačajniji: analcim, klinoptilolit, kabazit, filipsit, natrolit i mordenit. Najpoznatiji je analcim, dok je najupotrebljavaniji klinoptilolit koji se koristi i za humanu upotrebu [73, 78-80]. Trenutno, svetska godišnja proizvodnja prirodnog zeolita iznosi oko 4 miliona tona, od čega se oko 2,6 miliona tona koristi u Kini. Najveći deo svetske proizvodnje zeolita odvija se u Evropi, Australiji i Aziji [81].

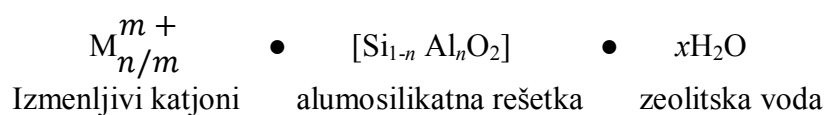
U našoj zemlji najveća nalazišta zeolita su u podnožju Kopaonika (Igroš kod Brusa), u okolini Jošaničke banje i na Kosovu (okolina Gnjilana), dok je najčistiji zeolit iz okoline Vranjske banje.

Pored prirodnih, postoje i sintetski zeoliti koji nastaju najčešće kristalizacijom reakcionog gela, najčešće u uslovima povišene temperature i pritiska. Okarakterisano je oko 160 sintetskih zeolita, od čega se 17 proizvodi i ima praktičnu primenu. Razvoj sintetskih zeolita otpočeo je engleski naučnik Richard Barer tridesetih godina prošlog veka sintezama na visokim pritiscima i temperaturama. Krajem četrdesetih godina Union Carbide otpočinje istraživanja vezana za razvoj sintetskih molekulskih sita i njihovu primenu u sorpciji, prečišćavanju, razdvajanju i katalizi. Godine 1950. sintetizovani su čisti zeoliti A i X, a postupak je zaštićen patentom 1959. godine.

Sintetski zeoliti dobijaju imena korišćenjem latiničnog pisma i grčke alfabete (npr. zeolit A, L, X, Y). U industrijskim i univerzitetskim laboratorijama dodaju se kao prilog imena materijala za šta se koriste (npr. ZSM-5, oznaka za zeolit koji se koristi u petrohemijskoj industriji i predstavlja skraćenicu od *Zeolite Socony Mobile five*) [79, 82, 83].

4.2. SASTAV I STRUKTURA ZEOLITA

Zeoliti se mogu predstaviti opštom formulom [79, 80]:



gde M predstavlja katjon metala, naelektrisanja $m+$, a n je stepen supstitucije silicijuma aluminijumom u alumosilikatnoj rešetki.

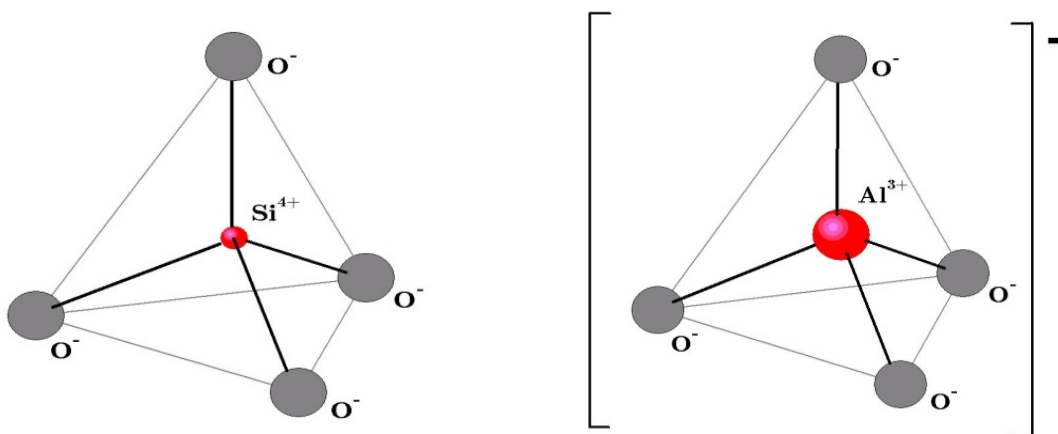
Hemijske formule najznačajnijih prirodnih i sintetskih zeolita date su u tabeli 2 [78, 79, 82, 84].

Tabela 2. Hemijske formule nekih prirodnih i sintetskih zeolita.

PRIRODNI ZEOLITI		SINTETSKI ZEOLITI	
Naziv	Hemijska formula	Naziv	Hemijska formula
Klinoptilolit	$Na_6[(AlO_2)_6 (SiO_2)_{30}] \cdot 24 H_2O$	Zeolit A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$
Analcim	$Na_{16}[(AlO_2)_{16} (SiO_2)_{32}] \cdot 16 H_2O$	Zeolit L	$K_6Na_3[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 21H_2O$
Kabazit	$Ca_2[(AlO_2)_4 (SiO_2)_8] \cdot 13 H_2O$	Zeolit X	$Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}[(AlO_2)_{58}(SiO_2)_{133}] \cdot 260 H_2O$
Filipsit	$(K_5Na)_5[(AlO_2)_5(SiO_2)_{11}] \cdot 10H_2O$	Zeolit N	$Ba_2(H_2O)_8[Al_4Si_6O_{20}]$
Natrolit	$Na_{16}[(AlO_2)_{16} (SiO_2)_{24}] \cdot 16 H_2O$	Zeolit W	$K_5Ca_2(H_2O)_{24}[Al_9Si_{23}O_{64}]$
Mordenit	$Na_8[(AlO_2)_8 (SiO_2)_{40}] \cdot 24 H_2O$	ZSM-5	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O (0 < n < 27)$

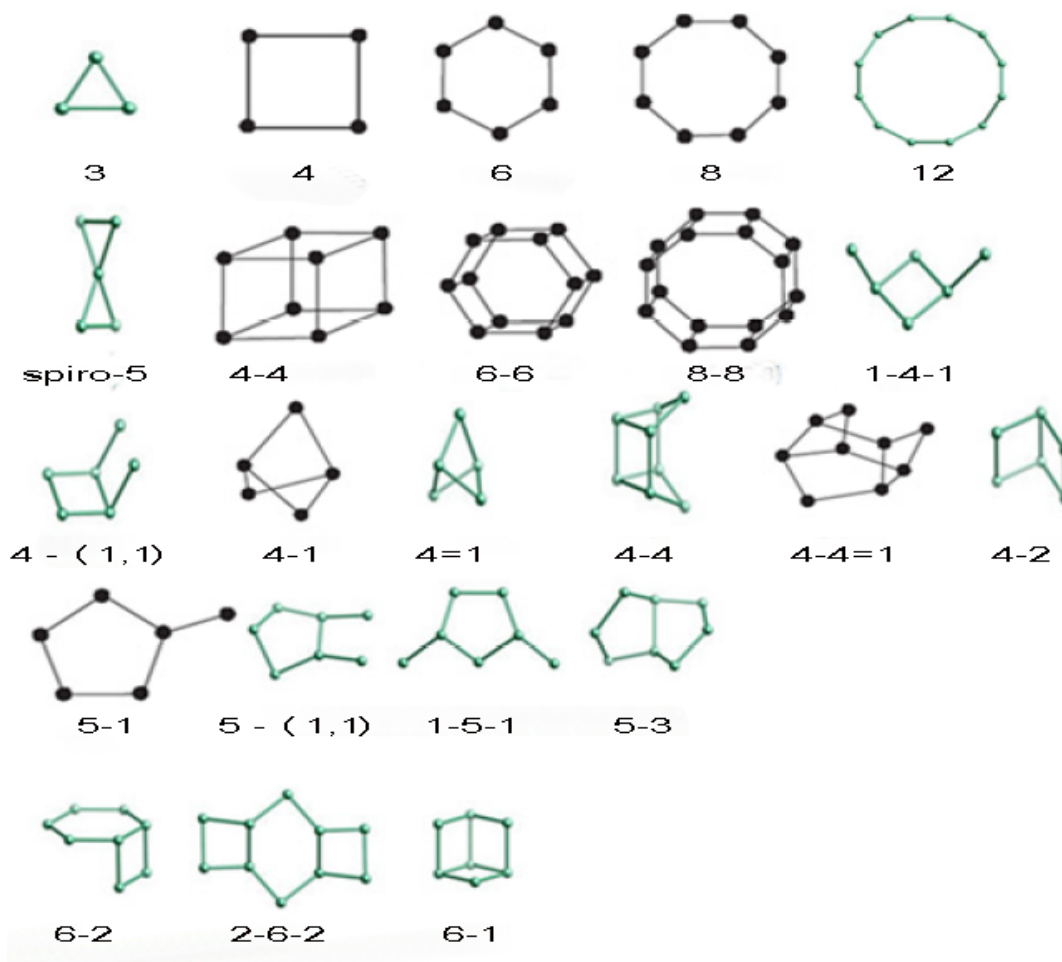
Postoji više definicija zeolita. Najviše je u upotrebi definicija koju su dali Barrer i Breck po kojima zeoliti predstavljaju kristalne hidratizane alumosilikate sa umreženom strukturom. Kristališu tako da se u njima javljaju izuzetno pravilne pore i kanali koji dozvoljavaju samo pojedinim vrstama jona i molekulima vode da prođu kroz takvu strukturu [78].

Osnovni element u strukturi zeolita je TO_4 tetraedar ($T = Si, Al$) (slika 7). Tetraedri $[SiO_4]^{4-}$ i $[AlO_4]^{5-}$ povezuju se preko rogljeva, tako da svaki atom kiseonika povezuje dva tetraedra, pa je atomski odnos $O : (Al + Si) = 2$. Povezivanje preko rogljeva onemogućava gusto pakovanje slojeva anjona zbog čega kristalne strukture alumosilikata imaju tzv. otvorene strukture sa pravilno raspoređenim šupljinama koje su povezane kanalima u sva 3 pravca [78, 79].



Slika 7. Osnovni izgrađivački poliedri u strukturi zeolita - $[SiO_4]^{4-}$ i $[AlO_4]^{5-}$ tetraedri.

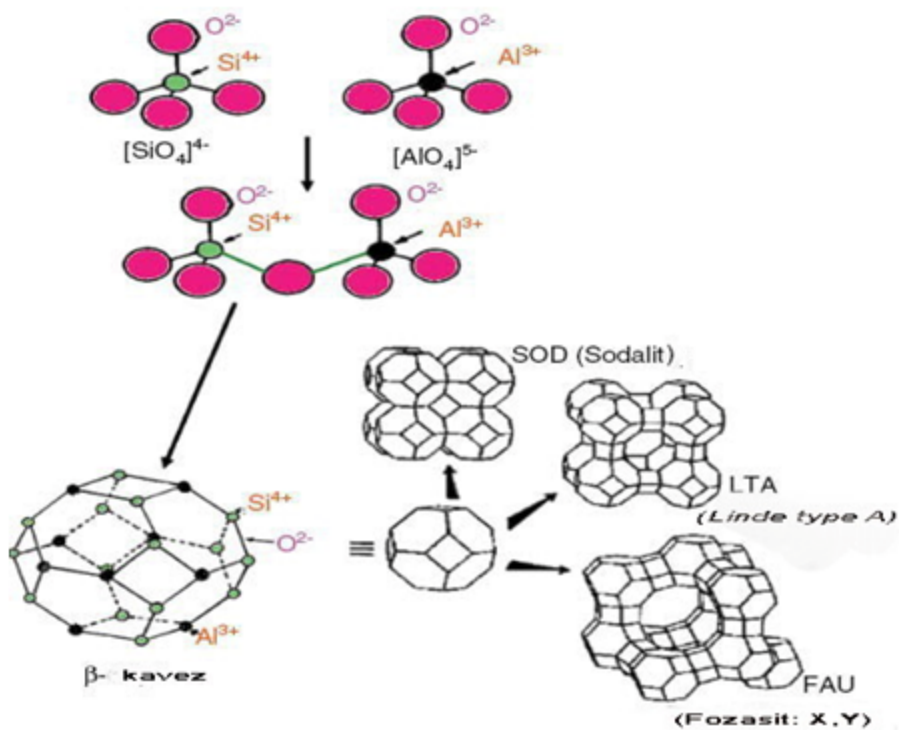
Struktura zeolita se može predstaviti na više načina, a svaki od njih polazi od TO_4 tetraedara kao primarnih izgrađivačkih jedinica (*PBUs – Primary Building Units*). Tetraedri se dalje povezuju formirajući 4-, 5-, 6-, 8-, 10- i 12-člane prstenove odnosno sekundarne izgrađivačke jedinice (*SBUs – Secondary Building Units*) (slika 8). Podelu zeolita baziranu na konceptu sekundarnih izgrađivačkih jedinica dao je Breck svrstavajući zeolitske strukture u sedam grupa, koje su prikazane u tabeli 3, zajedno sa najvažnijim predstavnicima [79]. Povezivanjem sekundarnih izgrađivačkih jedinica formiraju se kavezi, koji se međusobom dalje povezuju formirajući kanale u strukturi. Raznovrsnost rasporeda kaveza u prostoru uslovljava nastajanje različitih struktura zeolita, kao što je prikazano na slici 9 [80].



Slika 8. Sekundarne izgrađivačke jedinice u strukturi zeolita [79].

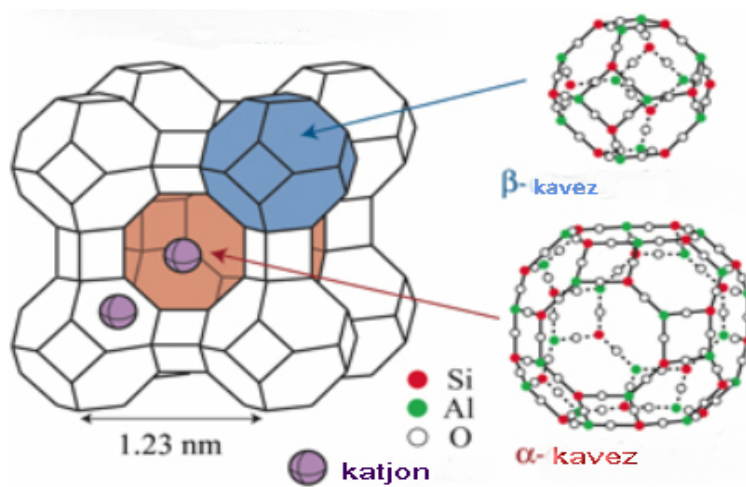
Tabela 3. Podela zeolita na osnovu sekundarnih izgrađivačkih jedinica i tipični predstavnici grupa.

Grupa	Sekundarna izgrađivačka jedinica	Predstavnik	
1	Pojedinačni četvoročlani prsten	P4P	Analcim, Filipsit
2	Pojedinačni šestočlani prsten	P6P	Erionit, Sodalit
3	Dvojni četvoročlani prsten	D4P	Zeolit A
4	Dvojni šestočlani prsten	D6P	Fožasit, Kabazit
5	Kompleks 4-1, jedinica od 5 tetraedara	T ₅ O ₁₀	Natrolit
6	Kompleks 5-1, jedinica od 8 tetraedara	T ₈ O ₁₆	Mordenit
7	Kompleks 4-4-1, jedinica od 10 tetraedara	T ₁₀ O ₂₀	Hejlandit, Klinoptilolit



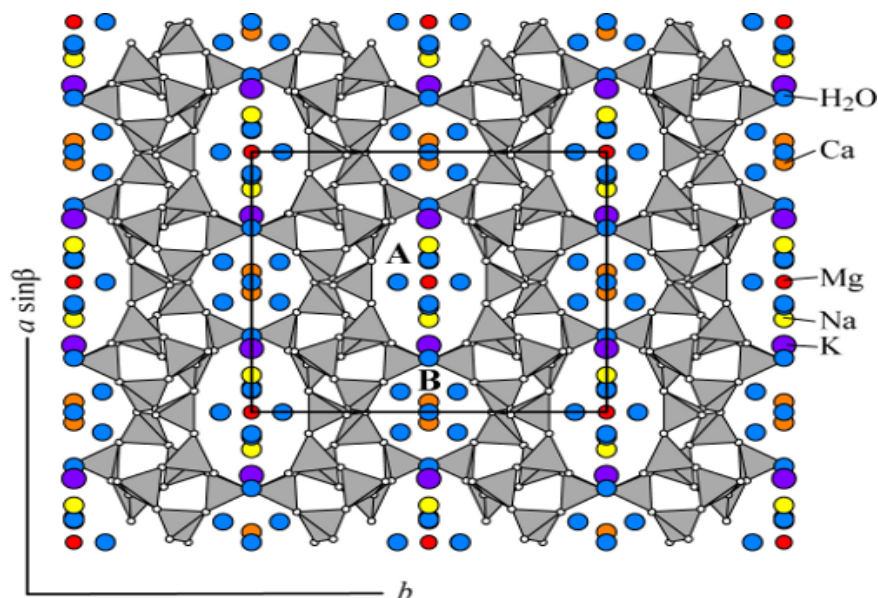
Slika 9. Različite strukture zeolita [80].

Tako na primer strukturu tipa LTA (*Linde type A*), prikazanu na slici 10 [81], sačinjavaju tzv. sodalitni ili β -kavezi i dvojni četveročlani prstenovi, D4P, koji formiraju karakterističan sistem kanala i šupljina. Na rogljevima kocke raspoređeno je 8 β -kaveza, dok se u središtu kocke nalazi najveća šupljina u rešetki, koja se naziva α -kavez. Izmenljivi katjoni M zauzimaju položaje koji se nalaze na granici dodira α - i β -kaveza.



Slika 10. Zeolit strukture tipa LTA [81].

Prirodni zeolit klinoptilolit spada u grupu zeolita hejlanditskog (HEU) tipa [8, 86] i može se predstaviti trodimenzionalnom kristalnom rešetkom prikazanom na slici 11 [87]. Struktura HEU tipa sadrži male 4 i 5-očlane prstenove, kao i veće 8 i 10-očlane prstenove koji predstavljaju unutrašnju građu mikropora (kanale). U kristalima HEU tipa nalaze se dva različita tipa međusobno povezanih kanala, jedni se pružaju duž c -ose sa osmočlanim i desetočlanim prstenovima formirajući kanale A i B tipa ($3,3 \times 4,6$ i $3,0 \times 7,6$ Å, redom) i drugi sistem kanala koji se pružaju duž pravca $[102]$ i a -ose sa 8-članim prstenovima formirajući kanale C tipa ($2,6 \times 4,7$ Å) [88].



Slika 11. Struktura klinoptilolita [87].

Različita veličina naelektrisanja $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedara dovodi do nastajanja neravnoteže u naelektrisanju, odnosno dolazi do pojave viška negativnog naelektrisanja u strukturi zeolita. Višak negativnog naelektrisanja uravnotežen je katjonima jednovalentnih i dvovalentnih elemenata, najčešće alkalnih i zemnoalkalnih metala (Na, K, Ca, Mg), koji su smešteni u kanalima i šupljinama zeolita, zajedno sa molekulima vode. Ovi katjoni vezani su slabim privlačnim silama i mogu se lako ukloniti i zameniti drugim katjonima, zbog čega se nazivaju izmenljivi katjoni [78, 79]. Sposobnost izmene katjona se kvantitativno izražava kao kapacitet izmene katjona, CEC (*cation exchange capacity*, $\text{mmol M}^+/\text{g}$ zeolita). Prirodni zeoliti, u zavisnosti od stepena supstitucije silicijuma aluminijumom, imaju kapacitet izmene katjona između 1- 4 $\text{mmol M}^+/\text{g}$ zeolita, što su znatno veće vrednosti od CEC većine drugih sorbenata.

4.3. SVOJSTVA I PRIMENA ZEOLITA





4.3.1. Svojstva zeolita

Zeoliti iz različitih ležišta imaju i različite karakteristike i specifičnosti. U prirodnim nalazištima, uz zeolite su prisutne i primese, kao što su: kalcijum- ili magnezijum-karbonati, kvarc, feldspat i dr. [89], čije prisustvo u značajnoj meri određuje svojstva zeolita. Razlike u svojstvima zeolita rezultat su i različitog: kristaliniteta, specifične površine, termičkih karakteristika itd.

Osnovne karakteristike prirodnih zeolita prikazane su u tabeli 4 [78, 79, 82]. Generalno, prirodni zeoliti su bezbojni, ali kada su katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala zamenjeni katjonima prelaznih metala, zeoliti mogu biti obojeni.

Tabela 4. Osnovne karakteristike prirodnih zeolita.

Zeolit	Boja	Kristalni sistem	Tvrdoća po Mohs-ovoj skali	Gustina (g/cm ³)
Klinoptilolit 	Bela, siva, ružičasta, žuta, crvenkasta, blede braon	Monoklinični	3,5-4	2,1-2,2
Analcim 	Bela, siva, žućkasta, ružičasta, zelenkasta	Kubni	5-5,5	2,2-2,3

Kabazit		Bela, narandžasta, žuta, braon, ružičasta, zelena	Heksagonalni	3-5	2-2,2
Filipsit		Bela, žućkasta, crvenkasta	Monoklinični	4-4,5	2,2
Natrolit		Bela, žućkasta, crvenkasta	Ortorombični	5-5,5	2,2
Mordenit		Bela, žuta, crvena, ružičasta	Ortorombični	4-5	2,1

Najvažnije svojstvo zeolita je porozna struktura. Po pravilu, alumosilikatna rešetka je sačinjena od kanala i šupljina veličine 2-20Å [73, 79]. Specifična struktura kanala i šupljina u rešetki ima za rezultat veliku unutrašnju površinu, dostupnu za različite reakcije i sorpciju. Otvori na ulazima u šupljine i kanale su pravilnog oblika, veličina koje odgovaraju veličinama molekula, što zeolitima daje osobinu molekulskog sita. Zavisno od veličine otvora i kanala, zeoliti selektivno zadržavaju ili propuštaju određene molekule. Sorpcija se odvija kako na spoljnjim kristalografskim ravnima, tako i u porama i kanalima, ukoliko su dimenzije molekula koji treba da se sorbuje manje od dimenzija pora i kanala. Zbog toga se zeoliti ne koriste samo u slučaju potrebe za velikom sorpcijom, nego su se pokazali i kao izvanredni selektivni sorbenti za razdvajanje ili prečišćavanje supstanci.

Katjoni smešteni u kanalima i šupljinama poseduju veliku mobilnost, što zeolitima daje svojstva jonoizmenjivača, dok se molekuli vode iz kanala i šupljina mogu lako desorbovati i ponovo sorbovati bez remećenja kristalne rešetke. Sposobnost izmene konstitucionih katjona i otpuštanja vode bez vidne promene strukture, u prirodnim zeolitima, moguća je do temperature do koje je temperaturno stabilan (400°C) [79, 86]. Na temperaturama višim od 400°C nastupa razaranje kristalne rešetke. Do razaranja kristalne rešetke zeolita dolazi i u jako kiseloj sredini, dok su pri vrednostima $\text{pH} > 6$ prirodni zeoliti stabilni [73].

Još jedno svojstvo zeolita od značaja za primenu je posedovanje kiselih centara (Bronsted-ovi i Lewis-ovi) koji nastaju kao posledica negativnog naelektrisanja, što zeolitima daje sposobnost za heterogenu katalizu. Bronsted-ovi kiseli položaji potiču od protona koji su asocirani sa atomom kiseonika iz alumosilikatne mreže, koji su povezani sa aluminijumom. Bronsted-ovi kiseli centri su donori protona, a Lewisovi akseptori elektronskog para [79].

Većina fizičko-hemijskih svojstva zeolita zavisi od sadržaja aluminijuma u zeolitu. U kristalnoj strukturi zeolita nije moguća veza Al-O-Al, pa na osnovu toga nije moguć odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ [90, 91]. Sadržaj Al u zeolitu može varirati u širokom rasponu (odnos Si/Al = 1 do ∞) [79]. Zeoliti bogatiji Al imaju hidrofilni karakter, pa sorbuju jako polarne molekule (npr. vodu) i zbog toga se u znatnoj količini koriste kao sredstvo za sušenje. Rastući sadržaj Si u zeolitu povećava hidrofobni karakter, tako da se zeoliti ovog tipa koriste za sorpciju manje polarnih molekula. Prelaz iz hidrofilnog u hidrofobni režim je pri odnosu $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20$ [83].

Uticaj polarnosti molekula koji se sorbuje na sam proces sorpcije, zasniva se na opštem pravilu po kojem se polarne supstance jače sorbuju na polarnom sorbentu [78]. Zeoliti su polarni sorbenti, pa se koriste za sorpciju polarnih supstanci. Tako se voda, amonijak, sumpor-dioksid i ugljen-dioksid mogu odgovarajućim zeolitom i pod određenim uslovima ukloniti iz gasa ili tečnosti u kojima su prisutni. Slabo polarne i nepolarne supstance zeoliti malo ili uopšte ne sorbuju. Za sorpciju slabo polarnih molekula potrebna je promena površinskog naelektrisanja zeolita i hidrofobnost površine, što se može postići modifikacijom površine dugolančanim organskim katjonima [78, 79].

4.3.2. Primena zeolita

Zeolite karakteriše struktura sa šupljinama i kanalima unutar kojih su smešteni aktivni centri za koja mogu da se sorbuju štetne ili korisne komponente. Aktivni centri u zeolitima mogu da posluže kao mesta za vezivanje nekih novih jedinjenja, čime ovi minerali dobijaju nove karakteristike, što znatno proširuje njihovu primenu. Zbog sastava i strukture, zeoliti se uglavnom primenjuju kao jonoizmenjivači, zatim kao sorbenti usled značajne moći sorpcije jona metala, radionuklida, mikrotoksina, a pokazali su se i kao veoma moćni detoksikansi i antioksidansi jer poseduju značajan kapacitet deaktivacije slobodnih radikala.

Primena zeolita obuhvata razne ljudske aktivnosti, a najviše se koristi u oblasti zaštite životne sredine (tretmanu otpadnih voda i remedijaciji zemljišta), poljoprivredi, industriji (u procesima katalize, za omekšavanje vode, cementna industrija i dr.) i dr.

4.3.2.1. Uklanjanje jona metala iz različitih otpadnih voda

Iako postoje mnogi izvori jona metala, metaloprerađivačka industrija (prvenstveno proces galvanizacije) veoma doprinosi zagađenju životne sredine toksičnim metalima. Glavni način kontaminacije iz ove industrije je emisija tečnih efluenata koji sadrže Cr, Ni, Zn, Cu i Cd, a koji se i u niskim koncentracijama smatraju "prioritetni metali" sa stanovišta potencijalne opasnosti za zdravlje ljudi [8]. Alvarez-Ayuso i saradnici [8] su dokazali uspešnu primenu zeolita u cilju prečišćavanja otpadnih voda iz procesa galvanizacije. Osim otpadnih voda iz procesa galvanizacije, i otpadne vode iz rudnika predstavljaju ozbiljnu pretnju po zdravlje ljudi, životinja i ekoloških sistema, jer sadrže toksičnih metala kao što su Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} -, Cd^{2+} - i Pb^{2+} -joni. Nekoliko grupa istraživača [92, 93] je zaključilo da se preliminarni tretman otpadnih voda iz rudnika može uspešno vršiti primenom zeolita.

I gradske atmosferske vode mogu sadržati određenu količinu jona metala kao što su arsen, kadmijum, hrom, bakar, olovo, nikel i cink, koji vode poreklo iz raznovrsnih izvora, uključujući i građevinske materijale (npr. za krovove, izolacione materijale i zidove) i saobraćaj (npr. kočione obloge, od habanja pneumatika, sagorevanja goriva). Koncentracije jona metala u

atmosferskim oticajima jako variraju u zavisnosti od lokacija [94]. Atmosferske vode generisane sa autoputeva sadrže nečistoće sa površine puta, uključujući jone metala (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd i Pb), poreklom od habanja i trošenja delova vozila i aditiva u ulju i benzinu [90]. Metali su ili rastvoreni u atmosferskim vodama ili su vezani za čestice [95]. Zeoliti su se pokazali kao efikasni sorbenti za uklanjanje pomenutih jona metala iz atmosferskih voda [94-97].

4.3.2.2. Uklanjanje amonijum-jona iz voda

Zeolit pokazuje veliki afinitet i visoku selektivnost i prema amonijum-jonu. Veliki je broj radova iz oblasti uklanjanja NH_4^+ -jona iz komunalnih i poljoprivrednih otpadnih tokova [98]. Mumpton [98] navodi da je tokom biološkog prečišćavanja aktivnim muljem, proces nitrifikacije ubrzan upotrebom klinoptiolita, koji selektivno izmenjuje NH_4^+ -jone iz otpadnih voda i pruža idealni medijum za rast nitrifikacionih bakterija, koje zatim oksidišu NH_4^+ -jone da nitrata. Takođe, dodavanje praha klinoptilolita tokom procesa prečišćavanja komunalnih otpadnih voda, pre procesa aeracije, povećana je potrošnja O_2 i poboljšano taloženje, što je rezultiralo dobijanjem mulja koji se može lakše sušiti i koristi kao đubrivo. Efikasnu primenu klinoptilolita u poljoprivredi [99] dokazali su i Rehakova i saradnici [100].

Osim za uklanjanje NH_4^+ -jona iz komunalnih i poljoprivrednih otpadnih tokova, veliki je broj publikacija o primeni zeolita za uklanjanje određenih jona iz pijaće vode. Mingyu Li i saradnici [101] su ispitivali uklanjanje NH_4^+ -jona iz pijaće vode zeolitima. Na osnovu dobijenih rezultata zaključili su da se zeolit može koristiti za uklanjanje NH_4^+ -jona iz pijaće vode.

4.3.2.3. Remedijacija zemljišta

Zagađenje zemljišta toksičnim metalima je problem u celom svetu jer su za razliku od organskih zagađujućih supstanci uglavnom nerazgrađivi i postojani u zemljištu. Iako zemljišta imaju prirodnu sposobnost da ublaže biorasploživost i kretanje metala različitim mehanizama (taloženja, sorpcije i redoks reakcije), kada koncentracije ovih metala postanu suviše visoke može doći do kontaminacije zemljišta a zatim i poljoprivrednih proizvoda ili podzemnih voda. U

ovom slučaju, neophodno je preduzeti mere za remedijaciju odnosno sanaciju zagađenih zemljišta. Postoje različite metode remedijacije zemljišta [102].

Među najrasprostranjenijim tehnologijama za remedijaciju zemljišta zagađenog metalima izdvaja se stabilizacija zagađujućih materija dodavanjem nekih netoksičnih materija kao što su zeoliti. Pokazano je da upotreba prirodnih i modifikovanih zeolita ima niz prednosti kao što su: niska cena, dostupnost u velikim količinama u mnogim delovima sveta, dobre mehaničke i termičke osobine, veliki sorpcioni kapacitet koji se može prilagoditi pH zemljištu. Pored toga, prirodni zeoliti ne unose dodatno zagađenje u životnu sredinu [102, 103].

Wei-yu Shi i saradnici [102] su zaključili da se primena prirodnih zeolita za remedijaciju zemljišta uglavnom zasniva na imobilizaciji zagađujućih materija u zemljištu do koje može doći na tri načina. Najpre, zeoliti dodaju alkalnost na kiselo zagađenim zemljištima, pri čemu izazivaju taloženje nerastvorljivih faza. Ove novoformirane faze sadrže metale kao glavne sastojke ili kao manje prisutne komponente koje se ko-precipitiraju u hidroksidima. Drugo, povećanje alkalnosti izaziva sorpciju metala preko procesa površinskog kompleksiranja. Treće, zadržavanje metala može se odvijati bez obzira na pH vrednost, zahvaljujući procesu jonske izmene sa katjonima zeolita.

4.3.2.4. Uklanjanje radioaktivnih elemenata iz otpadnih voda nuklearnih elektrana

Prema Misaelides [103], zeolit pokazuje povećanu selektivnost prema jednovalentnim jonima (posebno Cs^+ i NH_4^+ -jone). Ovo svojstvo ukazuje na mogućnost značajne primene zeolita za upravljanje nuklearnim otpadom imobilizacijom radioaktivnih izotopa cezijuma. Uklanjanje radioaktivnih izotopa cezijuma zeolitom iz radioaktivnog tečnog otpada ispitivali su i Borai i saradnici [104]. Na osnovu dobijenih rezultata istraživanja, pomenuti autori su zaključili da se zeolit može primenjivati za prečišćavanje radioaktivnog tečnog otpada i to po niskoj ceni.

Awual i saradnici [105] su takođe ispitivali uklanjanje radioaktivnih izotopa cezijuma zeolitom i zaključili da se on može uspešno primenjivati za prečišćavanje otpadnih voda u Fukušima nuklearnoj elektrani u Japanu.

4.3.2.5. Omekšavanje vode

Sposobnost izmene katjona, kao jedna od najbitnijih osobina zeolita, koristi se i kod omekšavanja vode. “Tvrda” voda ima visoke koncentracije Ca^{2+} - i Mg^{2+} -jona koji mogu predstavljati ozbiljan problem u industrijskim procesima ili u domaćinstvu [106]. Tvrda voda uzrokuje nastajanje kamenca na zidovima kotlova, što dovodi do povećanja potrošnje energije za zagrevanje kotlovske vode [107].

U postupku omekšavanja vode dolazi do zamene Ca^{2+} - ili Mg^{2+} -jona izmenjivim katjonima iz strukture zeolita (prvenstveno Na^+ -jonima). Izmenjivi katjoni u alumosilikatnoj rešetki zeolita vezani su slabim elektrostatičkim vezama, pa se mogu lako izmeniti određenim katjonima iz rastvora [107]. Zeolit postepeno gubi efikasnost izmene i mora se regenerisati. Regeneracija se najčešće izvodi propuštanjem koncentrovanog rastvora NaCl kroz zeolit.

Za omekšavanje vode jonskom izmenom mogu se koristiti razni prirodni zeoliti, ali se često koriste sintetski sa posebnim karakteristikama specijalizovanim za tu namenu.

Xue i saradnici [106] ispitivali su omekšavanje vode sintetskim zeolitom NaA. Na osnovu dobijenih rezultata utvrdili su da je zeolit NaA veoma efikasan za uklanjanje Ca^{2+} -jona iz rastvora procesom jonske izmene i da je potrebno vreme kontakta svega nekoliko minuta. Međutim, pored Ca^{2+} -jona, potrebno je istovremeno ukloniti i Mg^{2+} -jone koji se u većini slučajeva nalaze zajedno sa Ca^{2+} -jonima. Uklanjanje Mg^{2+} -jona zeolitom na sobnoj temperaturi nije dovoljno efikasno, zbog ograničene difuzije Mg^{2+} -jona u porama zeolita (zeolit NaA ima male pore, oko 4Å [108]) i konkurencije sa Ca^{2+} -jonima za izmenjiva mesta u zeolitu. Uklanjanje Mg^{2+} -jona je glavno ograničenje za navedenu primenu zeolita.

4.3.2.6. Heterogena kataliza

Zeoliti se često primenjuju u heterogenoj katalizi u svojstvu katalizatora i u svojstvu nosača katalizatora. Katalitička aktivnost zeolita rezultat je strogo uređene strukture sa definisanim dimenzijama pora i kiselost. Porozna struktura i velika aktivna površina, čini zeolite idealnim nosačima katalizatora. Visok stepen efikasnosti zeolita u heterogenoj katalizi se postiže

zahvaljujući velikoj površini pora, prirodi hemijske strukture i velikoj otpornosti zeolita prema visokim temperaturama i hemikalijama.

Mali broj prirodnih zeolita ima značajnu primenu u katalizi. Najčešće su to mordenit i erionit koji se odlikuju povećanim sadržajem Si (odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je oko 10). Među zeolitima sa većim sadržajem Si (odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ veći od 10) pa do skoro čistog silicijum-dioksida naročito se ističe sintetski zeolit ZSM-5. Katalizatore na bazi zeolita posebno odlikuje visoka aktivnost i selektivnost koja se može objasniti znatno većom gustinom aktivnih centara po jedinici mase, pravilnom teksturom, mogućnošću ugrađivanja atoma metala na strogo definisanim geometrijskim mestima kao i mogućnošću modifikovanja osnovnih osobina katalizatora odgovarajućim hemijskim, termičkim i hidrotermičkim tretmanom. Visoka selektivnost zeolita je od posebnog značaja za reakcije u kojima je potrebno dobiti aromatična jedinjenja sa određenim, tačno definisanim položajima supstituenata. Do sada su katalizatori na bazi zeolita najveću primenu našli u oblasti kiselo-baznih reakcija. Posebni rezultati ostvareni su u procesima krekinga i hidrokrekinga [78, 82, 109].

Za razliku od zeolita tipa A i X, koji imaju visok sadržaj Al i koji su nestabilni u kiseloj sredini, zeoliti sa manjim sadržajem Al se mogu prevesti u H-oblik kod koga su izmenljivi katjoni zamenjeni H^+ -jonom. Zamenom jona alkalnih i zemnoalkalnih metala H^+ -jonima, znatno se povećava kiselost zeolita, pogotovu na povišenim temperaturama (300 °C), kada zeoliti dostižu kiselost mineralnih kiselina i mogu pokazivati Bronsted-ovu ili Lewis-ovu kiselost.

Zeoliti se često primenjuju kao nosači katalizatora. Na primer, pri imobilizaciji metalnog katalizatora na zeolitu, metalom se impregniraju pore zeolita. To znači da će do katalitički aktivnog metalnog centra moći da difunduju samo oni molekuli čiji je prečnik manji od prečnika pore zeolita. Ovaj tip katalizatora se na primer primenjuje za selektivnu hidrogenizaciju *n*-alkena, koji se nalaze u smeši sa račvastim alkenima, jer veći molekuli račvastih alkena ne mogu difundovati u pore zeolita i dospeti do metalnog katalizatora.

4.3.2.7. Proizvodnja deterdženata

Osim za omekšavanje vode, značajna je primena zeolita i u procesu proizvodnje deterdženata. Veliki ekološki problem predstavljaju fosfati koji se u deterdžente dodaju da bi se promenila kiselost vode, tvrdoća i povećala efikasnost pranja i čišćenja. Međutim, kada dospeju u površinske vode, fosfati podstiču bujanje algi koje ugrožavaju opstanak flore i faune. Zbog pomenutog štetnog efekta na životnu sredinu, razvijajeni su deterdženti bez fosfata, što je postignuto korišćenjem zeolita [106, 110]. Zeoliti u bezfosfatnim deterdžentima imaju više funkcija: 1) vezuju jone kalcijuma i magnezijuma iz tvrde vode, 2) fino disperguju teško rastvorne soli i sprečavaju rast njihovih kristala koji bi se taložili na površini vlakana materijala koji se pere, 3) suspenduju nečistoće u vodi za pranje sprečavajući njihovo ponovno taloženje i pojavu sivoće tkanine, 4) regulišu pH vrednost vode za pranje i održavaju alkalitet i 5) unapređuju dejstvo surfaktanta prilikom uklanjanja nečistoća [111]. Posebno pogodan za proizvodnju deterdženata se pokazao sintetski zeolit LTA [106].

4.3.2.8. Ostale primene

Zeolit ima sve veću primenu u medicini. Zahvaljujući velikom kapacitetu sorpcije jona metala, radionuklida i mikotoksina smatra se veoma dobrim antioksidansom i detoksikansom. Takođe poseduje značajan kapacitet deaktivacije slobodnih radikala [79, 112].

Koristi se još i u cementnoj industriji [79, 99, 113], stočarstvu [114, 115], zatim kao filter za domaćinstvo, posip za kućne ljubimce, za dezodoranse i osveživače prostorija gde sorbuje amine, kao sredstvo za prečišćavanje vazduha od vodonik-sulfida, oksida azota i amonijaka, za uklanjanje sumpor-dioksida iz urbanih sredina, za uklanjanje mirisa pri konzervisanju povrća i dr. [79].

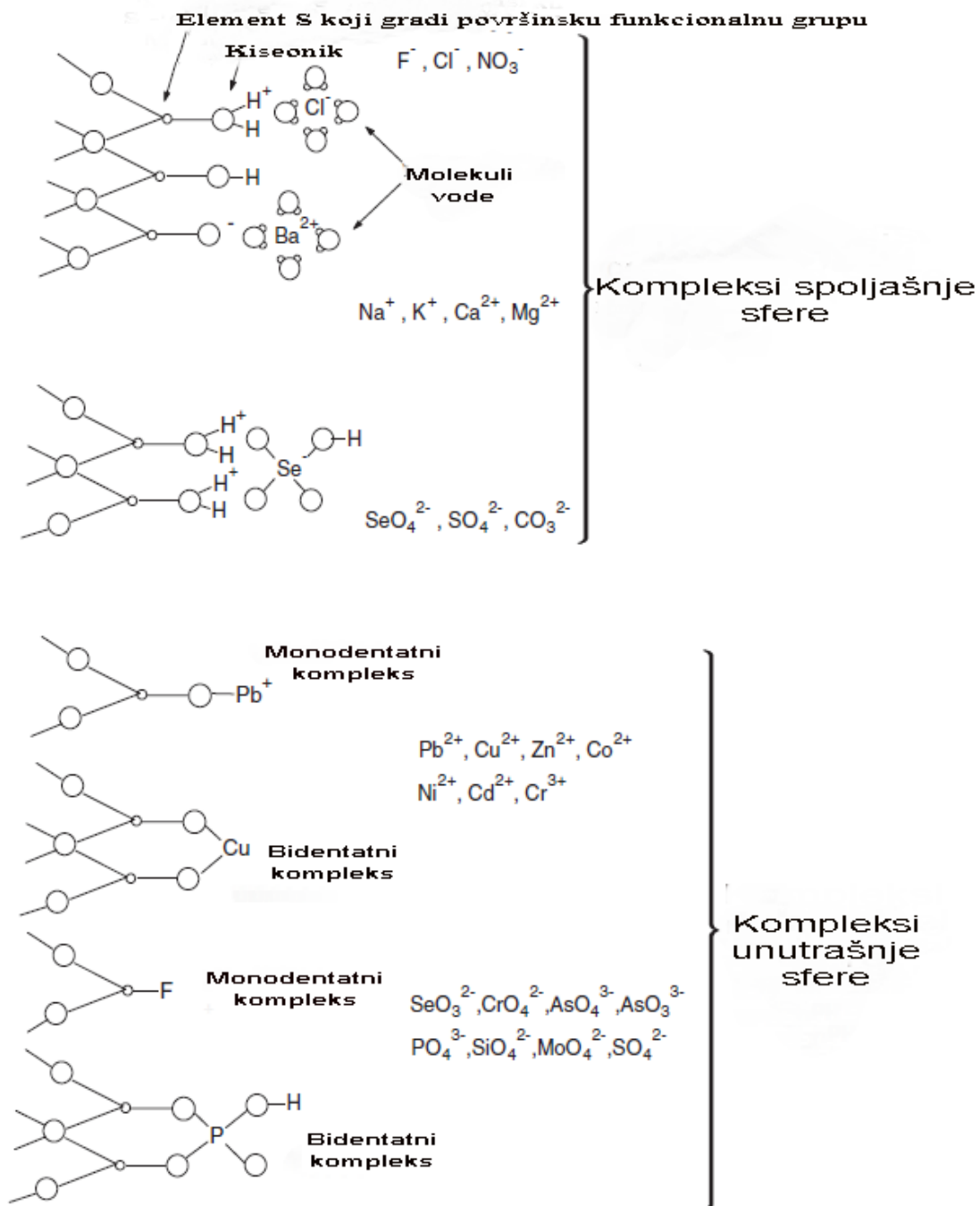
5. SORPCIJA KATJONA METALA NA ZEOLITIMA

5.1. MOGUĆI MEHANIZMI SORPCIJE

Pri kontaktu rastvora i čvrste faze odigravaju se različiti fizičko-hemijski procesi, koji uključuju interakcije i rastvarača i rastvorenih supstanci sa čvrstom fazom. Najčešći tipovi interakcija između vodenih rastvora katjona metala i neorganskih sorbenata su: protonizacija/deprotonizacija površinskih funkcionalnih grupa sorbenta, jonska izmena, formiranje kompleksa sa površinskim funkcionalnim grupama sorbenta i rastvaranje/precipitacija. Ovi procesi se često odigravaju istovremeno, tako da je teško odrediti koji proces uklanjanja jona iz rastvora je dominantan ili utvrditi udeo pojedinih mehanizama.

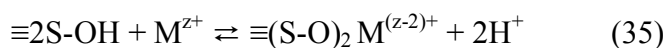
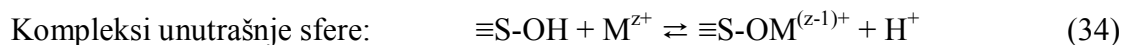
Za opisivanje sorpcije jonskih vrsta na čvrstoj fazi najčešće se koristi model površinskog kompleksiranja po kome tokom interakcije jona i površine dolazi do uspostavljanje veza različite jačine: od slabih, fizičkih veza i građenja elektrostatičkih kompleksa spoljašnje sfere (*outer-sphere complexes*), što predstavlja proces jonske izmene, do hemijskih interakcija koje uključuju građenje kompleksa unutrašnje sfere (*inner-sphere complexes*). Građenje kompleksa unutrašnje sfere podrazumeva mehanizme izmene liganada, uspostavljanje kovalentne veze, vodonične veze, sternih ili orijentacionih efekata [116]. Građenje kompleksa spoljašnje sfere se obično naziva nespecifična sorpcija, dok građenje kompleksa unutrašnje sfere predstavlja specifičnu sorpciju.

Kompleksi spoljašnje sfere javljaju se ako se najmanje jedan molekul rastvarača (voda) nalazi između naelektrisane površinske funkcionalne grupe ($S-OH_2^+$ ili $S-O^-$) i vezanog jona. Kompleksi unutrašnje sfere nastaju kada sorbovani joni formiraju direktnu koordinatno - kovalentnu vezu sa površinskim funkcionalnim grupama S-OH, bez obzira na prirodu naelektrisanja površine. Kompleksi unutrašnje sfere mogu se formirati sa 1:1 stehiometrijom, formirajući monodentatne komplekse, ili sa 1:2 stehiometrijom, formiranjem bidentatnih kompleksa (slika 12) [117].

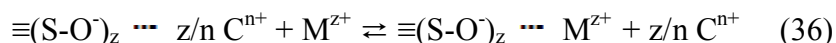


Slika 12. Šematski prikaz različitih tipova kompleksa koji se mogu javiti na čvrstim površinama pri sorpciji jona [117].

Tokom procesa sorpcije jona metala M^{z+} na zeolitu, prvo se formiraju kompleksi koji obuhvataju reakcije izmene jona (nespecifična sorpcija) između M^{z+} iz rastvora i izmenljivih jona iz strukture zeolita (uglavnom jonima natrijuma i kalcijuma) koji prelaze u rastvor [64]. Proces jonske izmene zavisi od veličine hidratisanih jona, koncentracije i naelektrisanja jona. Joni manjeg hidratacionog radijusa lakše prodiru u pore zeolita u kojima su smešteni izmenljivi katjoni, tako da je moć izmene veća što je manji stepen hidratacije. Takođe, što je veće naelektrisanje jona, stepen jonske izmene je veći [118, 119]. Kako proces sorpcije napreduje, joni metala se vezuju i za unutrašnja aktivna mesta zeolita, formirajući komplekse unutrašnje sfere. Ovako formirani kompleksi su stabilniji usled stvaranja jače kovalentne veze. Nastajanje pomenutih kompleksa može se predstaviti sledećim reakcijama, u kojima S označava Si ili Al iz strukture zeolita, a C izmenljivi katjon [120]:



Kompleksi spoljašnje sfere:



Kompleksiranje spoljašnje sfere je uglavnom stehiometrijski, brz i reverzibilan proces, dok je kompleksiranje unutaršnje sfere sporija i može se smatrati nepovratna reakcija. Generalno, kada se joni metala sorbuju na zeolitu, stvaraju se kompleksi i spoljašnje i unutaršnje sfere.

Većina jona metala M^{z+} može formirati komplekse sa anjonskim ligandima koji su eventualno prisutni u rastvoru. Interakcije između jona metala i kompleksirajućih liganada (L) u rastvoru i čvrste površine zeolita, prema poreklu i jačini interakcija, mogu se podeliti u tri grupe [116]:

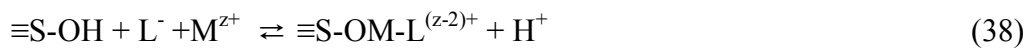
(1) formiranje metal-ligand kompleksa (jonsko sparivanje) u rastvoru, koji se malo sorbuju ili se uopšte ne sorbuju. U ovom slučaju stvaranje rastvorljivih kompleksa može se

smatrati kompetativnom efektom u odnosu na reakcije površinskog kompleksiranja, pri čemu se sorpcija umanjuje u odnosu na sistem bez liganada.

(2) formiranje metal-ligand kompleksa koji se jako sorbuju, povećavajući na taj način uklanjanje metala ili liganada ili oba iz rastvora, u poređenju sa slučajem gde su ili metal ili ligand prisutni sami u rastvoru.

(3) nezavisno interagovanje liganada sa površinom, čime se menjaju električna svojstva površine. Na primer, ako se anjonski ligand sorbuje na površini, Kulonove privlačne sile između čvrste faze i jona metala bivaju favorizovane, iako se metal sorbuje na mestu udaljenom od liganada.

Metal-ligand interakcije sa čvrstom površinom mogu se predstaviti sledećim jednačinama [116]:



U slučaju nezavisnog interagovanja sa čvrstom površinom, anjonski ligandi mogu formirati kako komplekse spoljašnje, tako i komplekse unutrašnje sfere. Anjonski ligand (L^{n-}) formira kompleks spoljašnje sfere uglavnom sa protonizovanom hidroksilnom grupom (jednačina 39). Anjoni u ovakvim kompleksima spoljašnje sfere su jako izmenljivi i mogu se slobodno kretati u rastvor, jer ne postoji kompleks stvoren sa površinskom funkcionalnom grupom, već samo neutralizacija površinskog naelektrisanja.



Kompleksiranje unutrašnje sfere uključuje dva koraka: protonizaciju površinskih funkcionalnih grupa, pri čemu nastaje Lewis-ova kiselina, a zatim izmenu liganada:



Od najznačajnijih anjonskih liganada koji se mogu naći u rastvoru, smatra se da sulfatni anjoni formiraju komplekse unutrašnje sfere, povećavajući na taj način negativno naelektrisanje površine i time sorpciju katjona. S druge strane, hloridni i nitratni anjoni formiraju komplekse spoljašnje sfere, povećavajući sorpciju katjona na indirektan način.

Mehanizmi sorpcije jona metala iz rastvora su zavisni od pH vrednosti rastvora, jer tokom procesa H^+ -joni učestvuju u mnogim reakcijama kako u rastvoru tako i u čvrstoj fazi. Objašnjenje za kretanje H^+ -jona bi moglo biti dato ako se prihvati da su H^+ -joni iz svih izvora (otpušteni sa čvrste faze, sorbovani i dodati u rastvor iz spoljašnjih izvora) sastavni delovi ravnoteže [120]:



$H^+_{(aq)}$ -joni sorbovani od strane sorbenta (zeolita) izazivaju protonaciju površinskih funkcionalnih grupa (S = Si ili Al):

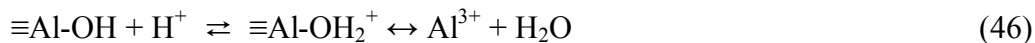


S druge strane, otpušteni H^+ -joni nastaju kao rezultat: formiranja kompleksa unutrašnje sfere (jednačine 34 i 35), jonske izmene (jednačina 36 kada je $C^{n+} \equiv H^+$) ili deprotonizacije površinskih funkcionalnih grupa pri $pH > pH_{\text{tnn}}$.

Generalno, sniženje pH vrednosti rastvora smanjuje sorpciju katjona metala zbog: povećane protonizacije i time povećanja pozitivnog naelektrisanja sorbenta; smanjenja mogućnosti formiranja kompleksa unutrašnje sfere i "takmičenja" H^+ -jona za izmenljivo mesto u strukturi zeolita [121]. S druge strane, povišenje pH vrednosti povećava sorpciju u najvećoj meri zbog smanjenja pozitivnog, odnosno povećanja negativnog naelektrisanja površine i taloženja hidroksida metala na površini sorbenta. Pored uticaja na sorpciju, pH vrednost rastvora

utiče i na stabilnost zeolita u vodenoj sredini, posebno u slučaju zeolita sa niskim sadržajem Si, koji su nepostojani u kiseloj sredini zbog izluživanja aluminijuma.

Kada se zeolit uravnotežava sa rastvorima u kiseloj i blisko neutralnoj oblasti, aluminijum se izlužuje prema sledećoj reakciji:



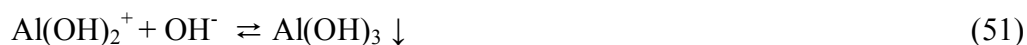
Rezultat reakcije (46) je povećanje pH vrednosti rastvora.

Kada Al^{3+} -jon pređe u rastvor, dolazi do reakcije hidrolize:



Reakcije (47) i (48) proizvode H^+ -jon, koji snižava pH vrednost rastvora. Očigledno je da finalna koncentracija H^+ -jona, izmerena pri uspostavljanju ravnoteže, predstavlja srednju vrednost koncentracije H^+ -jona, sorbovane prema reakciji (46) i koncentracije H^+ -jona, otpuštene u prema reakcija (47) i (48).

Pod alkalnim eksperimentanim uslovima nedostatak H^+ -jona u rastvoru dovodi do inhibicije rastvaranja Al prema reakciji (46). Međutim, u neutralno-baznim uslovima [122], prisustvo OH^- inicira izluživanje Al, kada, kao krajnji proizvod, može nastati talog Al(OH)_3 :



Zahvaljujući odigravanju reakcija 49-51, pH vrednost rastvora tokom uravnotežavanja zeolita sa rastvorom pod baznim uslovima se smanjuje.

Uopšteno govoreći, rastvaranje silicijuma odigrava se u uslovima i kisele i bazne sredine, pri čemu je minimalno rastvaranje na $\text{pH} = \text{pH}_{\text{min}}$. Rastvaranje Si je veće pri baznim pH vrednostima, zato što su Si-O veze polarizovane i oslabljene prisustvom naelektrisane površinske grupe $\equiv\text{Si-O}^-$, što na kraju dovodi do izluživanja atoma silicijuma [123].

5.2. SORPCIJA KATJONA METALA NA PRIRODNIM I SINTETSKIM ZEOLITIMA

Prirodni i sintetski zeoliti korišćeni su za ispitivanje uklanjanja toksičnih jona metala, kako iz sintetskih rastvora, tako i iz različitih otpadnih voda. U tu svrhu mnogi autori su ispitivali sorpciju katjona pri različitim uslovima, iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora, pri različitim pH vrednostima, na različitim temperaturama, pri različitom vremenu kontakta sorbenta i sorbata i sl. Generalno, selektivnost zeolita prema jonima metala zavisi od čistoće prirodnih zeolita, eksperimentalnih uslova sinteze sintetskih zeolita, kao i eksperimentalnih uslova prilikom ispitivanja sorpcije i zbog toga postoje značajne razlike u publikovanim rezultatima ispitivanja.

Motsi i saradnici [92] su ispitivali uklanjanje Fe^{3+} -, Cu^{2+} -, Mn^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz jednokomponentnih sintetskih rastvora sličnih rastvorima otpadnih voda iz rudnika primenom prirodnog zeolita. U tu svrhu, određivane su sorpcione izoterme, ispitan je uticaj vremena kontakta i uticaj pH vrednosti rastvora. Ispitivanja sa različitim masama sorbenta, tokom različitih perioda uravnotežavanja, pri $\text{pH} = 3,5$, pokazala su da je sorpcija Cu^{2+} - i Mn^{2+} -jona veoma brza, dok je sorpcija Zn^{2+} - i Fe^{3+} -jona bila nešto sporija, ali se najveća količina ovih jona sorbovala u prvih 40 minuta. Dobijene rezultate autori su objasnili činjenicom da su sorpciona mesta lako dostupna na početku sorpcionog procesa i katjoni lako stupaju u interakciju sa sorpcionim mestima. Ova početna faza brze sorpcije odgovara izmeni jona u mikro porama na površini zeolita. Međutim, nakon početnog perioda, sorpcija postaje sporija usled sporije difuzije katjona u unutrašnjost kanala prirodnog zeolita. Utvrđeno je da količina sorbovanih jona metala raste sa porastom pH vrednosti, jer je manji broj H^+ -jona u rastvoru koji se “takmiče” sa jonima toksičnih metala za sorpciona mesta na zeolitu.

Dobijeni rezultati sorpcije ispitivanih jona pokazali su da sorpcija opada u nizu: $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Razliku u sorpcionim svojstvima prirodnog zeolita prema ispitivanim katjonima autori su objasnili različitim hidratacionim radijusima i energijom hidratacije. Hidratacioni radijusi ispitivanih katjona su: $r_{\text{H}}(\text{Fe}^{3+}) = 4,57 \text{ \AA}$, $r_{\text{H}}(\text{Zn}^{2+}) = 4,30 \text{ \AA}$, $r_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+}) = 4,19 \text{ \AA}$ i $r_{\text{H}}(\text{Mn}^{2+}) = 4,38 \text{ \AA}$ [124]. Imajući u vidu da se katjoni sa najmanjim hidratacionim radijusom najbolje sorbuju, pošto manji joni mogu lakše prodreti u mikropore i kanale u strukturi

zeolita, očekivani sorpcioni niz bio bi: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. Energije hidratacije katjona (kJmol/dm^3) su: $E_h(\text{Cu}^{2+}) = -2010$, $E_h(\text{Zn}^{2+}) = -1955$, $E_h(\text{Mn}^{2+}) = -1760$ i $E_h(\text{Fe}^{3+}) = -4265$ [125]. Niža vrednost energije hidratacije ukazuje da ispitivani katjon lakše gubi svoju hidratacionu sferu i bolje se sorbuje, pa na osnovu vrednosti energije hidratacije očekivani sorpcioni niz bio bi: $\text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. Poređenjem eksperimentalno dobijenog sorpcionog niza, sa nizovima na osnovu hidratacionih radijusa i energija hidratacije, autori su zaključili da specifična sorpcija nije jedini mehanizam sorpcije već i da taloženje hidroksida metala može imati značajan uticaj u procesu uklanjanja ispitivanih katjona prirodnim zeolitom. Egashira i saradnici [93] su takođe ispitivali uklanjanje jona bakara, cinka i mangana iz jednokomponentnih sintetskih rastvora otpadnih voda iz rudnika na prirodnom zeolitu. Sorpcija je ispitana u kiseljoj sredini, pri pH vrednostima od 2,5 do 5, da bi se izbeglo taloženje hidroksida metala pri višim pH vrednostima. Dobijeni rezultati su pokazali da sorpcioni kapacitet raste sa povećanjem početne pH vrednosti, a zatim je u intervalu početnih pH vrednosti od 3 do 5 ostao gotovo nepromenjen. Količina Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Mn^{2+} -jona koja je sorbovana na prirodnom zeolitu iznosila je: 0,16; 0,14 i 0,13 mmol/g redom pri vrednosti pH = 2,5 i 0,20; 0,15 i 0,14 mmol/g redom pri vrednosti pH = 3~ 5. Dobijeni sorpcioni niz je u skladu sa vrednostima hidratacionih radijusa. Povećani sorpcioni kapacitet sa porastom početnih pH vrednosti rastvora autori su objasnili mehanizmom taloženja i uklanjanjem taloga filtriranjem nakon procesa sorpcije. Autori su pokazali da se osim uobičajeno primenjivane metode neutralizacije i metoda sorpcije može uspešno koristiti za tretman otpadnih voda iz rudnika.

Do sličnih zaključaka došli su i Merrikhpour i Jalali [126], koji su u cilju prečišćavanja industrijskih otpadnih voda, ispitivali uklanjanje Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Ni^{2+} - i Pb^{2+} -jona iz jednokomponentnih sintetskih rastvora sorpcijom na prirodnom zeolitu, pri vrednosti pH = 5,5. Sorpcija je takođe ispitana sa različitim masama sorbenta, pri različitim pH vrednostima, pri različitom vremenu kontakta sorbenta i sorbata i sl. Dobijeni rezultati ispitivanja tokom različitih perioda uravnotežavanja pokazali su da je sorpcija Pb^{2+} -jona veoma brza i da se praktično sva količina ovog jona sorbovala u prvih 40 minuta, dok je u slučaju Cd^{2+} -, Cu^{2+} - i Ni^{2+} -jona primećeno postepeno povećanje sorpcije sa vremenom i da je optimalno vreme kontakta 24 h. Rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti pokazali su da se sorpcija ispitivanih katjona povećala sa povećanjem početne pH vrednosti sa 2 na 4, a zatim je u intervalu početnih pH vrednosti od 4 do 7 ostala gotovo nepromenjena. I u ovom slučaju, utvrđen je povećan sorpcioni kapacitet

zeolita sa porastom pH vrednosti, dok nepromenjen sorpcioni kapacitet u slabo kiseloj i neutralnoj sredini pokazuje da se osim mehanizmom jonske izmene ispitivani metali uklanjaju i mehanizmom taloženja. Sa povećanjem pH vrednosti povećava se koncentracija OH⁻-jona u rastvoru, što izaziva taloženje metala.

Maksimalni kapaciteti sorpcije jona (u mmol/kg) iznosili su: Pb²⁺ (5,9); Cu²⁺ (4,7); Cd²⁺ (4,0) i Ni²⁺ (3,4). Selektivnost zeolita prema jonima metala, objašnjena na osnovu vrednosti jonskih radijusa, konstanti disocijacije [127] i elektronegativnosti metala [128], trebala bi da opada u nizu: Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺. Drugačiji eksperimentalno dobijeni sorpcioni niz autori su objasnili taloženjem hidroksida metala koji može imati značajan uticaj na proces uklanjanja ispitivanih jona na prirodnom zeolitu. Fitovanje sorpcionih izoterma pokazalo je da Freundlich-ov model bolje opisuje sorpcioni proces u odnosu na Langmuir-ov model.

Erdem i saradnici [64] su ispitivali uklanjanje Co²⁺-, Cu²⁺-, Zn²⁺- i Mn²⁺-jona iz jednokomponentnih rastvora sorpcijom na prirodnom zeolitu (klinoptilolitu), pri vrednosti pH = 6-7. Ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i Dubinin–Radushkevich-ovim (DR) modelom. Dobijeni rezultati pokazali su najbolje slaganje između eksperimentalnih rezultata i Langmuir-ovog modela. Vrednosti maksimalnih kapaciteta sorpcije jona (u mmol/g) bile su: Co²⁺(0,244), Cu²⁺(0,114), Zn²⁺(0,134) i Mn²⁺(0,0768). Dobijeni sorpcioni niz autori su objasnili činjenicom da su joni ispitivanih metala u vodenim rastvorima okruženi sa 6 molekula vode i ovom obliku prolaze kroz kanale u zeolitu. S obzirom da je naelektrisanje ispitivanih katjona isto (+2), autori su zaključili da naelektrisanje ne utiče na efikasnost sorpcije, ali je vrlo značajan hidratacioni radijus katjona i da se katjon najvećeg hidratacionog radijusa najslabije sorbuje. Rezultati energije sorpcije E (kJ/mol), određene primenom DR modela, za ispitivane jone iznosile su: 11,95 za Cu²⁺; 11,03 za Co²⁺; 9,77 za Zn²⁺ i 8,81 za Mn²⁺, na osnovu čega su autori zaključili da se ispitivani joni sorbuju mehanizmom jonske izmene.

U cilju prečišćavanja industrijskih otpadnih voda, Sayed i Khater [129] su ispitivali uklanjanje Cd²⁺- i Pb²⁺-jona sorpcijom na prirodnom zeolitu. Sorpcija je ispitana iz jednokomponentnih rastvora, pri pH = 5,5 i konstantnoj temperaturi od 30°C. Dobijeni rezultati pokazali su da se sorpcija Cd²⁺- i Pb²⁺-jona smanjuje sa povećanjem koncentracije jona metala u vodenim rastvorima. Ovi rezultati ukazuju da se sa povećanjem koncentracije jona metala u

vodenom rastvoru energetski manje povoljna mesta uključuju u proces sorpcije. Fitovanje sorpcionih izoterma pokazalo je da Langmuir-ov model bolje opisuje sorpcioni proces u odnosu na Freundlich-ov model. Maksimalni sorpcioni kapaciteti Pb^{2+} - i Cd^{2+} -jona određeni na osnovu Langmuir-ovog modela iznose: 0,95 i 0,735 mmol/g redom. Bolju sorpciju Pb^{2+} -jona i u ovom slučaju, autori su objasnili manjim hidratacionim radijusom i većom elektronegativnošću Pb^{2+} -jona u odnosu na Cd^{2+} -jon.

Alvarez-Ayuso i saradnici [8] su ispitivali sorpciju Cr(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II) i Cd(II) jona na prirodnom zeolitu (klinoptilolitu) i sintetskom zeolitu (NaP1) u cilju prečišćavanja otpadnih voda iz procesa galvanizacije. Sorpcija je ispitana iz jednokomponentnih rastvora, pri pH vrednostima koje su iznosile: 4 za Cr-jon, 5 za Cu-jon i 6 za jone Ni, Zn i Cd. Rezultati ispitivanja uticaja vremena kontakta na količinu sorbovanih jona pokazali su da je za jone Ni, Zn i Cd ravnoteža bila postignuta nakon 1 h uravnotežavanja, ali je i u ovom slučaju najveća količina sorbovana na početku procesa. Sorpcija na sintetskom zeolitu bila je znatno brža. Na osnovu sorpcionih izoterma određeni su kapaciteti sorpcije jona u mmol/g: Cr (0,838); Cu (0,795); Zn (0,499); Cd(0,452) i Ni (0,342) na sintetskom zeolitu (NaP1) i Cr (0,079); Cu (0,093); Zn (0,053); Cd(0,041) i Ni (0,034) na prirodnom zeolitu, što pokazuje da su sorpcioni kapaciteti sintetskog zeolita mnogo veći nego prirodnog zeolita (oko 10 puta). To je u skladu sa višim kapacitetom izmene H^+ -jona i većim CEC sintetskog zeolita, što je posledica niskog odnosa Si:Al ($Si/Al_{\text{klinoptilolita}} = 4,8$ i $Si/Al_{\text{NaP1}} = 1,7$). Generalno, veći kapaciteti sorpcije jona metala imaju zeoliti sa nižim odnosom Si:Al [130,131].

Pitcher i saradnici [97] su ispitivali i poredili sposobnost sintetskog zeolita i prirodnog zeolita (mordenita) za smanjenje koncentracije Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona u sintetskim rastvorima, sličnim oticaju atmosferskih voda sa autoputa i iz prave atmosferske vode sa autoputa. pH vrednost polaznih rastvora nije bila podešavana i ona je iznosila 3,2 u slučaju sintetskih rastvora i 7,1 u slučaju atmosferske vode sa autoputa. I ovi autori su utvrdili da je sintetski zeolit znatno efikasniji od prirodnog, kako iz realnih, tako i iz sintetskih rastvora.

pH rastvora nakon kontakta sa sintetskim zeolitom povećan je na 8,5 slučaju sintetskih rastvora i na pH = 9,0 u slučaju prave atmosferske vode sa autoputa, što je tipično za sintetske zeolite jer jonska izmena H^+ -jona sa jonima zeolita smanjuje koncentraciju H^+ -jona u rastvoru. Promena pH vrednosti u slučaju primene prirodnog zeolita bila je znatno niža (blago povećanje

na 3,6 u sintetskim rastvorima, a smanjenje na 5,3 u atmosferskim vodama sa autoputa). Oslobođeni joni natrijuma u slučaju oba ispitivana zeolita pokazali su da je došlo do procesa izmene jona. Veća količina otpuštenih jona natrijuma iz sintetskog zeolita objašnjava veći sorpcioni kapacitet sintetskog zeolita. Međutim, u alkalnoj sredini, nakon kontakta sa sintetskim zeolitom, ispitivani katjoni metala imaju tendenciju da se talože na površini zeolita. Na osnovu toga, autori su zaključili da je mehanizam uklanjanja ispitivanih metala prirodnim zeolitom verovatno mehanizam jonske izmene, a sintetskim zeolitom verovatno i mehanizam jonske izmene i mehanizam taloženja.

Wang i saradnici [132] su ispitivali uklanjanje Pb^{2+} - i Cu^{2+} -jona iz jednokomponentnih rastvora na prirodnom zeolitu. Rezultati dobijeni određivanjem sorpcionih izoterma, pri $pH = 5$, pokazali su da količina Pb^{2+} - i Cu^{2+} -jona koja je sorbovana na prirodnom zeolitu iznosi 74 i 20 mg/g, redom. Fitovanje sorpcionih izoterma pokazalo je da Langmuir-ov model najbolje opisuje sorpcioni proces. Ispitivanje uticaja pH vrednosti u interval od 3 do 8 potvrdilo je da sa povećanjem pH vrednosti rastvora povećava se sorpcija Pb^{2+} - i Cu^{2+} -jona. Autori su primetili značajne promene u sorpciji Pb^{2+} - i Cu^{2+} -jona pri vrednosti $pH > 6$, koje se javljaju verovatno zbog taloženja Pb^{2+} - i Cu^{2+} -jona na površini zeolita. Dobijene rezultate i ovi autori su objasnili činjenicom da se sorpcija jona metala na zeolitu odvija mehanizmom jonske izmene i mehanizmom taloženja.

Günay i saradnici [14] ispitivali su uklanjanje Pb^{2+} -jona sorpcijom na prirodnom zeolitu (klinoptilolitu). Maksimalni sorpcioni kapacitet, pri početnoj vrednosti $pH = 4,5$ iznosio je 80,9 mg/g. Fitovanje dobijenih rezultata, korišćenjem Langmuir-ovog, Freundlich-ovog, Dubinin-Radushkevich-ovog (DR) i Temkin-ovog modela, pokazalo je da se proces sorpcije najbolje može opisati Temkin-ovim modelom. Vrednost energije sorpcije ($E = 9,157$ kJ/mol) pokazala je da se uklanjanje Pb^{2+} -jona vrši mehanizmom jonske izmene. Rezultati ispitivanja uticaja vremena kontakta sorbenta i sorbata, pokazali su da se uklanjanje Pb^{2+} -jona sorpcijom na klinoptilolitu povećava sa vremenom, postići maksimalnu vrednost sorpcije u prvih 60-120 minuta, a zatim ostaje konstantno. Dobijeni rezultati kinetike sorpcije analizirani su primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i Elovich-ovog modela, na osnovu čega je utvrđeno da se sorpcija Pb^{2+} -jona najbolje može opisati primenom modela pseudo-prvog reda. Negativna

vrednost promene Gibss-ove energije $\Delta G^\ominus = -8,86$ kJ/mol ukazuje da je proces sorpcije Pb^{2+} - jona na klinoptilolitu spontan proces na sobnoj temperaturi.

El-Kamash i saradnici [6] su ispitivali sorpciju Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona na sintetskom zeolitu A na temperaturama: 298, 313 i 333 K. Dobijeni rezultati pokazali su povećanje količine sorpcije Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona sa porastom temperature što su autori objasnili povećanjem broja aktivnih mesta na površini koja su na raspolaganju za sorpciju na sintetkom zeolitu A. Drugi razlog mogu biti promena veličine pora i smanjenje debljine graničnog sloja sa porastom temperature, što dovodi do smanjenja otpora u prenosu mase sorbata u graničnom sloju.

Kinetika sorpcije je pokazala da je i ovom slučaju najveća količina sorbovana na početku procesa, u prvih 20 minuta i da je završena nakon 45 minuta uravnotežavanja. Ispitano slaganja eksperimentalnih podataka za kinetiku sorpcije sa teorijskim modelima pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i modelom unutar čestične difuzije, pokazalo je da se proces sorpcije najbolje može opisati modelom pseudo-drugog reda, na osnovu čega su autori zaključili da je stupanj koji određuje brzinu sorpcije hemijska sorpcija. Ispitivanje slaganja eksperimentalnih podataka sa tri modela sorpcionih izoterma: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i Dubinin–Radushkevich-ovim (DR) modelom, pokazalo je dobro slaganje sa Freundlich-ovim i DR modelom. Na osnovu vrednosti energija sorpcije E autori su zaključili da se Cd^{2+} - i Zn^{2+} -joni sorbuju na sintetskom zeolitu A mehanizmom jonske izmene. Pozitivna vrednost Gibss-ove slobodne energije (ΔG^\ominus) je pokazala da postoji energetska barijera i da proces sorpcije nije spontan proces. Pozitivna vrednost promene entalpije ΔH^\ominus je pokazala da je proces sorpcije endoterman proces.

Veliki broj naučnika je ispitivao i upoređivao sorpciju jona metala na zeolitima iz jednokomponentnih i višekomponentnih sistema. Na osnovu zapažanja nekih od njih [7, 9, 121, 133, 134], generalni zaključak je da je sorpcija jona dvovalentnih metala iz višekomponentnih sistema niža u odnosu na sorpciju iz jednokomponentnih sistema, što je najčešće posledica konkurencije između jona. Takođe se napominje da je mehanizam sorpcije u višekomponentnom sistemu komplikovan. Ponašanje svakog jona metala u sistemu u kojem se nalazi više jona metala veoma zavisi od koncentracije i svojstva drugih prisutnih jona, pH rastvora, fizičkih i hemijskih svojstva kako sorbenta tako i sorbata [7].

Castaldi i saradnici [133] su ispitivali sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora na prirodnom zeolitu, pri konstantnoj pH vrednosti od $pH = 5,5$. Rezultati ispitivanja pokazuju različiti trend sorpcije pomenutih jona u zavisnosti da li se sorpcija odvija iz jednokomponentnih ili iz višekomponentnih rastvora. Prilikom ispitivanja iz jednokomponentnih rastvora, sorpcija opada u nizu $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$, dok kod višekomponentnih rastvora sorpcija opada u sledećem nizu: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. Ovako različit trend sorpcije objašnjen je konkurencijom između ova tri jona. Pretpostavlja se da je u rastvoru sa više elemenata, zeolit manje selektivan za Zn^{2+} -jon jer su njegov hidratacioni radijus i energija hidratacije veći od hidratacionih radijusa i energije hidratacije Pb^{2+} - i Cd^{2+} -jona. Pretpostavljeno je da je interakcija između sorbenta i Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona fizičke prirode, odnosno da dolazi do elektrostatičkog privlačenja između negativno naelektrisane površine zeolita i pozitivno naelektrisanih jona metala (jonska izmena).

Oter i Akcay [135] su ispitivali uklanjanje Pb^{2+} -, Cu^{2+} -, Zn^{2+} - i Ni^{2+} -jona iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora na prirodnom zeolitu, pri pH vrednosti od $pH = 5,0$. Rezultati ispitivanja pokazali su isti trend sorpcije pomenutih jona bilo da se sorpcija odvija iz jednokomponentnih ili iz višekomponentnih rastvora. Međutim količine jona metala sorbovane na zeolitu znatno su se razlikovale i za Pb^{2+} -, Zn^{2+} -, Cu^{2+} - i Ni^{2+} -jone iznosile: 75,6; 8,0; 7,2 i 5,1 mg/g redom u slučaju sorpcije iz jednokomponentnih rastvora i 31,0; 3,4; 0,7 i 0,5 mg/g redom u slučaju sorpcije iz višekomponentnih rastvora. Najbolja sorpcija Pb^{2+} -jon i u ovom slučaju objašnjena je najmanjim hidratacionim radijusom i najnižom vrednosti energije hidratacije Pb^{2+} -jon. Sorpcija iz višekomponentnog rastvora verovatno je slabija zbog jakih interakcija Pb^{2+} -jona sa zeolitom, koje manje smetaju sorpciji Zn^{2+} -jona u poređenju sa sorpcijom Cu^{2+} - i Ni^{2+} -jona, čime se objašnjava znatno niža sorpcija Cu^{2+} - i Ni^{2+} -jona iz višekomponentnih rastvora.

Merrikhpour i Jalali [126] su u cilju ispitivanja efekta konkurencije katjona, ispitivali uklanjanje Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Ni^{2+} - i Pb^{2+} -jona, osim iz jednokomponentnih, i iz višekomponentnih sintetskih rastvora, pri početnoj $pH = 5,5$. Dobijeni rezultati pokazali su da je sorpcija ispitivanih jona iz višekomponentnih rastvora znatno niža od sorpcije iz jednokomponentnih rastvora, što su i u ovom slučaju autori objasnili konkurencijom između ova četiri katjona. Eksperimenti sa višekomponentnim rastvorima su pokazali da sorpcija opada u nizu: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$,

zbog čega su autori pretpostavili da je u višekomponentnom rastvoru zeolit više selektivan za Cu^{2+} -jon, nasuprot tome što je u jednokomponentnim rastvorima zeolit najselektivniji za Pb^{2+} -jon. Razlika u selektivnosti zeolita ukazuje da je zeolit selektivniji za Pb^{2+} -jon u odsustvu konkurencije sa Cd^{2+} -, Cu^{2+} - i Ni^{2+} -jonima.

Motsi i saradnici [92] su takođe u cilju ispitivanja efekta konkurencije katjona, ispitivali uklanjanje jona Fe^{3+} -, Cu^{2+} -, Mn^{2+} - i Zn^{2+} -, pored jednokomponentnih, i iz višekomponentnih sintetskih rastvora, pri početnoj $\text{pH} = 3,5$. Dobijeni rezultati pokazali su da je samo u slučaju Fe^{3+} -jona količina sorbovanog Fe^{3+} -jona iz višekomponentnog rastvora približno slična količini sorbovanoj iz jednokomponentnog rastvora, što su autori objasnili mehanizmom taloženja kao glavnog mehanizma za uklanjanje Fe^{3+} -jona. Sorpcija ostala tri ispitivana katjona znatno je smanjena u višekomponentnim rastvorima u odnosu na jednokomponentne, i to više u slučaju rastvora veće koncentracije, što ukazuje da su različiti mehanizmi sorpcije uključeni u sorpciju ispitivanih katjona iz rastvora.

5.3. SORPCIJA NA MODIFIKOVANIM ZEOLITIMA

5.3.1. Postupci modifikacije zeolita

Iako su se zeoliti pokazali kao efikasni sorbenti za uklanjanje katjona toksičnih metala iz vodene sredine, poslednjih decenija sve više pažnje se posvećuje modifikovanju zeolita da bi se uklonile nečistoće, povećala specifična površina zeolita, povećao kapacitet izmene katjona i selektivnosti prema određenom katjonu ili grupi katjona, kao i da bi se poboljšala opšta fizičko-hemijska svojstva [136]. Na taj način, modifikacijom je moguće poboljšati sorpciona svojstva zeolita. Za promene površinskih svojstava zeolita najčešće se koriste postupci aktivacije hemijskim agensima, termička aktivacija, modifikacija površinski aktivnim materijama i modifikacija oksidima metala.

Međutim, u slučaju praktične primene treba imati u vidu i ekonomsku vrednost modifikovanih zeolita, tj. veće materijalne i finansijske troškove prilikom sinteze, kao i tokom same eksploatacije.

5.3.1.1. Aktivacija hemijskim agensima

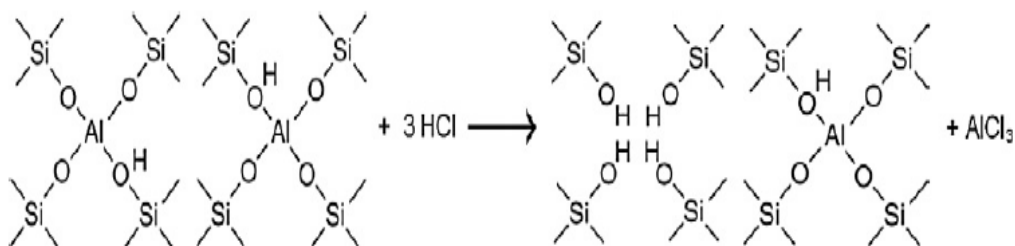
Aktivacija hemijskim agensima podrazumeva primenu odgovarajućeg aktivirajućeg sredstva (agensa): kiseline (najčešće HCl, H₂SO₄), baze (najčešće NaOH, NH₄OH, KOH) ili soli (najčešće NaCl, NH₄Cl, Na₂CO₃, COCl₂, ...). Dejstvom hemijskih agenasa narušava se kristalna struktura, menja se veličina pora ili se iz zeolita uklanjaju neke od primesa, čime se poboljšava sorpcioni kapacitet zeolita [79, 137].

Kiselinskim tretmanom prirodnih zeolita uklanjaju se nečistoće koje blokiraju pore i postepeno se zamenjuju izmenljivi katjoni H⁺-jonima, čime se zeoliti prevode u H-oblik [138]. Takođe, dejstvo kiseline izaziva delimičnu ili potpunu dealuminaciju. Strukturne promene do kojih dovodi tretman kiselinom obuhvataju povećanje specifične površine, značajno povećanje mikroporoznost i u manjoj meri mezoporoznosti [138, 139]. Efekat dejstva kiseline na zeolit

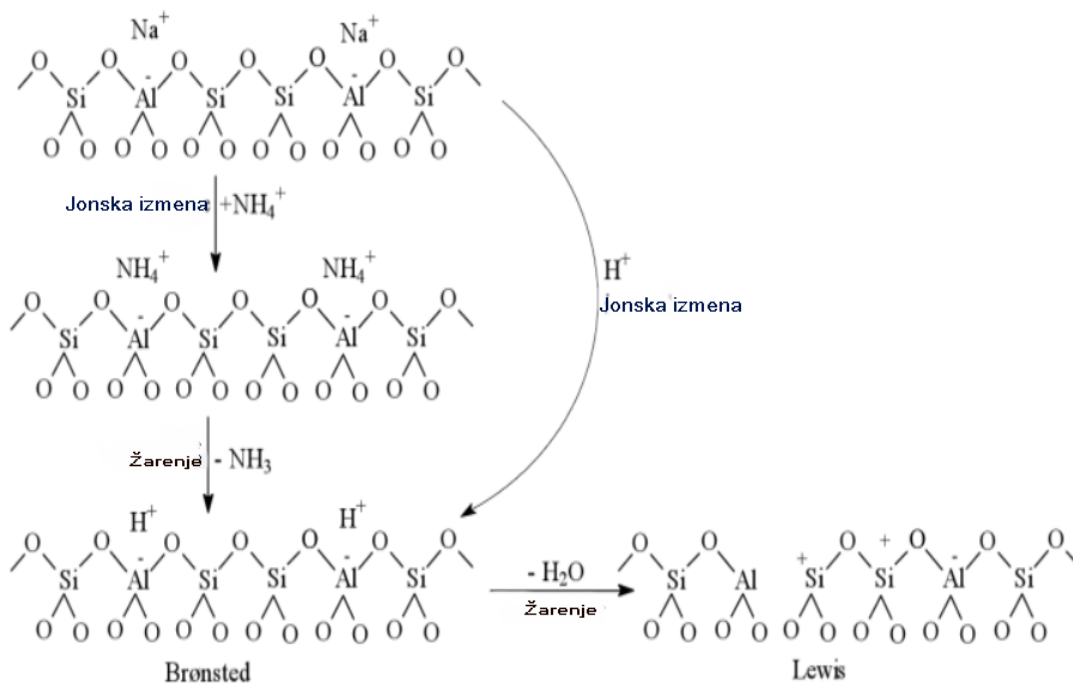
zavisi od odnosa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: sa povećanjem ovog odnosa zeoliti postaju manje osetljivi prema dejstvu kiselina. Zeolitima sa visokim sadržajem Si kristalna struktura ostaje stabilna i nakon dejstva jakih mineralnih kiselina. Klinoptilolit, kao prirodni mineral zeolita sa visokim sadržajem silicijuma ($\text{Si}/\text{Al} \geq 4$), karakteriše se visokom kiselinskom stabilnošću [140]. Zeoliti sa veoma visokim sadržajem silicijuma se rastvaraju u jako alkalnoj sredini [78].

Kiselinski aktivirani zeoliti (H-oblik) u odnosu na netretirane zeolite imaju poboljšana sorpciona svojstva, što se objašnjava veličinom hidronijum jona. Zbog malih dimenzija, H^+ -joni prave znatno manje smetnje pri difuziji sorbata kroz kanale nego hidratizirani katjoni metala [141].

Kiselinski tretiran zeolit (H-oblik) najčešće se dobija tretmanom mineralnim kiselinama (slika 13) ili jonskom izmenom prirodnog zeolita sa amonijačnim jonima, a zatim žarenjem amonijačnog oblika zeolita na $400\text{ }^\circ\text{C}$ [141]. Dapaah i saradnici [142] su tretmanom zeolita rastvorom amonijačnih soli [NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] postigli visoku Brönsted-ovu kiselost, koja je najvažniji faktor u mnogim sorpcionim i katalitičkim svojstvima zeolita, a što se objašnjava većom polarizacionom moći hidronijum jona u odnosu na prirodno prisutne katjone. Autori su pošli od ideje da se žarenjem oslobađa amonijak, a H^+ -jon ostaje na površini zeolita, usled čega se Bronsted-ovi kiseli položaji generišu u porama. Na taj način su razvili mogući mehanizam za generisanje Bronsted-ovih i Lewis-ovih aktivnih položaja na površini zeolita (slika 14).



Slika 13. Aktivacija prirodnog zeolita mineralnom kiselinom [143].



Slika 14. Aktivacija zeolita jonskom izmenom prirodnog zeolita sa amonijačnim jonima, a zatim žarenjem amonijačnog oblika zeolita [142].

Matijašević i saradnici [141] tretirali su zeolit klinoptilolit (Ca-klino) kiselinama različite baznosti: jednobaznom hlorovodoničnom kiselinom (H-klino), dvobaznom oksalnom (OH-klino) i trobaznom limunskom kiselinom (LH-klino) u cilju ispitivanja uticaja tipa kiseline na stabilnost strukture zeolita. Utvrđeno je da je tretman navedenim kiselinama doveo do smanjenja sadržaja aluminijuma u klinoptilolitu, odnosno da je došlo do delimične dealuminacije. Autori su utvrdili da je najveći odnos SiO₂/Al₂O₃, odnosno najveći stepen dealuminacije postignut tretmanom hlorovodoničnom kiselinom, a najmanji pri dejstvu limunske kiseline. Utvrđeno je da se tokom tretmana zeolita kiselinama smanjio sadržaj CaO, MgO, Na₂O i K₂O, na osnovu čega su autori pretpostavili da je došlo do jonske izmene kalcijuma sa hidronijum jonom, kao i do rastvaranja minerala kalcita prisutnog u polaznom uzorku. Sadržaj Ca²⁺- i Mg²⁺-jona u filtratu nakon tretmana oksalnom i limunskom kiselinom i sadržaj Na⁺-jona u filtratima nakon tretmana sa sve tri ispitivane kiseline manji je od sadržaja u Ca-klino. Sadržaj Ca²⁺- i Mg²⁺-jona u filtratu nakon

tretmana sa HCl bio je veći u odnosu na sadržaj ovih jona u Ca-klino, što je potvrdilo da su ovi katjoni prisutni osim u izmenljivim položajima i u strukturi polaznog uzorka. Visok sadržaj Al^{3+} -jona u filtratima nakon tretmana Ca-klino sa HCl i oksalnom kiselinom potvrdio je da je pored jonske izmene došlo i do delimične dealuminacije. Nizak sadržaj Al^{3+} -jona u filtratu nakon tretmana Ca-klino limunskom kiselinom ukazuje da je prilikom tretmana trobaznom kiselinom dominantan proces jonske izmene neorganskih katjona sa hidronijum jonom u odnosu na delimičnu dealuminaciju.

Christidis i saradnici [139] su utvrdili da tretman sa KOH nije značajno uticao na strukturu zeolita, ali je došlo do umerenog povećanja mezoporoznosti i mikroporoznosti, kao i površine i zapremine mikropora. Imajući u vidu da zbog delimičnog razlaganja i/ili sinterovanja kristala zeolita zagrevanje smanjuje mikroporoznost i specifičnu površinu zeolita, neophodno je voditi računa i o temperaturi procesa. Zaključeno je da tokom procesa alkalne aktivacije zeolita dolazi do: (a) delimične zamene izmenljivih katjona sa K^+ -jonom iz KOH, (b) rastvaranja amorfno i slabo kristalisanog materijala u prirodnom zeolitu i (c) sporog slojevitog rastvaranja strukture zeolita.

Chamnankid i saradnici [144] su tretirali zeolit rastvorom NaOH različitih koncentracija i utvrdili da se kristalinitet zeolita smanjuje sa povećanjem koncentracije NaOH. Tretman zeolita alkalnim rastvorom izazvao je raskidanje i/ili delimičnu hidrolizu Si-O-Al u strukturi zeolita i formiranje Si-OH i Al-OH veza. Deformacija mikroporozne strukture tokom tretmana sa 0,25M rastvorom NaOH dovela je do primetnog smanjenja površine mikropora. Rezultati su pokazali da su se specifična površina i ukupna zapremina pora zeolita tretiranog 0,05M NaOH postepeno smanjile u odnosu na polazni zeolit, dok zbog potpunog narušavanja kristalne strukture, nakon tretmana sa 0,25 M rastvorom NaOH, specifična površina i ukupna zapremina pora su značajno smanjeni i veličina pora je povećana. Zanimljivo je da su prilikom tretmana sa 0,25 M NaOH formirani novi jaki kiselinski centri, dok Si/Al odnos nije značajno promenjen zbog realuminacije aluminijumskih vrsta na spoljnoj površini zeolita.

Bektaş i Kara [145] i Ćurković i saradnici [146] su poređenjem karakteristika prirodnog zeolita i zeolita tretiranog sa 2 M rastvorom NaCl, utvrdili da je tretman rastvorom NaCl povećao sorpcioni kapacitet zeolita. Tretmana prirodnog zeolita 2M rastvorom NaCl doveo je do smanjenja odnosa $SiO_2:Al_2O_3$, povećanja specifične površine i smanjenja zapremine mikro pora,

kao i smanjenja sadržaja CaO i K₂O, dok je sadržaj Na₂O znatno povećao. Hemijska analiza tretiranog zeolita je pokazala da je selektivnost zeolita prema izmenljivim katjonima: K⁺ > Ca²⁺ > Na⁺. U odnosu na Na⁺-jone, K⁺- i Ca²⁺-joni bili su jako vezani za klinoptilolit i bila je neophodna duža izloženost visokoj koncentraciji natrijuma da bi se izvršila izmena ovih jona u zeolitu. Utvrđeno je i da deo K⁺- i Ca²⁺-jona nije bio izmenljiv što je objašnjeno da su ovi joni vezani za nečistoće u zeolitu [146].

Do sličnih zaključaka je došla i Çoruh [147]. I u ovom slučaju tretman 2M rastvorom NaCl povećao je sorpcioni kapacitet zeolita, što je takođe objašnjeno povećanjem sadržaja jona natrijuma uz smanjenje koncentracije jona kalcijuma i kalijuma u zeolitu. Izloženost klinoptilolita rastvoru NaCl dovela je do stvaranja uzoraka bogatih natrijumom (Na-zeoliti) koji su poznati kao dobri jonoizmenjivači. Takođe je zapaženo da tokom procesa mlevenja klinoptilolita fina frakcija prašine delimično pokriva površinu klinoptilolita i otvore pora, rezultujući zapušenje pora što dovodi do manjeg kapaciteta jonske izmene i manje brzine izmene jona. Zapušenje pora može uticati na kapacitet izmene jona do 15%. Tretman rastvorom NaCl može da ukloni čestice prašine sa površine kristala zeolita čineći prohodnije kanale u zeolitu čime se olakšava difuzija katjona kroz kanale u zeolitu i povećava sorpcioni kapacitet zeolita. Olakšana difuzija u slučaju tretiranog zeolita je možda glavni razlog za različitu brzinu sorpcije na prirodnom i tretiranom zeolitu.

5.3.1.2. Termička aktivacija

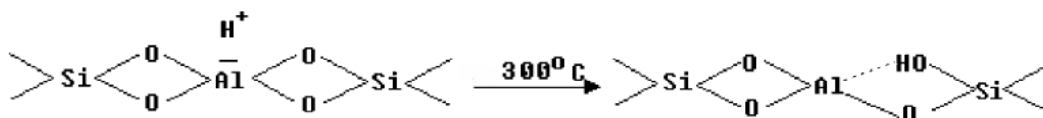
Zeoliti imaju izvanredno dobru termičku stabilnost koja se razlikuje od strukture do strukture zeolita, ali najviše zavisi od odnosa SiO₂/Al₂O₃ i vrste izmenljivog katjona. Termička stabilnost zeolita raste sa porastom odnosa Si/Al, jer je više energije potrebno utrošiti za raskidanje Si-O veze u poređenju sa Al-O vezom, zbog njihove različite dužine ($d(\text{Al-O}) = 1,75 \text{ \AA}$; $d(\text{Si-O}) = 1,62 \text{ \AA}$). Pri zagrevanju zeolita, zeolitska voda napušta kanale u strukturi, odnosno dolazi do dehidratacije zeolita [148]. Niže temperature dehidratacije se očekuju za zeolite sa većim odnosom Si/Al, usled povećanja hidrofobnosti njihove površine. Nakon kompletne dehidratacije koja se izvodi postupkom žarenja, šupljine i kanali u zeolitu se mogu ponovo

ispuniti molekulima vode ili drugim tečnostima i gasovima prečnika manjeg od prečnika šupljina i kanala. Potpuno ili delimično dehidriran zeolit je termički aktiviran i može brzo da rehidrira, odnosno da sorbuje vodu iz atmosfere. U toku procesa termičke aktivacije dolazi do potpunog sterilisanja i uklanjanja organskih komponenti [149, 150].

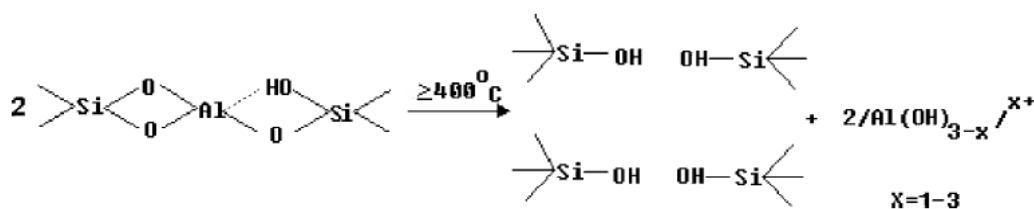
Vasylechko i saradnici [151] su utvrdili da termički tretman utiče na prirodne i kiseliniski aktivirane zeolite na različite načine. Za prirodni zeolit (klinoptiolit) praktično nema strukturne promene do 300 °C, razaranje kristalne strukture zeolita javlja se u temperaturnom opsegu između 350 i 550 °C i tek na 900 °C kristalna struktura je potpuno uništena. Za kiseliniski aktiviran klinoptiolit razaranje kristalne strukture je uočeno već nakon 150 °C. Značajnije strukturne promene su primećene u temperaturnom opsegu između 350 i 450 °C, dok i u ovom slučaju, kristalna struktura je potpuno uništena na 900 °C. U oba slučaja žarenje zeolita je praćeno gubitkom vode.

Tomazović i saradnici [152, 153] su mehanizam termičkog tretmana H- klinoptiolita predstavili sledećim stupnjevima:

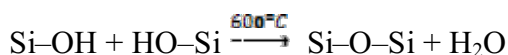
1. Žarenje na 300 °C: delimična transformacija H-klinoptiolita pri kojem dolazi do povećanja broja površinskih OH-grupa



2. Žarenje na temperaturama >400°C (400 - 500°C)



3. Formiranje novih silanolnih veza



Stupanj 1 pokazuje da se žarenjem na ~ 300 °C odigrava delimična transformacija H-klinoptilolita. Imajući u vidu da su aktivni sorpcioni centri zeolita prema jonima metala najčešće površinske OH⁻ grupe, očigledno je da je manje povećanje efikasnosti sorpcije na H-klinoptilolitskim uzorcima termički zagrevanim na 300 °C povezano sa povećanjem broja površinskih OH⁻ grupa. Na 400 °C dolazi do ubrzanja procesa amorfizacije sorbenta (stupanj 2). Povećanje kapaciteta sorpcije H-klinoptilolita žarenog na temperaturi bliskoj 600 °C (stupanj 3) može se pripisati novoformiranim silanolnim vezama (Si–O–Si) na slobodnim tetraedarskim mestima koja su nastali tokom procesa dealuminacije zeolita prema stupnju 2.

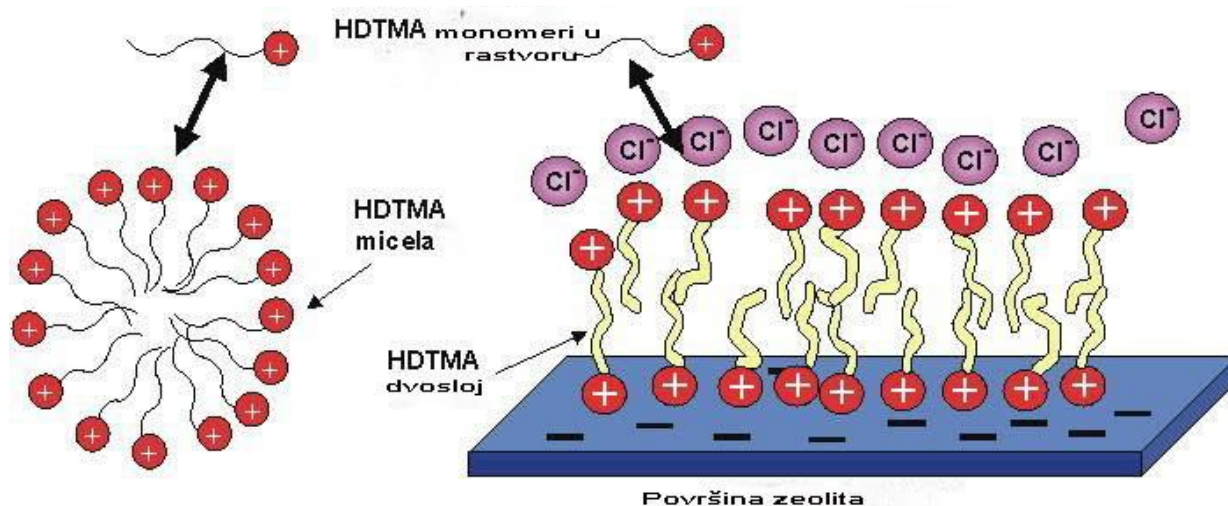
5.3.1.4. Modifikacija površinski aktivnim materijama

Zbog viška negativnog naelektrisanja u strukturi zeolita, prirodni zeoliti obično imaju veoma mali afinitet prema anjonima i pokazuju nizak sorpcioni kapacitet za organske molekule u vodenom rastvoru. Da bi se promenila svojstva površine, jedna od metoda modifikacija koja se široko koristi je modifikacija površinski aktivnim materijama [79, 138]. Izmenljivi katjoni u strukturi zeolita omogućavaju modifikaciju zeolita katjonskim površinski aktivnim materijama [154]. Modifikacijom zeolita površinski aktivnim materijama (PAM), zeoliti se prevlače organskim polarnim molekulima čime se mogu promeniti suštinske osobine zeolita, na primer od hidrofilne površine dobiti hidrofobna. Ovako modifikovani zeoliti (*SMZ - Surface Modified Zeolite*) nemaju sposobnost upijanja vode, ali imaju sposobnost privlačenje anjona (npr. CrO₄²⁻, AsO₄⁻, PO₄⁻), zatim različitih radikala i kompleksnih organskih jedinjenja umesto katjona. Na nivou kristalne rešetke SMZ i dalje imaju svojstvo katjonskog sorbenta, a sposobnost anjonskog sorbenta imaju samo po površini. Kapacitet izmene katjona (*CEC*) kod SMZ, u odnosu na prirodni zeolit je znatno smanjen, a smanjenje je toliko izraženije koliko su čestice zeolita manje. U idealnom slučaju ultra-mikronizirani modifikovani zeolit gotovo da nema CEC.

Za modifikaciju zeolita površinskim aktivnim materijama najčešće se koriste: heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA), tetrametilamonijum (TMA), tetraetilamonijum bromid (TEA), cetiltrimetilamonijum (CTMA), oktadecilmetilbenzilamonijum (ODMBA), *N*-cetilpiridin bromid (CPB), benziltetradecilamonijum (BDTDA), N, N, N, N', N', N' – heksametil-1,9-

nonandiamonijum dibromid (HMNA), etilheksadecildimetil amonijum (EHDDMA) i dr. [138, 79].

Opšti model modifikacije zeolita pomoću PAM je formiranje monosloja ili "hemimicelle" na granici faza čvrsto-tečno pomoću Kulonovih elektrostatičkih privlačnih sila između negativno naelektrisane površine zeolita i pozitivno naelektrisanih PAM pri koncentracijama PAM (C) na ili ispod kritične koncentracije micela (CMC). Ukoliko koncentracija PAM u rastvoru prekorači CMC, počinje formiranje dvojnog sloja ili "admicelle" hidrofobnim vezivanjem (Van der Wals-ove sile) [79, 138], kako je pokazano na slici 15 [155]. Na taj način površina zeolita sadrži pozitivno naelektrisana mesta na kojima se mogu sorbovati anjoni.



Slika 15. Formiranje monosloja i dvosloja na površini zeolita korišćenjem HDTMA [155].

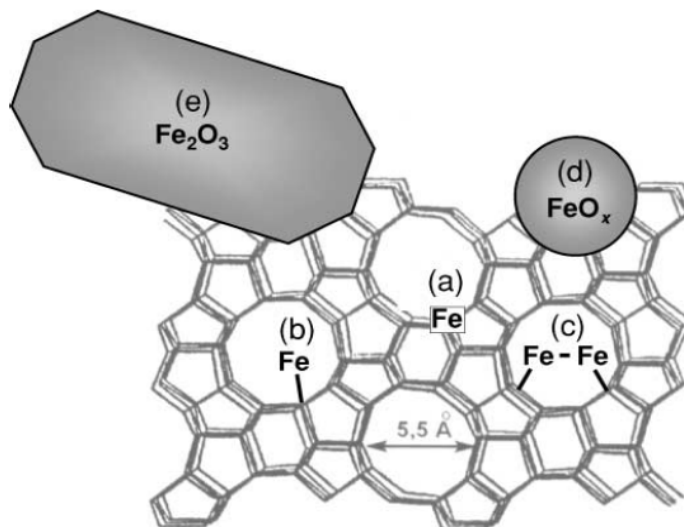
Lin i saradnici [156, 157] su, u cilju uklanjanja Cu^{2+} -jona, površinski modifikovali prirodni zeolit cetilpiridin bromidom (CPB) (uzorak SMZ) i na SMZ imobilizovali huminsku kiselinu (HA-SMZ). XRD analize netretiranog klinoptilolita (NZ), SMZ i HA-SMZ su pokazale da je kristalna struktura NZ ostala nenarušena nakon površinske modifikacije (SMZ) i imobilizacije HA molekula na SMZ (HA-SMZ). Pik na $9,95^\circ$ u slučaju HA-SMZ ima znatno manji relativni intenzitet od pika za SMZ, što ukazuje na imobilizaciju HA. Mikrografije uzoraka NZ, SMZ i HA-SMZ dobijene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) pokazale su da je površina SMZ prekrivena molekulima CPB i da je formiran organski sloj, dok su u slučaju HA-SMZ molekuli HA imobilisani na površini SMZ.

5.3.1.5. Modifikacija oksidima gvožđa

Oksidi ili hidroksidi gvožđa(III) su takođe aktivni sorbenti jona toksičnih metala, tako da se sve češće zeoliti modifikuju upravo jedinjenjima gvožđa(III). Poboljšana svojstva ovako modifikovanih zeolita objašnjavaju se formiranjem novih aktivnih mesta za sorpciju katjona toksičnih metala [158].

Mnogi autori [31, 118, 159-162] su ispitivali u kom obliku je gvožđe(III) prisutno u gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu, kako bi se objasnio mehanizam sorpcije jona toksičnih metala na gvožđe(III)-zeolitu. Međutim, zbog značajnog variranja hemije gvožđa u okruženju liganada koji sadrže kiseonik i zbog istovremenog prisustva različitih tipova Fe vrsta, čija brojnost zavisi od procedure pripreme i tretmana Fe-zeolita, veze između formi gvožđa i zeolita nisu jasno uspostavljene. U većini slučajeva, pojedini joni dvovalentnog i trovalentnog gvožđa, oksihidroksi kompleksi, polimerne oksidne vrste i druge vrste gvožđe-oksida su istovremeno prisutne u zeolitu. Međutim, bitan zaključak izveden proučavanjem mešanih Fe-zeolit sistema je da ovi materijali imaju fizičko-hemijska svojstva koja omogućavaju primenu na raznim poljima istraživanja.

Različiti oblici gvožđa identifikovani su u zeolitu ZSM-5 modifikovanom gvožđem (FeZSM-5) (slika 16): a) izolovani joni ili joni u rešetki (izomorfna supstitucija) ili (b) u katjonskim položajima u kanalima u zeolitu, (c) binuklearni i uopšte, oligonuklearni kompleksi gvožđa u spoljnim položajima u rešetki, (d) nano-čestice oksida gvožđa FeOx veličine ≤ 2 nm, i (e) velike čestice oksida gvožđa (Fe₂O₃) (veličine do 25 nm) koje su raspoređene na površini kristala zeolita [163].



Slika 16. Šematski prikaz različitih Fe vrsta identifikovanih u FeZSM-5 [163].

Doula i sadnici [31] su modifikovali klinoptilolit (Clin) rastvorom gvožđe(III)-nitrata u jako baznim uslovima, na temperaturi od 70 °C u vremenskom periodu od 60 h u cilju dobijanja mešovito sorbenta Fe(III)-Clin. Elementarna analiza Fe(III)-Clin pokazala je da je odnos Si/Al skoro isti kao odnos Si/Al u Clin, a da je ukupan sadržaj Fe 14,1 %. Odnos Fe/Al iznosio je 1,23, što ukazuje da količina Fe uvedenog tokom sinteze premašuje jonoizmenjivački kapacitet polaznog materijala. Na osnovu toga zaključeno je da Fe(III)-Clin sadrži takođe i jednu dodatnu frakciju jona gvožđa koja ne učestvuje u balansiranju naelektrisanja usled izostrukturalne zamene. Specifična površina (151 m²/g) modifikovanog zeolita je znatno veća od površine netretiranog klinoptilolita (31 m²/g). Rendgenska difrakciona analiza (XRD) Fe(III)-Clin je pokazala prisustvo klinoptilolita, smanjene kristaliničnosti, ali nije utvrđeno prisustvo nove faze. FTIR spektar modifikovanog zeolita je takođe pokazao vibracije karakteristične za netretirani zeolit, dok vibracije karakteristične za Fe-oksidi nisu bile primećene [158].

Do sličnih zaključaka došli su i Kragović i saradnici [118]. Pomenuti autori su prilikom modifikacije prirodnog zeolita klinoptilolita dodatkom FeCl₃·6H₂O u jako baznim uslovima utvrdili da, iako je modifikacija prirodnog zeolita sa Fe(III)-jonima izvršena pod jako baznim uslovima, takođe nije došlo do značajne promena sadržaja Si ili Al u Fe(III)-modifikovanom uzoraku. Primećeno je da je sadržaj Na⁺-jona u gvožđe(III)-modifikovanom uzoraku niži nego u prirodnom, dok je sadržaj K⁺-jona povećan zbog procedure modifikacije. Vrednost tačke nultog

naelektrisanja (pH_{ttn}) prirodnog zeolita iznosila je $\text{pH}_{\text{ttn}} = 6,8 \pm 0,1$, dok je tačka nultog naelektrisanja gvožđe(III)-modifikovanog zeolita povećana i iznosila je $\text{pH}_{\text{ttn}} = 7,5 \pm 0,1$.

Sun i saradnici [161] takođe su modifikovali prirodni zeolit primenom FeCl_3 . Modifikacija je izvršena na temperaturi od 70 - 80°C u vremenskom periodu od 2 h. XRD difraktogram prirodnog i modifikovanog zeolita pre i posle sorpcije je pokazao da modifikovani uzorci zadržavaju visoku kristaliničnost. Broj i položaj difrakcionih pikova se nije promenio, što ukazuje da nije došlo do fazne transformacije tokom tretmana. FTIR spektar modifikovanog zeolita je pokazao vibracije karakteristične za prirodni zeolit, dok su XPS i EDX analize prirodnog i modifikovanog zeolita pokazale da je Fe(III) impregniran po površini prirodnog zeolita.

5.3.2. Sorpciona svojstva modifikovanih zeolita

Çoruh [147] je ispitivala uklanjanje Zn^{2+} -jona prirodnim i aktiviranim zeolitima. U tu svrhu korišćeni su uzorci prirodnog klinoptilolita (NC), klinoptilolita tretiranog sa 2 M NaCl na 20 °C tokom 24 h (CC1), klinoptilolita tretiranog sa 2 M NaCl na 70 °C tokom 24 h (CC2) i klinoptilolita tretiranog 0,1 M HCl tokom 5 h. Ispitivanja su izvođena pri pH vrednostima rastvora 4, 6, 7 i 8, i na temperaturama 10, 20, 40, 60, 70 i 90°C.

Rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti pokazali su da je efikasnost uklanjanja Zn^{2+} -jona ispitivanim sorbentima ostala gotovo nepromenjena kada se početna vrednost pH rastvora povećala od 4 do 7. Iznad $\text{pH} = 7$, efikasnost zeolita za uklanjanje Zn^{2+} -jona se povećala i dostigla je najveću vrednost na $\text{pH} = 8$. Na osnovu dobijenih rezultata uticaja pH vrednosti rastvora, zaključeno je da efikasnost uklanjanje jona metala raste sa porastom pH vrednosti rastvora, što se i u ovom slučaju objašnjava “takmičenjem” H^+ -jona sa jonima metala za sorpciona mesta na zeolitu. Rezultati ispitivanja uticaja temperature na sorpciju Zn^{2+} -jona ispitivanim sorbentima pokazali su da sa kapaciteti sorpcije rastu sa porastom temperature.

Dobijeni rezultati ispitivanja pokazali su da redosled efikasnosti zeolita za uklanjanje Zn^{2+} -jona opada u nizu: CC2 > CC1 > CC3 > NC. Poređenjem sorpcionih svojstava prirodnog i

aktiviranih zeolita utvrđeno je da je aktivacijom postignuto efikasnije uklanjanje Zn^{2+} -jona. Najefikasnije uklanjanje postignuto je aktivacijom sa NaCl, što je objašnjeno povećanom koncentracijom Na^{+} -jona, a samim tim i većom jonskom izmenom.

Vasylechko i saradnici [151] ispitivali su sorpciju Cd^{2+} -jona na prirodnom zeolitu i zeolitu aktiviranim različitim kiselinama (1 M HCl, 1 M HNO_3 i 0,5 M H_2SO_4) na temperaturi $20^{\circ}C$, pri vrednosti $pH = 5,6$ tokom 24 h. Nakon 24 h od aktivacije zeolita, određen je i sadržaj aluminijum(III) u rastvorima. Dobijeni rezultati pokazali su značajno povećanje sorpcionog kapaciteta H-klioptilolita prema Cd^{2+} -jonu u poređenju sa prirodnim klioptilolitom, što su autori objasnili činjenicom da najviše izmenljivih pozicija zauzimaju H^{+} -joni, koji su male veličine, čime se pristup jona kadmijuma aktivnim sorpcionim centarima znatno pojednostavljuje, a time sorpcija Cd^{2+} -jona povećava. Najveći sorpcioni kapacitet postignut je tretmanom sa 1 M HCl što su pomenuti autori objasnili rastvorljivošću Al^{3+} -jona. Naime, dobijeni rezultati ispitivanja sadržaja Al^{3+} -jona su pokazali da je posle tretmana zeolita kiselinama došlo do delimične eliminacije Al^{3+} -jona iz strukture zeolita i da je čak neznan gubitak Al^{3+} -jona doveo do smanjenja sorpcionog kapaciteta klioptilolita prema Cd^{2+} -jonu. Količina rastvorenog aluminijuma zavisila je od prirode kiseline i bila je najveća u slučaju primene H_2SO_4 , zatim HNO_3 i najmanja u slučaju primene HCl, čime su navedeni autori objasnili najveći sorpcioni kapacitet zeolita aktiviranog sa 1 M HCl prema Cd^{2+} -jonu.

Motsi i saradnici [92] su ispitivali uticaj termičke aktivacije prirodnog zeolita na efikasnost sorpcije Fe^{3+} -, Cu^{3+} -, Mn^{3+} - i Zn^{3+} -jona. Termička obrada bila je izvršena na dva načina: žarenjem uzoraka tokom 30 minuta na 200 , 400 i $800^{\circ}C$ i izlaganjem prirodnog zeolita mikrotalasnoj energiji od $2,45$ GHz na 950 W tokom 15 i 30 min. Termički aktivirani uzorci zeolita su zatim uravnotežavani sa jednokomponentnim sintetskim rastvorima Fe^{3+} -, Cu^{3+} -, Mn^{3+} - i Zn^{3+} -jona koncentracija 400 , 20 , 20 i 120 mg/dm³ redom, $pH = 3,5$ tokom 6 h.

Dobijeni rezultati pokazali su da je u slučaju zeolita izloženog mikrotalasnom zračenju, brzina sorpcije u početku rasla, a zatim počela da se smanjuje nakon 30 minuta. Sorpcija na zeolitu aktiviranom žarenjem, u odnosu na netretirani zeolit, bila je brža i u slučaju primenjenih temperatura od 200 i $400^{\circ}C$ efikasnija, dok je žarenje na visokim temperaturama ($800^{\circ}C$) dovelo do smanjenja efikasnosti sorpcije. Povećanje brzine sorpcije i sorpcionog kapaciteta, kao rezultata termičkog tretmana, autori su objasnili uklanjanjem vode iz kanala prirodnog zeolita.

Na taj način kanali su postali prazni, čime je omogućena brža i veća sorpcija ispitivanih jona i tako poboljšana sorpcioni kapacitet zeolita. Kod uzoraka zeolita koji su bili izloženi ekstremnim termalnim uslovima (800°C), uklanjanje vode prouzrokovalo je promene na površine uzoraka, došlo je do smanjenja poroznosti što je prouzrokovalo smanjenje sorpcionog kapaciteta zeolita.

Ali i saradnici [164] su ispitivali sorpciju Pb^{2+} -jona na netretiranom i površinski modifikovanom sintetskom zeolitu ZSM-5. Modifikacije zeolita izvršene su: tetrapropilamonijum-bromidom (TPABr), n-propil-aminom (n-PA), tetrabutylamonijum-bromidom (TBABr) i cetiltrimetilamonijum-bromidom (CTAB). Dobijeni rezultati su pokazali da sorpcioni kapacitet ispitivanih sorbenata prema Pb^{2+} -jonu opada u nizu: TPABr-SMZ > TBABr-SMZ > CTAB-SMZ > Na-ZSM-5 > n-PA-SMZ, što su autori objasnili veličinom kanala u ZSM-5 i veličinom molekula modifikatora.

Najveći sorpcioni kapacitet TPABr-SMZ može biti povezan sa lakšim uvođenjem TBABr unutar kanala u strukturi zeolita i kompleksiranjem sa jonima olova. Nižu sorpciju Pb^{2+} -jona TBABr i CTAB modifikovanim zeolitom u odnosu na sorpciju na TPABr-SMZ autori su objasnili činjenicom da su TBABr i CTAB molekuli nešto veći od otvora kanala u klinoptilolitu i na taj način blokiraju otvore i ometaju sorpciju drugih katjona (molekula amine i jona metala). Bhattachariia i saradnici [165] su utvrdili da TBABr i CTAB smanjuju difuziju Pb^{2+} -jona u zeolitu što su takođe objasnili blokiranjem kanala. Sa druge strane molekul n-PA ima manje dimenzije od dimenzija kanala u ZSM-5 i kada se uvede u kanale da izbalansira negativano naelektrisanje, može se desiti da dva molekula n-PA ne mogu da izbalansiraju dva naelektrisanja rešetke koja se nalaze blizu jedno drugom tako da samo jedan deo katjona može biti izmenjen sa n-PA. Veličina molekula n-PA može biti odgovorna za sporu difuziju u unutrašnjim kanalima zeolita.

Lin i saradnici [156] su ispitivali sorpciju Cu^{2+} -jona na površinski aktiviranom prirodnom zeolitu (SZM) i na SZM sa imobilizovanom huminskom kiselinom (HA-SMZ). Površinska modifikacija zeolita je izvršena cetilpiridinium-bromidom (CPB) pri početnoj pH vrednosti 6 tokom 24 h. Dobijeni rezultati su pokazali da je HA-SMZ imao veću efikasnost sorpcije za Cu^{2+} -jon u odnosu na SMZ. Molekuli CPB i HA su preveliki da uđu u unutrašnje kanale zeolita i njihovo koncentrisanje na prirodnom zeolitu je ograničeno samo na spoljnim katjonskim izmenljivim mestima, što ukazuje da je i izmena Cu^{2+} -jona sa izmenjivim katjonima iz strukture

zeolita važan mehanizam koji utiče na sorpciju Cu^{2+} -jona na SMZ i HA-SMZ. Ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora pokazalo je da sorpcija Cu^{2+} -jona na HA-SMZ veoma zavisi od pH rastvora i da efikasnost sorpcije raste sa povećanjem početne pH rastvora od 3 do 7. Nizak kapacitet sorpcije Cu^{2+} -jona u jako kiselom rastvoru i u ovom slučaju je objašnjen “takmičenjem” H^+ -jona sa jonima metala za sorpciona mesta na zeolitu. Osim toga, sa povećanjem pH vrednost rastvora, više karboksilnih i fenolnih grupa u HA-SMZ jonizuje i to povećava negativno naelektrisanje na površini sorbenta, čime se olakšava sorpcija Cu^{2+} -jona na sorbentu elektrostatičkim interakcijama i površinskim kompleksiranjem. Količina hidroksida metala raste sa porastom pH rastvora, što takođe pojačava sorpciju Cu^{2+} -jona mehanizmom precipitacije [166, 167].

Dobijeni rezultati kinetike sorpcije, analizirani primenom kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i modela unutar-čestične difuzije, pokazali su da se proces sorpcije Cu^{2+} -jona na HA-SMZ dobro može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Ispitano je i slaganje dobijenih eksperimentalnih podataka sa tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i DR modelom i utvrđeno najbolje slaganje sa Langmuir-ovim modelom. Dobijene vrednosti energije sorpcije E ukazuju da se sorpcija Cu^{2+} -jona na HA-SMZ odvija hemijskom sorpcijom. Termodinamički parametri (promena Gibbs-ove slobodne energija, promena entalpija i promena entropije) su pokazali da je sorpcija Cu^{2+} -jona na HA-SMZ spontan i endoterman proces. Vrednosti promene Gibbs-ove slobodne energije sugerišu da se sorpcija Cu^{2+} -jona na HA-SMZ odvija procesom jonske izmene. Na osnovu vrednosti E i ΔG^\ominus , autori su zaključili da sorpcija Cu^{2+} -jona na HA-SMZ uključuje i proces izmene jona i proces hemijske sorpcije i da su preovlađujući mehanizmi sorpcije Cu^{2+} -jona na HA-SMZ: (i) površinsko kompleksiranje sa karboksilnim i fenolnim grupama imobilisanih HA molekula i (ii) izmene jona sa izmenljivim katjonima u unutrašnjim kanalima zeolita.

Ramos i saradnici [154] ispitivali su sorpciju Cr(VI) na prirodnom zeolitu i zeolitu modifikovanom sa HDTMA, pri vrednosti pH = 6. Znatno bolju sorpciju Cr(VI) na modifikovanom zeolitu (oko 22 puta) u odnosu na prirodni zeolit, autori su objasnili činjenicom da su u prirodnom zeolitu izmenljiva mesta uglavnom katjonske prirode čime je omogućena izmena katjona, dok je Cr(VI) u vodenom rastvoru prisutan kao anjon HCrO_4^- odnosno CrO_4^{2-} , pa je usled toga sorpcija Cr(VI) na prirodnom zeolitu bila neznatna. Ispitivanje uticaja pH

vrednosti rastvora pokazala su da kapacitet sorpcije modifikovanog zeolita veoma zavisi od primenjene pH vrednosti rastvora i sa porastom pH vrednosti opada, što su autori objasnili različitim vrstama Cr(VI) prisutnim u rastvorima pri različitim pH vrednostima.

Doula i Dimirkou su na prirodnom zeolitu klinoptilolitu (Clin) i na zeolitu modifikovanim gvožđe-oksidom (Clin-Fe) ispitivali sorpciju jona bakra [158] i sorpciju jona mangana i cinka [31] iz jednokomponentnih rastvora, kao i sorpciju pomenutih jona iz njihovog višekomponentnog rastvora [120]. Svi eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi (25°C), a vreme uravnotežavanja iznosilo 48 h. Pri sorpciji iz jednokomponentnih rastvora, početne pH vrednosti iznosile su 3,0; 5,8 i 10,1 u slučaju sorpcije Cu²⁺-jona, dok u slučaju Mn²⁺- i Zn²⁺-jona početne pH vrednosti nisu podešavane i iznosile su od 4 do 7 u slučaju Mn²⁺-jona i 4,3 do 5,5 u slučaju Zn²⁺-jona. Pri sorpciji iz višekomponentnih rastvora, početne pH vrednosti takođe nisu podešavane i bile su u intervalu od 3,4 do 5,2. Nakon uravnotežavanja, merene su konačne pH vrednosti. Dobijeni eksperimentalni rezultati maksimalnih sorpcionih kapaciteta sistematizovani su u tabeli 5.

Tabela 5. Uporedni prikaz sorpcije ispitivanih jona metala iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora na Clin i Clin-Fe.

	$q_e(\text{Cu}^{2+})$ (mmol/g)		$q_e(\text{Mn}^{2+})$ (mmol/g)		$q_e(\text{Zn}^{2+})$ (mmol/g)	
	Jedno-komponentni	Više-komponentni	Jedno-komponentni	Više-komponentni	Jedno-komponentni	Više-komponentni
Clin	0,209	0,162	0,140	0,007	1,09	0,150
Clin-Fe	0,590	0,502	0,493	0,022	1,45	0,205

Na osnovu dobijenih rezultata sistematizovanih u tabeli 5, utvrđeno je da je sorpcioni kapacitet Clin-Fe u svim slučajevima veći u odnosu na sorpcioni kapacitet Clin. Poboľjšane sorpcione karakteristike modifikovanog zeolita u odnosu na netretirani zeolit, autori [31, 118] objašnjavaju činjenicom da nakon modifikacije Fe(III)-joni mogu da budu u kanalima zeolita ili da formiraju okso-ili hidrokso komplekse na površini zeolita. Tako, u gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu, aktivna mesta se uglavnom nalaze u kanalima u strukturi, ali i na

spoljašnjoj površini kristalita. Metalna mesta verovatno se sastoje od izolovanih katjona i/ili metalnih kompleksa kao $(\text{Fe-O-Fe})^{4+}$ oxo-katjona ili $(\text{FeO})^+$ katjona. Dodatno, aktivna mesta mogu takođe biti binuklearni klasteri $[\text{HO-Fe-Fe-O-OH}]^{2+}$ locirani u pomenutim jono-izmenjivačkim mestima u zeolitu. Aktivna mesta imaju veliku specifičnu površinu, pa su na taj način stvorena nova sorpciona mesta za sorpciju Cu^{2+} , Zn^{2+} i Mn^{2+} -jona.

Takođe, na osnovu tabele 5 utvrđeno je da je selektivnost ispitivanih sorbenata prema jonima bakra, cinka i mangana različita u zavisnosti da li je sorpcija vršena iz jednokomponentnih ili višekomponentnih rastvora. U slučaju jednokomponentnih rastvora selektivnost oba sorbenta opadala je u nizu $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn}$, dok je u slučaju višekomponentnih rastvora selektivnost opadala u nizu $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$. Najveće sličnosti u sorpcionim kapacitetima ispitivanih sorbenata pri sorpciji iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora primećene su kod sorpcije jona bakra. U prisustvu jona bakra i mangana, joni cinka su znatno manje sorbovani nego kada se sorpcija jona cinka vršila iz jednokomponentnih sistema, što je objašnjeno [120] konkurencijom jona metala za sorpciona mesta u strukturi oba ispitivana sorbenta. U slučaju sorpcije jona mangana, na oba sorbenta, efekat konkurencije jona je još više bio izražen, tako da je najveća razlika u sorpciji iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora primećena u sorpciji jona mangana. Takođe, za specifičnu sorpciju metala M^{2+} , ravnotežna konstanta (pK) reakcije $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH}^+ + \text{H}^+$ određuje ponašanje različitih metala tokom sorpcije i to tako da se specifična sorpcija povećava sa smanjenjem pK vrednosti. Imajući u vidu da je $\text{pK}(\text{Cu}) = 7,7$, $\text{pK}(\text{Zn}) = 9,0$ i $\text{pK}(\text{Mn}) = 10,6$, za očekivanje je bilo da će specifična sorpcija jona bakra i cinka biti veća nego u slučaju jona mangana.

Prilikom ispitivanja sorpcije jona bakra iz jednokomponentnih rastvora [158], ispitivan je i uticaj pH vrednosti na kapacitet sorpcije. U tu svrhu ispitivana je sorpcija jona bakra na 3 različite početne pH vrednosti (3,0, 5,8 i 10,1). Tokom ispitivanja utvrđene su značajne promene u konačnim pH vrednostima rastvora (pH_f), u odnosu na početne pH rastvora (pH_0). Povećanje pH vrednosti rastvora nakon perioda uravnotežavanja bilo je primećeno i za Clin i za Clin-Fe kada su vrednosti pH_0 bile u kiseloj i u blisko neutralnoj sredini. Za Clin-Fe su promene pH vrednosti bila značajnije. Povećanje pH vrednosti rastvora odgovara sorpciji H^+ -jona od strane sorbenata, dok smanjenje pH rastvora odgovara oslobađanju H^+ -jona. Uzimajući u obzir da je veća količina H^+ -jona sorbovana na Clin-Fe, zaključeno je da je površina modifikovanog zeolita

više negativno naelektrisana od površine nemodifikovanog zeolita. Više negativno naelektrisanje površine Clin-Fe je još jedan razlog za viši sorpcioni kapaciteta Clin-Fe u odnosu na Clin.

Kragović i saradnici [118] su ispitivali sorpciju Pb^{2+} -jona na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitom. Ispitivali su uticaj mase adsorbenta na količinu sorbovanih jona, pri pH vrednosti 4,2 i konstantnoj početnoj koncentraciji i određivali sorpcione izoterme. U cilju utvrđivanja mehanizam sorpcije, ispitali su i izmenu jona. Pokazano je da sorpcija olova na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu raste sa porastom mase sorbenata, kao što je i očekivano. Takođe je utvrđena direktna korelacija između količine sorbovanog Pb^{2+} -jona na oba ispitivana sorbenta i količine oslobođenih jona kalcijuma, magnezijuma i natrijuma. Poredeći količine Pb^{2+} -jona sorbovane prirodnim zeolitom sa količinama otpuštenih katjona, zaključeno je da su količina oslobođenih katjona skoro jednake količini sorbovanog Pb^{2+} -jona, što sugerise da je dominantan mehanizam sorpcije jonska izmena. U slučaju gvožđe(III)-modifikovanog zeolita, količina sorbovanog Pb^{2+} -jona je nešto veća od količine oslobođenih katjona, što sugerise da izmena jona može uključiti i sorpciju H^+ -jona. Pri određivanju sorpcionih izoterma, početna pH vrednost nije podešavana, tako da se kretala u granicama od $4,4 \pm 0,1$ za najniže početne koncentracije Pb^{2+} -jona do $2,9 \pm 0,1$ za najveće početne koncentracije Pb^{2+} -jona. Veće konačne pH vrednosti od početnih i veće količine katjona oslobođenih iz oba zeolita nego sorbovana količina Pb^{2+} -jona potvrdili su da izmena jona uključuje i sorpciju H^+ -jona iz rastvora na oba sorbenta.

Ista grupa autora [168] ispitivala je uticaj temperature na brzinu i količinu Pb^{2+} -jona sorbovanih na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu. Ispitivanje kinetike sorpcije je pokazalo da je modifikovani zeolit brži i efikasniji sorbent olova u odnosu na prirodni zeolit. Dobijeni rezultati ispitivanja kinetike sorpcije najbolje su opisani jednačinom pseudo-drugog reda. Rezultati određivanja termodinamičkih parametra su pokazali da je za niske početne koncentracije Pb^{2+} -jona sorpcija na oba sorbenta spontan proces. Sa porastom koncentracije, proces sorpcije više nije spontan. Za gvožđe(III)-modifikovani zeolit, vrednost ΔG^\ominus je bila niža nego za prirodni zeolit, a više negativana u širem opsegu koncentracija, što, po ovim autrima, ukazuje na veći broj aktivnih mesta dostupnih za spontanu sorpciju Pb^{2+} -jona. Takođe, vrednost ΔG^\ominus koja postaje negativna sa povišenjem temperature, sugerise da porast temperature dovodi do intenziviranja sorpcije. Pozitivne vrednosti promene entalpije (ΔH^\ominus) su ukazale da je sorpcija

Pb^{2+} -jona na oba sorbenta endoteran proces. Pozitivne vrednosti entropije ΔS^\ominus ukazuju na spontan proces sorpcije jona olova na oba sorbenta.

Na osnovu sveobuhvatnih dobijenih rezultata, pomenuti autori su zaključili da je mehanizam sorpcije Pb^{2+} -jona na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu kompleksan i uključuje jonsku izmenu, mehanizam unutrašnjeg kompleksiranja i taloženja olova na površini zeolita [118, 168].

Feng i saradnici [119] su u cilju uklanjanja Pb^{2+} -, Cu^{2+} - i Cd^{2+} -jona klinoptilolit modifikovali magnetitom i $Fe(OH)_3$. Pri vrednosti $pH \sim 6,8$, početnim koncentracijama ispitivanih katjona od po 100 mg/dm^3 i vremena uravnotežavanja od 1 h, sorpcija Pb^{2+} -, Cu^{2+} - i Cd^{2+} -jona na netretiranom klinoptilolitu iznosila je 58; 14; i 11 mg/g, redom. Pokazano je i u ovom slučaju da se efikasnost sorpcije jona toksičnih metala povećava sa povećanjem pH rastvora. Na višim pH vrednostima povećanju količine sorbovanih jona doprinosi i formiranje hidroksida metala na površini klinoptilolita.

Osim sorpcije katjona toksičnih metala, gvožđe(III)-zeolit je korišćen i za ispitivanje uklanjanja pojedinih anjona iz vode.

Sun i saradnici [161] su ispitivali uklanjanje fluoridnih jona iz pijaće vode na zeolitu modifikovanim rastvorom $FeCl_3$ koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Ispitivanje brzine uklanjanja fluoridnih jona iz vode za piće pri $pH = 6,7 \pm 0,3$ pokazalo je da je do uravnotežavanja dolazilo nakon 2 sata. Ispitivanje uticaja pH vrednosti na kapacitet sorpcije je pokazalo da se kapacitet povećava do ~ 7 , a zatim se smanjuje, što je objašnjeno konkurencijom između hidroksilnih jona i fluoridnih jona za aktivna mesta gvožđe(III)-zeolita. Generalno, kapaciteti sorpcije pri svim ispitivanim pH vrednostima su bili mali, ne veći od 1 mg/g , ali veći od kapaciteta prirodnog zeolita, što su pokazali i Gómez-Hortigüela i saradnici [169].

Stanić i saradnici [170] su ispitivali sorpciju $As(V)$ jona na prirodnom i na zeolitu modifikovanim vodenim rastvorom gvožđe(III)-hlorida. Ispitivanja su izvođena na sobnoj temperaturi tokom 24 h. Autori su dokazali da modifikovani zeolit sorbuje znatno veće količine $As(V)$ jona u odnosu na prirodni zeolit. Do sličnih zaključaka su došli i Sung Jeon i saradnici [171] koji su takođe ispitivali sorpciju $As(V)$ jona na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu. I u ovom slučaju modifikacija prirodnog zeolita izvršena je vodenim rastvorom

gvožđe(III)-hlorida. Maksimalna sorbovana količina As(V) jon na gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu iznosila je 0,68 mg/g, što je veoma mali kapacitet. Grupe autora [150, 160, 172] su takođe ispitivale uklanjanje arsena na prirodnom zeolitu i zeolitu modifikovanim gvožđem. Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja pokazano je da je za uklanjanja arsena gvožđe(III)-modifikovan zeolit efikasniji od prirodnog zeolita [159, 160, 172].

EKSPERIMENTALNI DEO

6. EKPERIMENTALNA PROCEDURA

6.1. PRIPREMA MODIFIKOVANOG ZEOLITA

Kao polazna sirovina u eksperimentalnom radu korišćen je zeolit klinoptilolit (u daljem tekstu NZ) iz ležišta Slanci, Srbija.

Zeolit modifikovan gvožđe(III)-oksidima (u daljem tekstu ZFe) je sintetizovan prema metodi za dobijanje čistog goetita, minerala gvožđe(III)-oksida, koju su opisali Schwertmann and Cornell 1991. godine [173]. Jedina razlika između metode za dobijanje čistog goetita i postupka pripreme ZFe je prisustvo zeolita. U smešu 20,0 g zeolita i 100 cm³ sveže pripremljenog rastvora 1M FeCl₃, brzo i uz mešanje je dodato 180 cm³ 5M rastvora KOH. Dobijena suspenzija je razblažena do zapremine od 2 dm³ i ostavljena u zatvorenoj polietilenskoj boci na 70 °C tokom 60 h. Nakon tog perioda dobijeni crveno-braon talog je centrifugiran, ispiran sve do negativne reakcije na Cl⁻ jone i osušen do konstantne mase u sušnici na 105 °C.

Tokom sinteze ZFe, za pripremu rastvora i razblaživanje suspenzije, korišćena je dejonizovana voda.

6.2. KARAKTERIZACIJA PRIRODNOG I MODIFIKOVANOG ZEOLITA

6.2.1. MORFOLOGIJA ČESTICA

Oblik i veličina čestica prahova NZ i ZFe ispitani su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), na uređaju JEOL JSM 5800 i primenom transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) na uređaju JEOL T-100. Uzorci za SEM analizu su napareni legurom Au-Pd, da bi se obezbedila provodljivost, dok su uzorci za TEM analizu pripremljeni tako što su prahovi zeolita dispergovani u etanolu pod dejstvom ultrazvuka tako da se dobije veoma razblažena suspenzija. Kap dobijene suspenzije je naneta na mrežicu od zlata sa tankom ugljeničnom prevlakom.

6.2.2. HEMIJSKA ANALIZA UZORAKA ZEOLITA

Hemijski sastav uzoraka NZ i ZFe određen je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer 730. Uzorci su prethodno podvrgnuti alkalnom topljenju korišćenjem smeše Na_2CO_3 , K_2CO_3 i boraksa, kao i uparavanju sa fluorovodoničnom kiselinom.

6.2.3. ODREĐIVANJE KAPACITETA IZMENE KATJONA

Kapacitet izmene katjona uzoraka NZ i ZFe određen je standardnom amonijum-acetatnom metodom. Količina izmenljivih katjona (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i Fe^{3+}) određena je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer 730, iz rastvora koji su dobijeni posle tretmana uzoraka ispitivanih sorbenata 1M rastvorom amonijum-acetata.

6.2.4. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD)

Fazni sastav uzoraka NZ i ZFe određen je na konvencionalnom difraktometru za prah ITAL STRUCTURES APD 2000 sa Bragg-Brentano geometrijom i $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenjem i Ni filterom. Snimanje je izvršeno u opsegu 2Θ 10 – 50° sa korakom 0,02° i vremenskim zadržavanjem na svakom koraku od 1 s. Korišćen je ulazni slit od ½ mm i izlazni slit od 0,1 mm.

6.2.5. INFRACRVENA ANALIZA (FTIR)

Infracrvena spektroskopska analiza uzoraka NZ i ZFe urađena je na MB Bomem 100 Hartmann and BRAUN spektrometru u oblasti talasnih brojeva 4000 – 400 cm^{-1} . Uzorci su pripremljeni KBr metodom, pri odnosu (uzorak : KBr) = (1:100).

6.2.6. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA I TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (DTA I TGA)

Diferencijalno-termijska i termogravimetrijska analiza uzoraka NZ i ZFe urađena je na uređaju SDT Q-600 TGA/DSC (TA Instruments), pri protoku vazduha od $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ i brzini zagrevanja od $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

6.2.7. ODREĐIVANJE TEKSTURALNIH KARAKTERISTIKA

Teksturalne karakteristike uzoraka NZ i ZFe su određene adsorpcijom/desorpcijom gasovitog azota na temperaturi tečnog azota ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$), na uređaju Micrometrics ASAP 2020. Uzorci su degazirani u vakuumu, na temperaturi od $150 \text{ }^\circ\text{C}$ u toku 10 časova. Specifična površina uzoraka je izračunata na osnovu B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) jednačine (S_{BET}). Ukupna zapremina pora određena je iz desorpcione izoterme pri $p/p_0 = 0,998$, a zapremina mezopora na osnovu desorpcione izoterme po metodi BJH (Barrett, Joyner, Halenda) [174]. Zapremina mikropora određena je primenom metode t-plot korišćenjem Harkins-Jura krive [175].

6.2.8. SPECIFIČNA POVRŠINA ODREĐENA INVERZONOM GASNOM HROMATOGRAFIJOM U USLOVIMA KONAČNE PREKRIVENOSTI

Inverznom gasnom hromatografijom (IGC) u uslovima konačne prekrivenosti (pri velikim količinama adsorbata) određene su adsorpcione izoterme za *n*-heksan ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$), benzen (C_6H_6), hloroform (CHCl_3) i tetrahidrofuran (THF) na različitim temperaturama. Korišćen je gasni hromatograf Perkin Elmer 8700 sa plameno-jonizacionim detektorom (FID). Uzorci NZ (1,68 g) i ZFe (1,02 g) korišćeni su kao pakovanje hromatografskih kolona (dužine 50, odnosno 30 cm i unutrašnjeg prečnika 2,2 mm) od nerđajućeg čelika sa pasiviziranom unutrašnjom površinom. Kolona je kondicionirana primenom konstantne struje N_2 velike čistoće, u toku 24 h, na temperaturi od $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Interakcija uzorka sa organskim molekulima ispitivana je pri temperaturi od $240 \text{ }^\circ\text{C}$, pri protoku N_2 od $3 \text{ cm}^3/\text{min}$ u slučaju NZ i $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ u slučaju uzorka ZFe i temperaturama injektora $290 \text{ }^\circ\text{C}$ i detektora $320 \text{ }^\circ\text{C}$. Injektirane su količine adsorbata od

0,5-10 μl . U toku merenja, protok N_2 je održavan konstantnim, merena je sobna temperatura, barometarski pritisak i pritisak na ulazu u kolonu. Svaki adsorbat je injektiran nekoliko puta pod istim eksperimentalnim uslovima dok se ne postigne isto retenciono vreme u tri uzastopna injektiranja. Mrtvo vreme hromatografa (retenciono vreme za komponentu koja ne interaguje sa čvrstom fazom) određeno je merenjem retencionog vremena CH_4 .

Za proračun kapaciteta monosloja, α_m , i specifične površine uzoraka korišćenjem IGC podataka, korišćen je poseban program napisan u Mathcad 2000 (MathSoft, Inc.).

6.2.9. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH SVOJSTAVA PRIRODNOG I MODIFIKOVANOG ZEOLITA

6.2.9.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja uzoraka NZ i ZFe određena je metodom uravnotežavanja [176]. Postupak se sastoji u uravnotežavanju određene zapremine rastvora indiferentnog elektrolita određene jonske jačine i pH vrednosti i određene količine praha ispitivanog uzorka. Kao rastvor elektrolita korišćen je rastvor KNO_3 različitih koncentracija: 0,1 mol/dm^3 , 0,01 mol/dm^3 i 0,001 mol/dm^3 .

Postupak određivanja tačke nultog naelektrisanja je u svim slučajevima bio isti: seriji uzoraka sa po 25 cm^3 rastvora elektrolita određene koncentracije podešene su početne pH vrednosti (pH_i) dodavanjem 0,1 mol/dm^3 HNO_3 ili KOH . Ove vrednosti su bile približno u opsegu pH od 3,5 do 10. Zatim je svakom uzorku dodato 0,05 g NZ, odnosno ZFe. Uravnotežavanje je vršeno 24 h na 25 $^\circ\text{C}$ uz konstantno mućkanje u termostatu sa šejkerom. Suspenzije su po uspostavljanju ravnoteže procedene kroz filter papir (plava traka) i izmerena je pH vrednost filtrata (pH_f) [177-179]. Tačka nultog naelektrisanja je određena kao vrednost platoa na zavisnosti pH_f od pH_i .

6.2.9.2. Određivanje tačke nultog naelektrisanja u rastvorima ispitivanih katjona

Za određivanje tačke nultog naelektrisanja u rastvorima olova, kadmijuma i cinka korišćeni su rastvori $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, različitih koncentracija: $0,01 \text{ mol/dm}^3$ i $0,001 \text{ mol/dm}^3$. Seriji uzoraka sa po 25 cm^3 datog rastvora podešene su početne pH vrednosti dodavanjem $0,1 \text{ M HNO}_3$ ili KOH . Ove vrednosti su bile približno u opsegu pH od 3,5 do 8,0. Više pH vrednosti nisu primenjivane da bi se izbegla hidroliza jona i taloženje hidroksida ispitivanih metala. Svakom uzorku je zatim dodato $0,05 \text{ g NZ}$, odnosno ZFe . Uravnotežavanje je vršeno 24 h na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ uz konstantno mućkanje u termostatu sa šejkerom. Po uspostavljanju ravnoteže suspenzije su procedene kroz filter papir (plava traka) i izmerena je pH vrednost filtrata (pH_f). Tačka nultog naelektrisanja je određena kao vrednost platoa na zavisnosti pH_f od pH_i .

6.3. SORPCIJA JONA OLOVA, KADMIJUMA I CINKA IZ RASTVORA U DEJONIZOVANOJ VODI

6.3.1. SORPCIJA JONA OLOVA, KADMIJUMA I CINKA IZ JEDNOKOMPONENTNIH I TROKOMPONENTNIH RASTVORA

Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka na NZ i ZFe ispitivana je iz jednokomponentnih i trokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi u zavisnosti od koncentracije jona u rastvorima. U cilju praćenja procesa jonske izmene, po završetku sorpcije određivana je i koncentracija K^+ -, Na^+ -, Ca^{2+} - i Mg^{2+} -jona u rastvorima. Da bi se ispitala stabilnost sloja gvožđe(III)-oksidohidroksida u uzorku ZFe , praćena je i koncentracija Fe^{3+} -jona u rastvoru po završetku sorpcije.

Za ispitivanje sorpcije Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona pripremljeni su jednokomponentni rastvori koncentracija $20 - 600 \text{ mg/dm}^3$, a za ispitivanje sorpcije Pb^{2+} -jona opseg koncentracija je bio $40 - 800 \text{ mg/dm}^3$. Rastvori su pripremljeni korišćenjem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Za svaki ispitivani katjon odmereno je po 25 cm^3 rastvora određene početne koncentracije i uravnotežavano 24 h uz konstantno mućkanje u termostatu sa šejkerom sa po $0,05 \text{ g}$ uzorka NZ , odnosno ZFe .

Trokomponentni rastvori, odnosno rastvori sa sva tri jona, pripremljeni su u približno ekvimolarnom odnosu, tako da je ukupna koncentracija jona bila u opsegu 0,3 - 6,0 mmol/dm³. I u slučaju trokomponentnih rastvora odmereno je po 25 cm³ ekvimolarnog rastvora određene početne koncentracije i uravnotežavano 24 h uz konstantno mućkanje sa po 0,05g uzorka NZ odnosno ZFe.

Početne pH vrednosti rastvora za sve uzorke podešene su na pH = 5,5 (±) 0,1, dodavanjem rastvora KOH ili HNO₃. Nakon uravnotežavanja suspenzije su filtrirane i izmerena je i konačna pH vrednost. Da bi se utvrdila: količina izmenljivih katjona iz strukture zeolita (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) koji se otpuste u dejonizovanu vodu iste pH vrednosti (5,5) kao pri ispitivanju sorpcije (jonska izmena sa H⁺-jonima); ukupna količina Fe(III) u rastvoru kao rezultat jonske izmene sa H⁺-jonima i rastvaranja oksihidroksida gvožđa; količina eventualno prisutnih Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona primesa u NZ i ZFe, pripremljene su slepe probe. Postupak pripreme slepih proba bio je isti kao kod pripreme uzoraka za ispitivanje sorpcije, samo je umesto sa rastvorima elektrolita uravnotežavanje uzorka NZ odnosno ZFe vršeno sa dejonizovanom vodom. Uravnotežavanje zeolita sa slepom probom i rastvorima jona metala u ovako širokoj oblasti polaznih koncentracija sorbata imalo je za cilj ispitivanje ukupnog sorpcionog kapaciteta uzoraka, kao i detaljniju analizu sorpcionih procesa.

Koncentracije Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona u rastvoru pre i nakon sorpcije, kao i koncentracije K⁺-, Na⁺-, Ca²⁺-, Mg²⁺- i Fe³⁺-jona određene su metodom optičke emisione spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), na uređaju *Spectro Genesis*.

Količina jona uklonjena iz rastvora sorpcijom na uzorcima NZ i ZFe, q_e (mmolM²⁺/g sorbenta), određena je na osnovu formule:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} V \quad (52)$$

gde su: c_0 i c_e početna i ravnotežna koncentracija (mmol M²⁺/dm³), m - masa sorbenta (g) i V - zapremina rastvora M²⁺-jona (dm³), gde je M²⁺ ≡ Pb²⁺, Cd²⁺ ili Zn²⁺.

Na osnovu količine sorbovanih jona na ispitivanim sorbentima, određene su sorpcione izoterme kao zavisnost q_e (mmol M²⁺/g sorbenta) od ravnotežne koncentracije c_e (mmol M²⁺/dm³).

Količina K^+ -, Na^+ -, Ca^{2+} - i Mg^{2+} -jona, otpuštena u rastvor do uspostavljanja ravnoteže, kao rezultat jonske izmene sa Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jonima, q_e (mmol/dm³) određena je korišćenjem jednačine:

$$q_e = \frac{c_e - c_0}{m} V \quad (53)$$

gde je c_e – koncentracija K^+ - ili Na^+ - ili Ca^{2+} - ili Mg^{2+} -jona u rastvoru nakon završene sorpcije umanjena za koncentraciju datog jona u slepoj probi, a c_0 - koncentracija K^+ - ili Na^+ - ili Ca^{2+} - ili Mg^{2+} -jona u polaznim rastvorima.

6.3.2. RENDGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopska (XPS) analiza uzoraka NZ i ZFe nakon sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} -, i Zn^{2+} -jona iz trokomponentnog rastvora koncentracije 1,5 mmol M^{2+} /dm³ (NZ-M i ZFe-M) urađena je na PHI-TFA XPS spektrometru, pobuđivanjem površine uzorka rendgenskim zracima iz Al monohromatske anode. Za ovu analizu, uzorci su bili pripremljeni u obliku tablete debljine 1 mm. Analizirano područje je bilo 0,4 mm u prečniku, a analizirana dubina 3-5 nm. XPS analize i skeniranje spektra emitovanih fotoelektrona u uskom opsegu su izvedeni sa 187, odnosno 23 eV. U cilju praćenja raspodele elemenata u podpovršinskoj oblasti, XPS dubinsko profilisanje je izvedeno naizmeničnim ciklusima jonskog spaterovanja za uklanjanje površinskih slojeva i dobijanje fotoelektronskog spektra. Jonsko spaterovanje je izvedeno sa 1 keV Ar^+ snopom na površini 3x3 mm². Na ovaj način, dobijena je dubinska raspodela elemenata. Ukupno vreme spaterovanja bilo je 10 min sa brzinom od 2 nm/min, mereno na Ni/Cr referentnoj višeslojnoj strukturi. Bazni pritisak u XPS analitičkoj komori bio je 3x10⁻⁹ mbara kada su uzorci unošeni, dok je tokom spaterovanja pritisak u analitičkoj komori bio 3x10⁻⁸ mbar. Tokom analize, XPS spektri su bili pomereni za oko 2 eV zbog punjenja uzorka. Energija veze od 285,0 eV za C 1s pik (karakteristično za C-C veze zbog kontaminacije) je upotrebljena kao referentna energija za poravnanja spektara. Faktori relativne osetljivosti (RSF), dobijeni od proizvođača instrumenta, su korišćeni za izračunavanje koncentracije [180].

6.4. ISPITIVANJE UTICAJA USLOVA SORPCIJE NA SORPCIONI KAPACITET ISPITIVANIH SORBENATA

6.4.1. UTICAJ TEMPERATURE

U ciju utvrđivanja uticaja temperature na proces sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe iz jednokomponentnih i trokomponentnih rastvora, određene su sorpcione izoterme na različitim početnim temperaturama (25, 40, 55 i 70 °C) pri početnoj pH vrednosti rastvora $5,5 \pm 0,1$. Količina M^{2+} -jona koja je uklonjena iz rastvora pri različitim temperaturama, q_e (mmol M^{2+} /g sorbenta), određena je korišćenjem formule (52):

Dobijeni rezultati su obrađeni primenom Langmuir-ovog, Freundlich- ovog i Dubinin–Radushkevich-ovog (DR) modela. Na osnovu dobijenih rezultata o količini sorbovanih jona na NZ i ZFe pri različitim temperaturama, izračunati su termodinamički parametri sorpcije (ΔH^\ominus , ΔS^\ominus i ΔG^\ominus).

6.4.2. UTICAJ VREMENA KONTAKTA

Uticaj vremena kontakta na količinu sorbovanih jona na uzorcima NZ i ZFe ispitivan je korišćenjem trokomponentnih rastvora početnih koncentracija: 0,3; 1,5 i 3,0 mmol/dm³, pri početnoj pH vrednosti $5,5 \pm 0,1$, na temperaturi $25 \pm 0,1$ °C. Nakon uravnotežavanja u različitim vremenskim intervalima (nakon 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 160, 360, 720, 960 i 1440 min), određene su konačne koncentracije jona, c_t , i konačna pH vrednost filtrata. Količina M^{2+} -jona koja je uklonjena iz rastvora nakon ispitivanog vremenskog perioda, q_t (mmol M^{2+} /g sorbenta), određena je na osnovu jednačine:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} V \quad (54)$$

Dobijeni rezultati u obliku zavisnosti q_t od t korišćeni su za kinetičku analizu primenom modela pseudo-prvog i pseudo drugog reda, kao i modela unutračestične difuzije.

6.5. DESORPCIJA JONA OLOVA, KADMIJUMA I CINKA

Da bi se procenila jačina veze između jona metala i sorbenata, kao i potencijalna regeneracija korišćenih sorbenata, ispitana je desorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa uzoraka koji su dobijeni nakon sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz trokomponentnog rastvora početne koncentracije $3,0 \text{ mmol/dm}^3$ tokom 24 h uravnotežavanja na temperaturi od $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ i pri početnoj pH vrednosti $5,5 \pm 0,1$. Desorpcija je praćena tokom vremena kontakta od 0,5, 1, 2, 4, 8, 12 i 24 h, na temperaturi od 25°C i pri istom odnosu čvrsto/tečno kao i pri procesu sorpcije ($V_d = 25 \text{ cm}^3$ rastvora i $m_d = 0,05 \text{ g}$ sorbenta). Kao desorpciona sredstva korišćeni su dejonizovana voda, $0,1 \text{ M HNO}_3$ i 1 M KCl .

Koncentracije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona u rastvoru pre sorpcije, iz filtrata nakon sorpcije i iz filtrata nakon desorpcije, $c_{t,d}$, određene su metodom optičke emisione spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), na uređaju *Spectro Genesis*.

Količina M^{2+} -jona koja je desorbovana nakon ispitivanog vremenskog perioda, $q_{b,d}$ ($\text{mmol M}^{2+}/\text{g}$ sorbenta), određena je na osnovu jednačine:

$$q_{t,d} = \frac{c_{t,d} V_d}{m_d} \quad (55)$$

Na osnovu koncentracije jona u rastvoru pre sorpcije i filtratu nakon sorpcije određena je količina jona sorbovana po jedinici mase sorbenta, q_e .

Na osnovu dobijenih vrednosti $q_{b,d}$ i vrednosti q_e , određene na osnovu koncentracije jona u rastvoru pre sorpcije i filtratu nakon sorpcije, izračunati su procenti desorpcije M^{2+} -jona i određena zavisnost procenta desorpcije M^{2+} -jona od vremena t .

6.6. SORPCIJA JONA OLOVA, KADMIJUMA I CINKA IZ DVOKOMPONENTNIH I TROKOMPONENTNIH RASTVORA U KOMUNALNOJ OTPADNOJ VODI

Sorpcione karakteristike NZ i ZFe prema jonima olova, kadmijuma i cinka ispitivane su iz dvokomponentnih i trokomponentnih rastvora pripremljenih korišćenjem komunalne otpadne vode, da bi se ispitaio uticaj primesa u otpadnim vodama na sorpcioni kapacitet ispitivanih sorbentata. U tu svrhu korišćena je komunalna otpadna voda uzorkovana iz kolektora Beogradskog kanalizacionog sistema, čija je pH vrednost bila 7,8. Radi poređenja, adsorpcija je ispitana i iz rastvora istih koncentracija u dejonizovanoj vodi, pri pH = 7,8.

Kapaciteti sorpcije NZ i ZFe određeni su korišćenjem trokomponentnih rastvora Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona i dvokomponentnih rastvora Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona, u približno ekvimolarnom odnosu. U tu svrhu, pripremljeni su rastvori tako da ukupna koncentracija bude u opsegu 0,01-0,1 mmol/dm³ u slučaju dvokomponentnih rastvora i 0,015 - 0,150 mmol/dm³ u slučaju trokomponentnih rastvora. Eksperimenti su izvođeni tako što je po 100 cm³ rastvora određene početne koncentracije uravnotežavano sa 0,005 g uzorka NZ, odnosno ZFe u toku 24 h, uz konstantno mućkanje u termostatu sa šejkerom. Prilikom korišćenja rastvora u dejonizovanoj vodi, početne pH vrednosti rastvora podešene su na pH = 7,8 (\pm) 0,1 dodavanjem rastvora KOH. Nakon uravnotežavanja, suspenzije su filtrirane i izmerena je konačna pH vrednost i određene koncentracije jona.

Koncentracije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona u rastvoru pre i nakon sorpcije, određene su metodom optičke emisije spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES), na uređaju *Spectro Genesis*.

Količina jona uklonjena iz rastvora sorpcijom na uzorcima NZ i ZFe, q_e (mmolM²⁺/g sorbenta), određena je na osnovu formule (52).

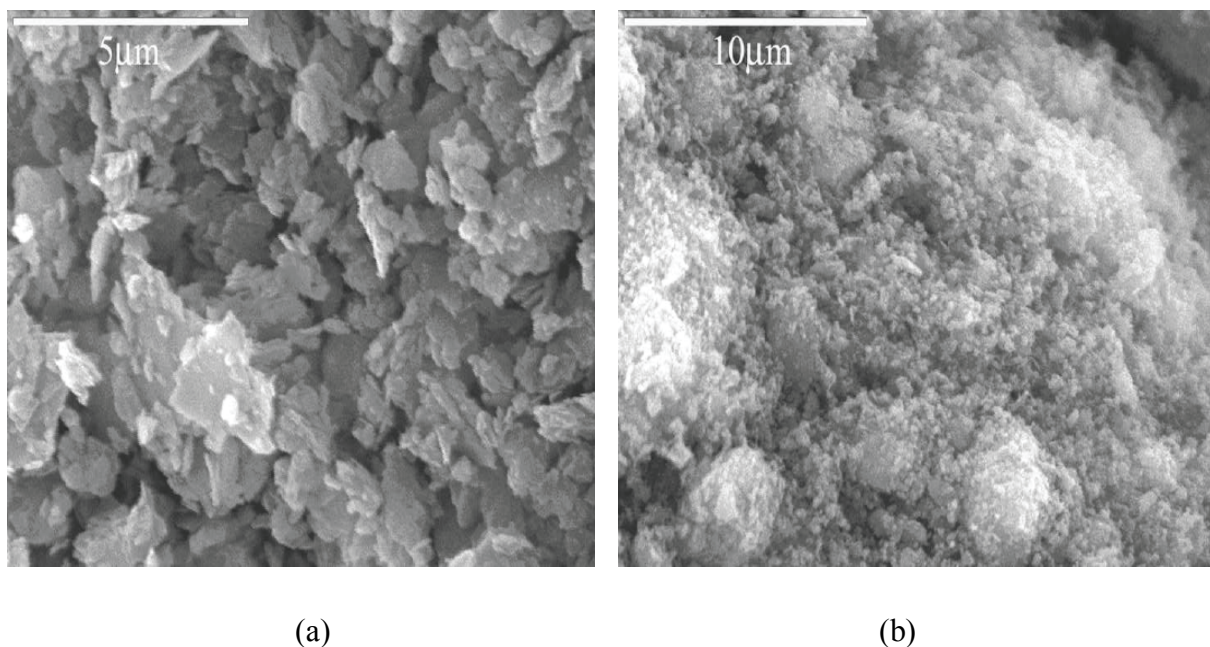
Na osnovu količine sorbovanih jona na ispitivanim sorbentima, određene su sorpcione izoterme kao zavisnost q_e (mmol M²⁺/g sorbenta) od ravnotežne koncentracije c_e (mmol M²⁺/dm³).

7. REZULTATI I DISKUSIJA

7.1. REZULTATI KARAKTERIZACIJE ISPITIVANIH SORBENATA

7.1.1. MORFOLOGIJA ČESTICA

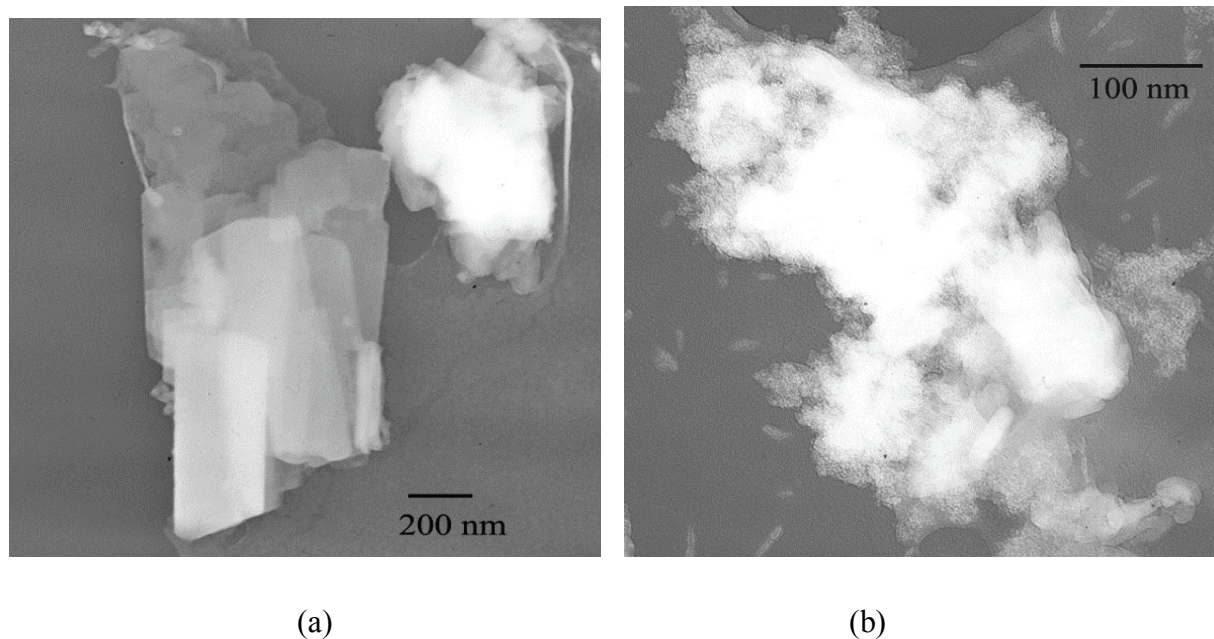
Na slici 17 prikazane su mikrografije uzoraka NZ i ZFe dobijene skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).



Slika 17. SEM mikrografije uzoraka: (a) NZ i (b) ZFe.

Prekrivenost površine tretiranog zeolita novom fazom sitnijih čestica se primećuje upoređivanjem sa mikrografijom netretiranog zeolita. Očigledno su tokom sinteze formirani klasteri gvožđe(III)-oksidhidroksida koji prekrivaju površinu čestica zeolita.

Na slici 18 prikazane su mikrografije uzoraka NZ i ZFe dobijene primenom transmisione elektronske mikroskopije (TEM).



Slika 18. TEM mikrografije uzoraka: (a) NZ i (b) ZFe.

Na Slici 18 b mogu se primetiti obilne naslage komponente koja sadži sitnije čestice na površini čestica zeolita, što potvrđuje formiranje Fe(III) faze u uzorku ZFe.

7.1.2. HEMIJSKA ANALIZA UZORAKA ZEOLITA

Hemijski sastav uzorka NZ i ZFe prikazan je u tabeli 6. Na osnovu dobijenih rezultata, uočava se da je % Fe_2O_3 povećan sa 1,18 % u NZ na 6,80 % u ZFe, što jasno potvrđuje modifikaciju prirodnog zeolita vrstama trovalentnog gvožđa. Procentualni sadržaj SiO_2 i Al_2O_3 u uzorku ZFe je malo manji u poređenju sa netretiranim uzorkom zeolita, ali odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ je ostao skoro nepromenjen, što navodi na zaljučak da tokom modifikacije nije došlo do razaranja strukture zeolita.

Dobijeni rezultati su u skladu sa publikovanim rezultatima hemijskog sastava i prirodnog i zeolita modifikovanog trovalentnim gvožđem [64, 118, 151, 162, 170].

Tabela 6. Rezultati hemijske analize uzoraka NZ i ZFe (u mas. %).

Uzorak	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Gubitak žarenjem
NZ	68,1	13,1	3,75	0,68	1,18	0,97	1,04	11,1
ZFe	63,0	12,6	3,04	0,66	6,80	0,65	1,80	9,65

7.1.3. KAPACITET IZMENE KATJONA I SADRŽAJ IZMENLJIVIH KATJONA

Kapaciteti izmene katjona i procentualni sadržaj pojedinih izmenljivih katjona u ukupnom kapacitetu izmene katjona uzoraka NZ i ZFe prikazani su u tabeli 7.

Tabela 7. Kapaciteti izmene katjona i % sadržaj izmenljivih jona u ukupnom kapacitetu izmene katjona uzoraka NZ i ZFe.

Uzorak	CEC (mmol M ⁺ /g)	Ca ²⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)	K ⁺ (%)	Na ⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)
NZ	1,38	68,0	19,6	6,3	5,1	~0
ZFe	1,20	45,4	10,5	43,7	0,4	~0

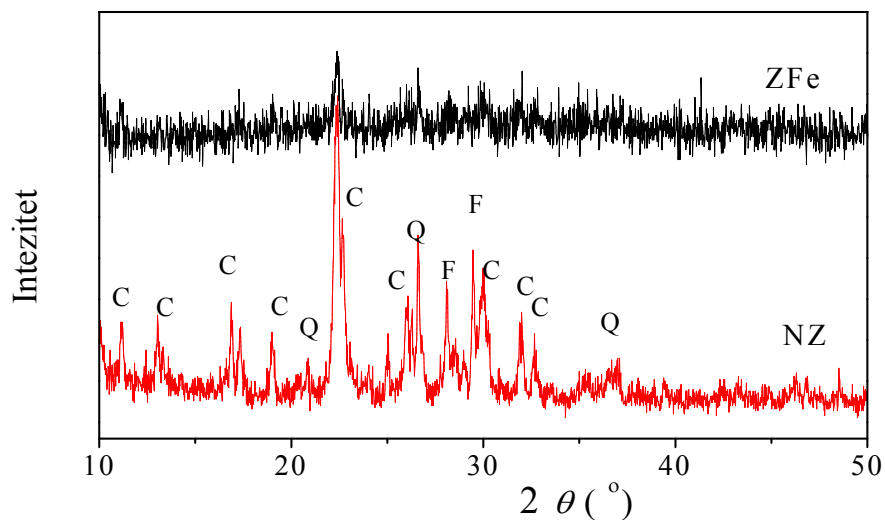
Na osnovu vrednosti u tabeli 7 uočava se da su kapaciteta izmene katjona uzoraka NZ i ZFe slični i u skladu sa publikovanim vrednostima [31, 181-183].

Takođe, na osnovu vrednosti u tabeli 7 može se videti da su u NZ dominantni izmenljivi Ca²⁺- i Mg²⁺-joni, dok je u ZFe, pored ovih jona, značajna i količina K⁺-jona, što se može objasniti postupkom pripreme uzorka ZFe. Može se uočiti i da sadržaj Fe³⁺-jona nije detektovan ni u uzorku NZ niti u uzorku ZFe, što ukazuje da ne dolazi do otpuštanja Fe³⁺-jona koji su

uvedeni prilikom pripreme uzorka ZFe, kao i da gvožđe u strukturi ZFe nije prisutno u obliku izmenljivih katjona.

7.1.4. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA

Difraktogrami uzoraka NZ i ZFe, snimljeni u oblasti $2\theta = 10 - 50^\circ$ dati su na slici 19.



Slika 19. Rendgenski difraktogram uzoraka NZ i ZFe.

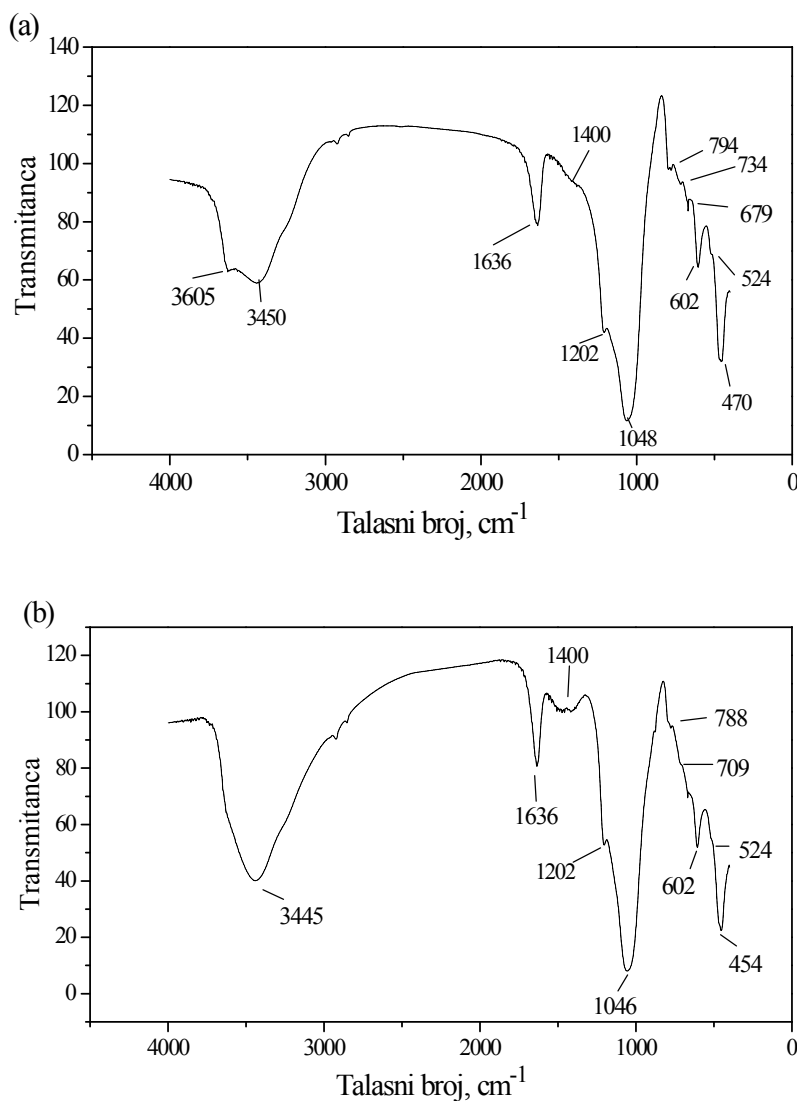
Na difraktogramu uzorka NZ uočavaju se difrakcioni maksimumi koji odgovaraju klinoptilolitu (C) kao dominantnoj fazi (od kojih su najintenzivniji oni na $22,4^\circ$ i 30°), kao i difrakcioni maksimumi slabijeg intenziteta koji ukazuju na prisustvo kvarca (Q) i feldspata (F).

Na difraktogramima uzoraka NZ i ZFe se ne uočava razlika u položaju karakterističnih difrakcionih maksimuma, što ukazuje na očuvanje kristalne strukture prirodnog zeolita, a što je u skladu sa literaturnim podacima [118, 158, 162]. Međutim, manji intenzitet pikova na difraktogramu uzorka ZFe i veća širina pikova ukazuju na manju kristaliničnosti uzorka ZFe usled primenjene modifikacije ali i jako izraženu pojavu fluorescencije tipičnu za uzorke koje

sadrže gvožđe a koja se javlja u slučajevima kada se kao antikatoda koristi Cu anoda. Takođe, na difraktogramu se ne uočavaju pikovi gvožđe(III)-oksida ili gvožđe (III)-hidroksida, što ukazuje da nisu prisutne kristalne, već amorfne gvožđe (III)– faze na površini zeolita.

7.1.5. INFRACRVENA ANALIZA (FT- IR)

Na slici 20 prikazani su FT-IR spektri uzoraka NZ i ZFe.



Slika 20. FT-IR spektri uzoraka: a) NZ i b) ZFe.

Na spektru uzorka NZ traka na 1048 cm^{-1} potiče od asimetričnih vibracija istezanja O-T-O veza ($T \equiv \text{Si, Al}$) i osetljiva je na sadržaj Al i Si u kristalnoj rešetki. Pomeranje ove trake na spektru ZFe je zanemarljivo, što dovodi do zaključka da je tokom modifikacije razaranje rešetke minimalno. Trake uzorka NZ na 602 cm^{-1} i 1202 cm^{-1} , koje potiču od vibracija savijanja O-T-O veza i od asimetričnih vibracija istezanja T-O veza u tetraedru TO_4 , redom, su takođe prisutne u spektru uzorka ZFe. Trake na 470 cm^{-1} i 679 cm^{-1} u spektru uzorka NZ pripisuju se vibracijama savijanja veza u TO_4 tetraedrma i simetričnim vibracijama istezanja slobodnih tetraedarskih grupa, dok se traka na 794 cm^{-1} pripisuje simetričnim vibracijama istezanja O-T veze. Trake na 524 cm^{-1} i 734 cm^{-1} povezane su sa vibracijama na graničnim površinama čvrsto-gasovito i simetričnim vibracijama istezanja slobodnih tetraedarskih grupa (isto kao i na 679 cm^{-1}). Na spektru uzorka ZFe umesto pikova na 679 cm^{-1} i 734 cm^{-1} uočava se široka traka na 709 cm^{-1} , dok su trake na 470 cm^{-1} i 794 cm^{-1} pomerene ka nižim talasnim brojevima. Na spektru uzorka ZFe uočava se široka traka na $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, koja je uočljiva i na spektru prirodnog zeolita, ali je veoma malog intenziteta. Može se pretpostaviti da ova traka potiče od vibracija Fe-O veza, koje su u slučaju NZ rezultat prirodnog prisustva gvožđa u strukturi zeolita, a u slučaju ZFe rezultat modifikacije.

Prisustvo gvožđa se na spektru uzorka ZFe uočava i u oblasti vibracija od 700 cm^{-1} do 500 cm^{-1} . Ove promene se ogledaju u pomeranju traka, kao i u smanjenju njihovog intenziteta što ukazuje na otežane vibracije svih veza. Značajne razlike su uočene za trake koje potiču od O-H vibracija u oblasti između 3700 cm^{-1} i 3000 cm^{-1} .

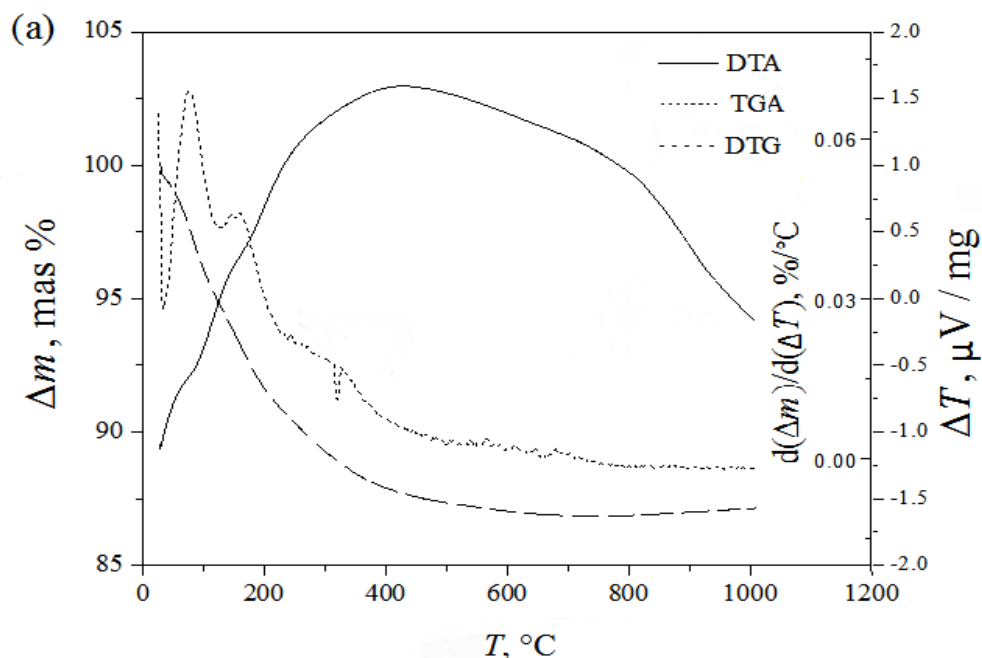
Trake od 3550 cm^{-1} do 3680 cm^{-1} (prevoj na 3605 cm^{-1}) odgovaraju vezujućim -OH grupama u $\equiv\text{Al-OH-Si}\equiv$ grupama, i povezane su sa položajem H-atoma na različitim O-atomima u rešetki. Odsustvo ovih traka kod uzorka ZFe pokazuje da ove specifične O-H veze više ne vibriraju usled promena koje su nastale na aktivnim mestima tokom sinteze modifikovanog uzorka. Poznato je da površinske grupe $\equiv\text{Al-OH-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-OH}$ i $\equiv\text{Al-OH}$ pripadaju aktivnim mestima zeolita. Ove grupe učestvuju u reakcijama jonske izmene i kompleksiranja površine, do koga dolazi jonizacijom ili vezivanjem H^+ -jona. Kao posledica jako baznih uslova tokom sinteze ZFe, površinske grupe gube H^+ -jone i postaju negativno naelektrisane. Fe^{3+} -joni se povezuju sa ovim negativno naelektrisanim mestima formirajući različite vrste gvožđa(III).

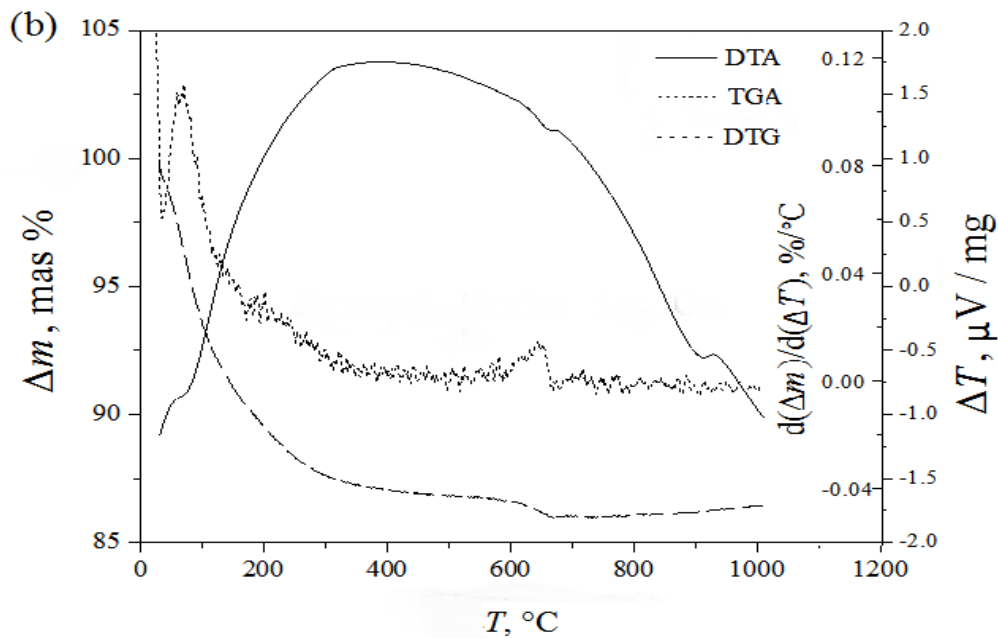
Intermolekularne vodonične veze uzrokuju pojavu traka između 3550 cm^{-1} i 3200 cm^{-1} . Na spektru uzorka NZ prisutna je široka traka na 3450 cm^{-1} sa prevojem na 3605 cm^{-1} , koji odgovara navedenim vibracijama. Na spektru uzorka ZFe ova široka traka se nalazi na 3445 cm^{-1} . Pomeranje ka nižim frekvencijama ukazuje na povećano učešće vodoničnih veza kod ZFe, jer oksidne i hidroksidne vrste gvožđa(III) intenzivnije formiraju vodonične veze.

Iako FT-IR spektroskopija može pružiti bitne informacije u vezi promene strukture zeolita, treba imati u vidu da precizno identifikovanje traka jako otežava komplikovana struktura zeolita i prisustvo velikog broja atoma [158].

7.1.6. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA I TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (DTA I TGA)

Rezultati diferencijalno-termijske i termogravimetrijske analize (DTA i TGA) uzoraka NZ i ZFe prikazani su na slici 21 zajedno sa DTG krivom, na osnovu koje se preciznije mogu uočiti promene na TGA krivoj.





Slika 21. DTA, TGA i DTG krive uzorka: a) NZ i b) ZFe.

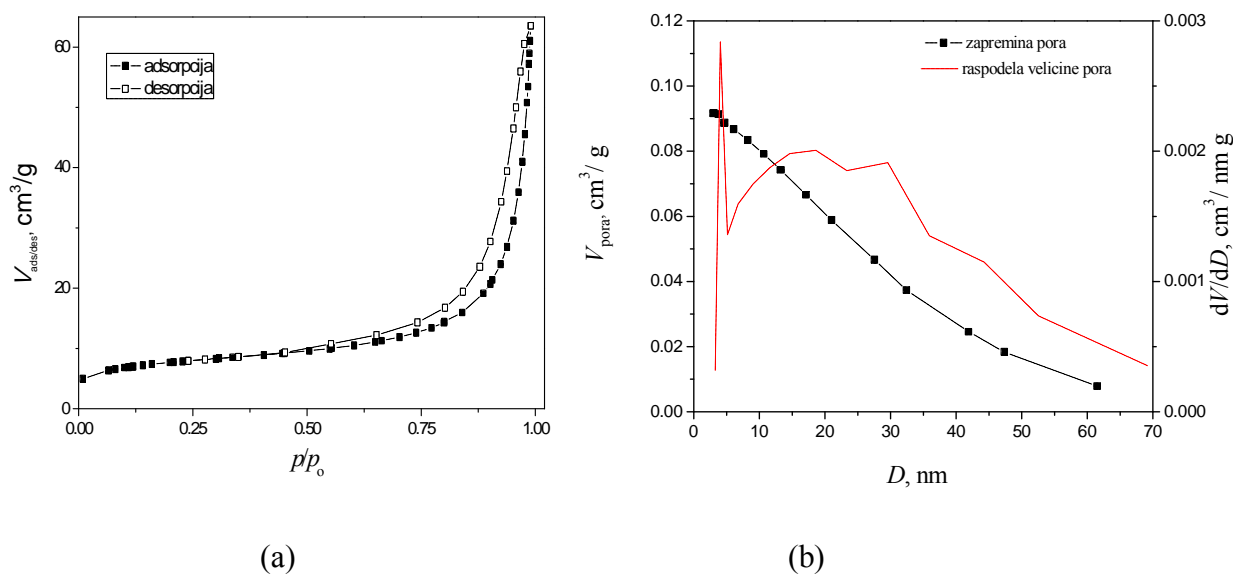
TGA kriva uzorka prirodnog zeolita NZ pokazuje kontinualno smanjenje mase, kao rezultat uklanjanja vode koja je silama različite jačine vezana za površinu i u strukturi zeolita. Na početku procesa dehidratacije uklanja se adsorbovana, fizički vezana voda, što uzrokuje pojavu endotermnog pika na DTA krivoj na 78 °C (pik na DTG krivoj). Daljim zagrevanjem uklanja se slabo vezana voda (endotermni pik na DTA krivoj na 162,2 °C), a sve do ~ 700 °C se uklanja čvrsto vezana voda. Ovako kontinualno smanjenje mase sa povišenjem temperature je karakteristično za klinoptilolit, što ukazuje da ne dolazi do velikih strukturnih promena tokom procesa dehidratacije.

TGA kriva uzorka ZFe je takođe kontinualna, kao i u slučaju uzorka NZ, pri čemu je ukupni gubitak mase približno isti kao i u slučaju NZ. Na DTA krivoj se javlja endotermni pik na 73 °C, koji ukazuje na uklanjanje adsorbovane vode. Dalji gubitak mase se odigrava kontinualno sa povišenjem temperature, sve do ~ 600 °C, kada dolazi do naglijeg smanjenja mase (pik na DTG krivoj) i pojave endotermnog pika na DTA krivoj (663,6 °C). Ovaj pik se može pripisati dehidrataciji prisutnog gvožđe(III)-oksidohidroksida, koja se odigrava u više stupnjeva. Gubici mase koji su rezultat dehidratacije gvožđe(III)-oksidohidroksida na nižim temperaturama nisu uočljivi na TGA krivoj, jer se istovremeno odigrava i dehidratacija zeolita.

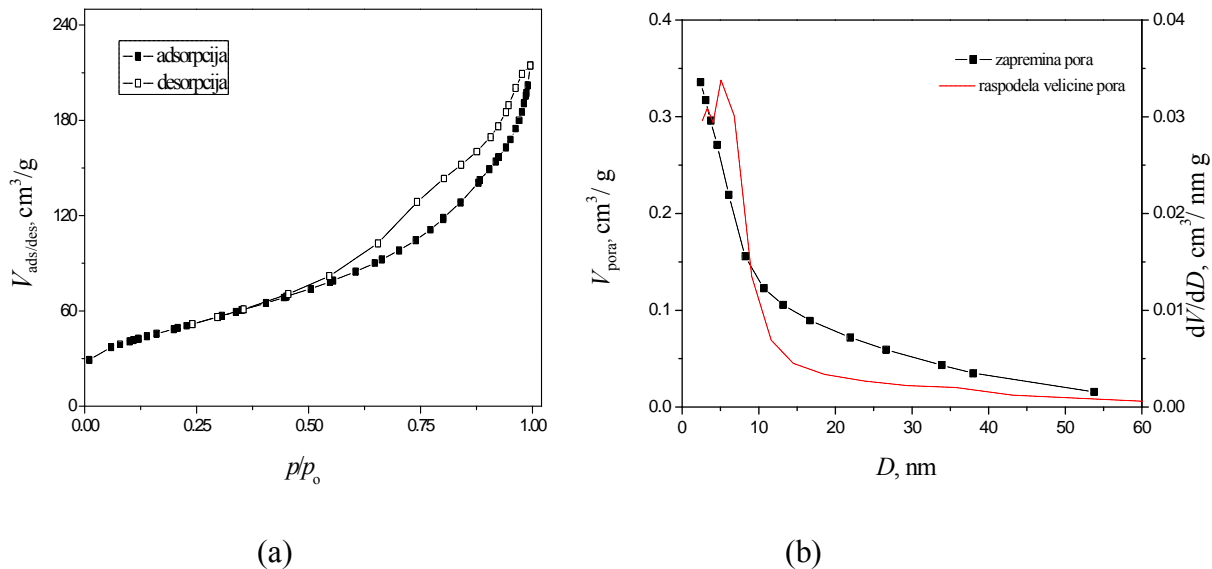
7.1.7. TEKSTURALNE KARAKTERISTIKE ODREĐENE ADSORPCIJOM/ DESORPCIJOM GASOVITOG AZOTA NA TEMPERATURI TEČNOG AZOTA

Na slikama 22 i 23 prikazane su adsorpcione i desorpcione krive dobijene adsorpcijom gasovitog azota na temperaturi tečnog azota, kao i zapremina i raspodela veličina pora uzoraka NZ i ZFe koji su degazirani na 150 °C u toku 10 h.

U tabeli 8 prikazane su vrednosti specifične površine (S_{BET}), ukupne zapremine pora (V_{pora}), zapremine mikropora ($V_{\text{mikropora}}$) i mezopora (V_{mezopora}), prečnika pora pri kom raspodela zapremine mezopora dostiže maksimum (D_{max}) i srednja veličina mezopora (D) uzoraka NZ i ZFe.



Slika 22. a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina mezopora pri adsorpciji azota na uzorku NZ.



Slika 23. a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina mezopora pri adsorpciji azota na uzorku ZFe.

Tabela 8. Teksturalne karakteristike uzoraka NZ i ZFe degaziranih na 150 °C u toku 10 h.

Uzorak	S_{BET} (m^2/g)	V_{pora} (cm^3/g)	$V_{\text{mikropora}}$ (cm^3/g)	V_{mezopora} (cm^3/g)	D_{max} (nm)	D (nm)
NZ	26,7	0,0936	0,0033	0,0917	4,00	18,0
ZFe	176,4	0,3240	0,0000	0,3360	5,10	6,93

Sa slika 22a i 23a, uočljivo je da adsorpciono-desorpcione izoterme azota na uzorcima NZ i ZFe imaju oblik koji je prema klasifikaciji Rouquerol i saradnika [184], karakterističan za tip IIb. Na izotermama su uočljive blage histerezisne petlje, tipa H3. Ovakav izgled izoterme povezan je sa kapilarnom kondenzacijom koja se odvija u mezoporama [185] što ukazuje da materijal sadrži mezopore, koje su odgovorne za histerezis, kao i makropore, što za posledicu ima izostajanje mezopornih izoterme tipa IV, koje nalikuju platou.

Specifična površina (S_{BET}) uzoraka NZ i ZFe je u skladu sa literaturnim podacima [31]. Specifična površina klinoptilolita se, prema publikovanim podacima, kreće u širokom intervalu u zavisnosti od porekla uzorka, odnosno primenjene modifikacije ili uslova sinteze. Vrednosti

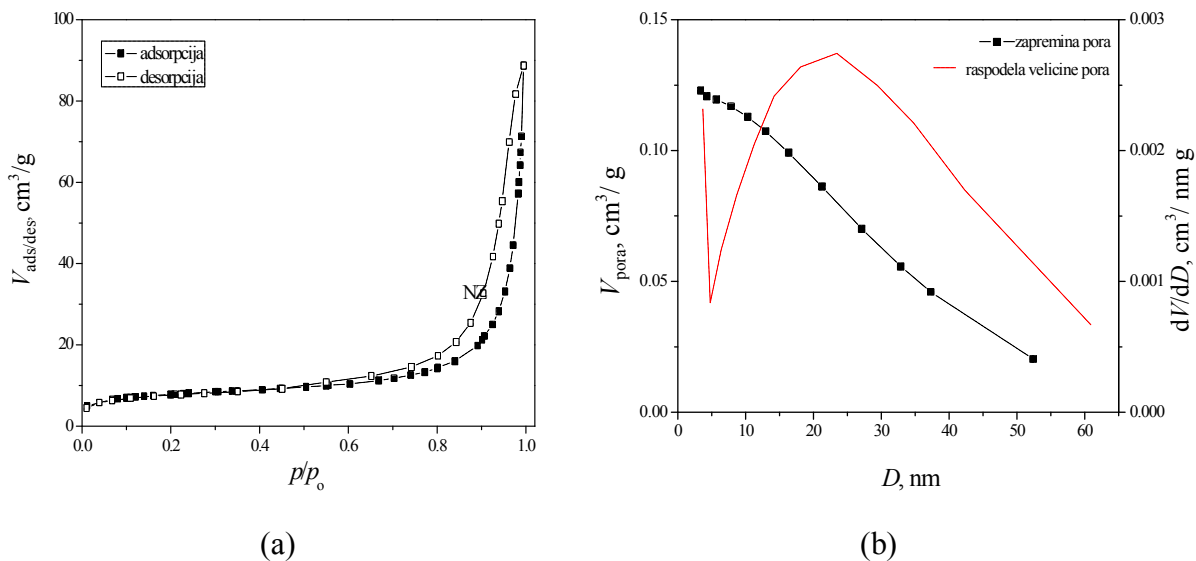
specifične površine kreću se od 13 - 40 m²/g za netretirane klinoptilolite [76, 120, 121, 162, 186, 187], pa i do 350 m²/g za modifikovane zeolite [181]. Vrednosti zapremine mikropora ($V_{\text{mikropora}}$) netretiranog zeolita kreću se u opsegu od 0,003- 0,005 cm³/g [162].

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 8 uočava se da su specifična površina uzoraka (S_{BET}) i zapremina mezopora (V_{mezopora}) znatno povećani nakon modifikacije prirodnog zeolita. Nasuprot tome, vrednost zapremine mikropora ($V_{\text{mikropore}}$) pokazuje da u uzorku ZFe praktično nema mikropora, što ukazuje na to da je tokom modifikacije došlo do zatvaranja mikropora zeolita. Na osnovu vrednosti S_{BET} , V_{mezopora} i $V_{\text{mikropora}}$ uzorci NZ i ZFe se mogu definisati kao mezoporozni materijali. Jevtić i saradnici [162] i Kragović i saradnici [168] su takođe došli do zaključka da se uzorci NZ i ZFe mogu definisati kao mezoporozni materijali.

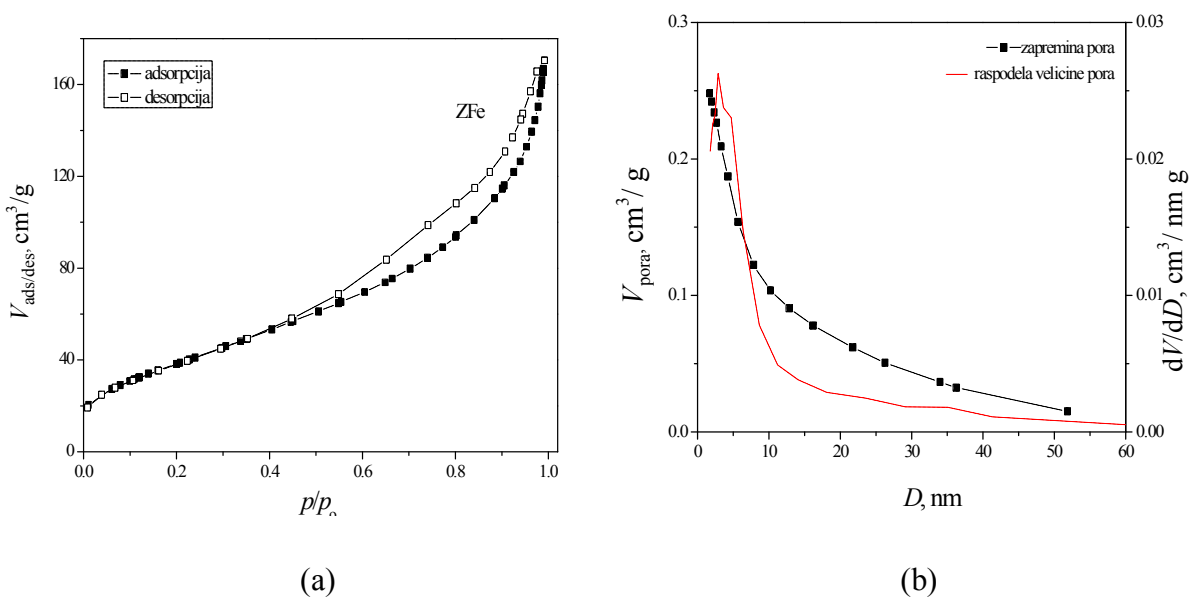
Doula i saradnici [31] navode da do značajnog povećana specifične površine tretiranog zeolita, dolazi usled formiranja poroznog sloja amornog oksida gvožđa (FeOx) na površini i u kanalima kristala zeolita, prisustva binuklearnog Fe i generalno jedinjenja gvožđa na dodatnim pozicijama u strukturi.

Takođe na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 8 primećuje se da nakon modifikacije nije došlo do znatne promene prečnika pora pri kome raspodela pora dostiže maksimum (D_{max}), dok je promena vrednosti srednjih prečnika pora (D) znatna, sa 18 nm u slučaju NZ na 6,93 nm u slučaju ZFe. Na zavisnosti 22b, odnosno raspodeli veličine mezopora za uzorak prirodnog zeolita uočava se D_{max} na vrednosti od 4,00 nm, ali se takođe može uočiti i značajan udeo pora veličine između 15 i 30 nm, što dovodi do vrednosti srednjeg prečnika mezopora od 18 nm. Vrednost D_{max} za uzorak ZFe je slična vrednosti srednjeg prečnika pora (D) što ukazuje da su pore ravnomerno raspoređene oko D_{max} odnosno veći deo zapremine zauzimaju pore prečnika 6,93 nm.

Na slikama 24 i 25 prikazane su adsorpcione i desorpcione krive dobijene adsorpcijom gasovitog azota na temperaturi tečnog azota, kao i zapremina i raspodela veličina pora uzoraka NZ i ZFe koji su degazirani na 240 °C u toku 10 h. Teksturalne karakteristike su sumirane u tabeli 9.



Slika 24. a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina mezopora pri adsorpciji azota na uzorku NZ.



Slika 25. a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina mezopora pri adsorpciji azota na uzorku ZFe.

Tabela 9. Teksturalne karakteristike uzoraka NZ i ZFe degaziranih na 240 °C u toku 10 h.

Uzorak	S_{BET} (m^2/g)	V_{pora} (cm^3/g)	$V_{\text{mikropora}}$ (cm^3/g)	V_{mezopora} (cm^3/g)	D_{max} (nm)	D (nm)
NZ	27,7	0,126	0,0054	0,123	23,3	20,9
ZFe	142,9	0,256	0,0000	0,248	2,89	6,02

Sa slika 25a i 26a uočava se da je uzorci NZ i ZFe pokazuju histerezisni oblik, koji je povezan sa punjenjem i pražnjenjem mezopora kapilarnom kondenzacijom, ali se ne javlja plato na visokim p/p_0 vrednostima. Adsorpciono/desorpciona izoterma odgovara tipu IIb. Histerezisna petlja je tipa H3. Ovaj tip histerezisnog oblika ukazuje na prisustvo pora oblika proreza [188]. Dobijena t -kriva za ZFe ukazuje da nisu prisutne mikropore. Sa slike 24a uočava se da je uzorak NZ pokazao nisku adsorbovanu zapreminu na nižim i srednjim relativnim pritiscima, što ukazuje na mali doprinos mikropora u ukupnoj zapremini pora (što je potvrđeno analizom t -krive), ali i visoku adsorbovanu zapreminu i histerezis pri višim relativnim pritiscima. Prema Kuila [188], oblik izoterme ukazuje da NZ ima neznatnu zapreminu mikropora i finih mezopora ali ima značajnu zapreminu većih mezopora i makropora.

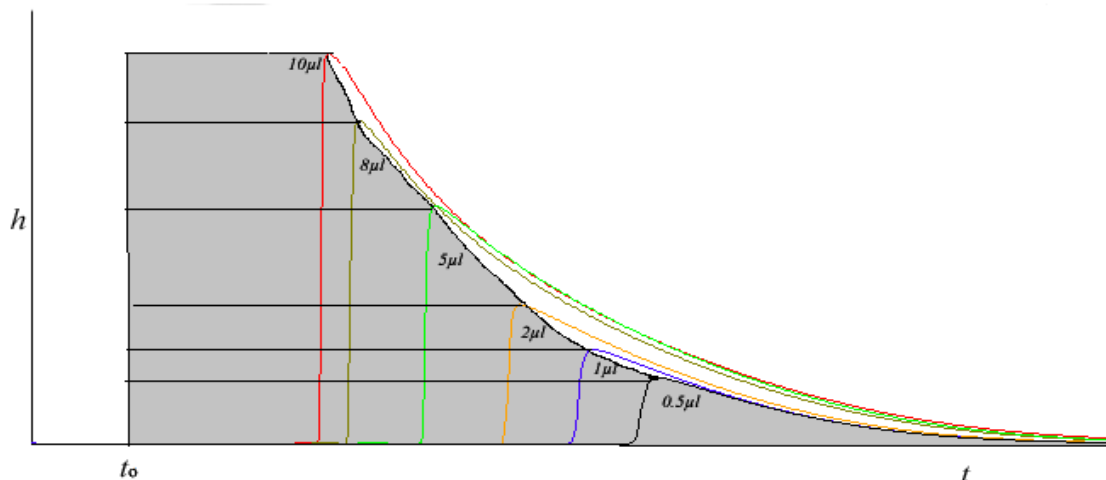
Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 9 i podataka dobijenih za NZ i ZFe degaziranih na 150 °C (tabela 8), u slučaju prirodnog zeolita mogu se uočiti neznatne promene u specifičnoj površini, ukupnoj zapremini pora i zapremini mikropora. Može se primetiti razlika u raspodeli mezopora. U poređenju sa NZ na 150 °C, za NZ na 240 °C primećeno je povećanja maksimalnog i srednjeg prečnika mezopora, što može biti posledica zatvaranja malih mezopora, pa se maksimum na raspodeli sa 4,00 nm (slika 22b) pomera ka višim vrednostima D . Takođe se zapaža da na raspodeli (slika 24b) nema izraženog maksimuma, odnosno značajan deo zapremine mezopora zauzimaju pore u širokom opsegu vrednosti D .

U slučaju gvožđe(III)-modifikovanog uzorka zeolita, žarenje na 240 °C izazvalo je smanjenje specifične površine, ukupne zapremine pora i mezopora. Na slici 25b se uočava raspodela veličine mezopora slična raspodeli za uzorak ZFe degaziranog na 150 °C, uz pomeranje vrednosti D_{max} od vrednosti 5,1 do 2,87. Međutim, u oba slučaja (obe temperature

degazacije) uočavaju se dva bliska maksimuma na krivama raspodele veličine pora, na ~ 3 nm i ~ 5 nm, s tim što je kod uzorka koji je degaziran na 150 °C dominantan pik na ~ 5 nm, a kod uzorka koji je degaziran na 240 °C dominantniji je pik na ~ 3 nm. Može se pretpostaviti da se tokom degazacije na 240 °C odigrava dehidratacija gvožđe(III)-oksidohidroksida u većoj meri nego tokom degazacije na 150 °C, što uzrokuje promenu veličine i zapremine mezopora.

7.1.8. SPECIFIČNA POVRŠINA ODREĐENA INVERZONOM GASNOM HROMATOGRAFIJOM U USLOVIMA KONAČNE PREKRIVENOSTI

Inverzna gasna hromatografija se primenjuje za određivanje površinskih svojstava čvrste faze adsorpcijom organskih molekula iz gasne faze u uslovima nulte i u uslovima konačne pokrivenosti. Pri određivanju u uslovima nulte pokrivenosti, kada je koncentracija adsorbata u gasnoj fazi veoma mala i stepen pokrivenosti čvrste faze blizak nuli, međusobne interakcije između samih molekula adsorbata su zanemarljive i dobijaju se hromatografi sa simetričnim pikovima. Rezultati određivanja u ovakvim uslovima omogućavaju određivanje slobodne energije adsorpcije i kiselo-baznih svojstava čvrste faze. S druge strane, kada se primenjuju velike količine adsorbata, postižu se konačne pokrivenosti čvrste faze, što omogućuje određivanje adsorpcionih izoterma, kapaciteta monosloja, α_m , i specifične površine, S_a , odnosno površine koja je dostupna za adsorpciju datog organskog molekula. Adsorpciona izoterma za određeni adsorbat, odnosno zavisnost adsorbovane količine (α) od parcijalnog pritiska adsorbata (p), određuje se na osnovu rezultata dobijenih injektiranjem različitih količina adsorbata. Kako se količina adsorbata povećava, hromatografski pik postaje sve nesimetričniji, kao što je prikazano na slici 26 za adsorpciju benzena na uzorku ZFe.



Slika 26. Oblik hromatografskih pikova pri različitim koncentracijama benzena za uzorak ZFe.

Osenčene površine, S_{ads} , se koriste za proračun adsorbovane količine adsorbata.

Adsorbovane količine određene organske supstance, α , na čvrstoj fazi, određuju se primenom zakona idealnog gasnog stanja [189]:

$$\alpha = \frac{1}{mRT} \int_0^p V_N dp \quad (56)$$

gde su: V_N - retenciona zapremina adsorbata, p – parcijalni pritisak adsorbata, m – masa adsorbenta u koloni, R – univerzalna gasna konstanta i T – temperatura u koloni.

U praksi se, međutim, vrednosti α nalaze korišćenjem jednačine [190]:

$$\alpha = \frac{S_{ads} n}{mS} \quad (57)$$

gde je: S_{ads} – površina oivičena vertikalnom pravom $t = t_0$, horizontalnom pravom od $t = t_0$ do $t = t_R$, t – osom i karakterističnom linijom koja spaja vrhove hromatografskih pikova, kao što je prikazano na slici 26.

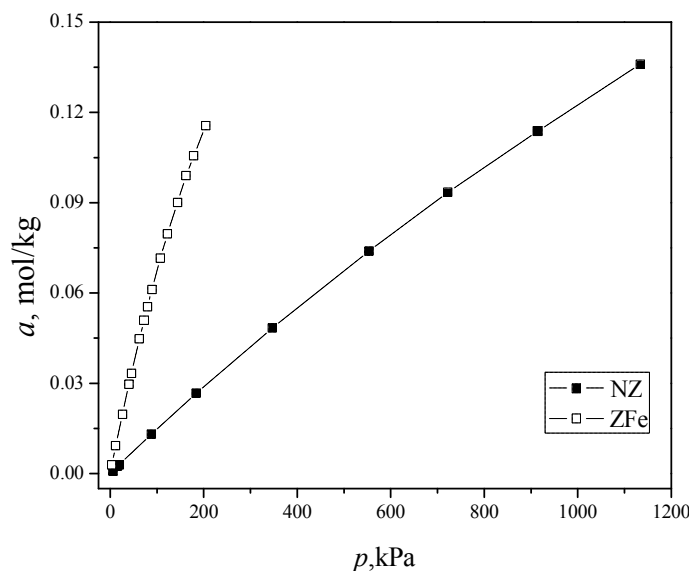
Kada su poznati gustina adsorbata, molarna masa i zapremina koja je injektovana, kao i vrednosti protoka gasa nosača, F_f , koji se mora održavati konstantnim, parcijalni pritisak pare adsorbata se izračunava iz jednačine [190]:

$$p = \frac{RTnh}{F_f S} \quad (58)$$

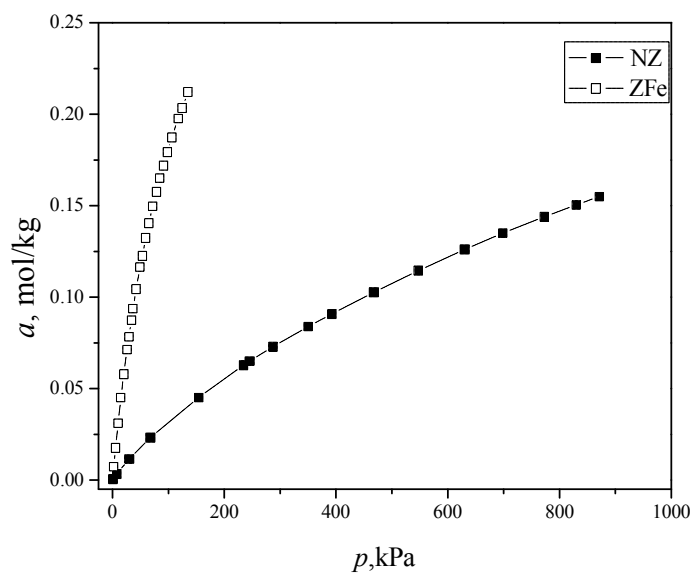
gde su: n - injektovana količina adsorbata, h - visina hromatografskog pika i S – površina hromatografskog pika.

Na slikama 27-30 prikazane su izoterme za sorpciju n -heksana ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$), benzena (C_6H_6), hloroforma (CHCl_3) i tetrahidrofurana (THF), na uzorcima NZ i ZFe na 240 °C.

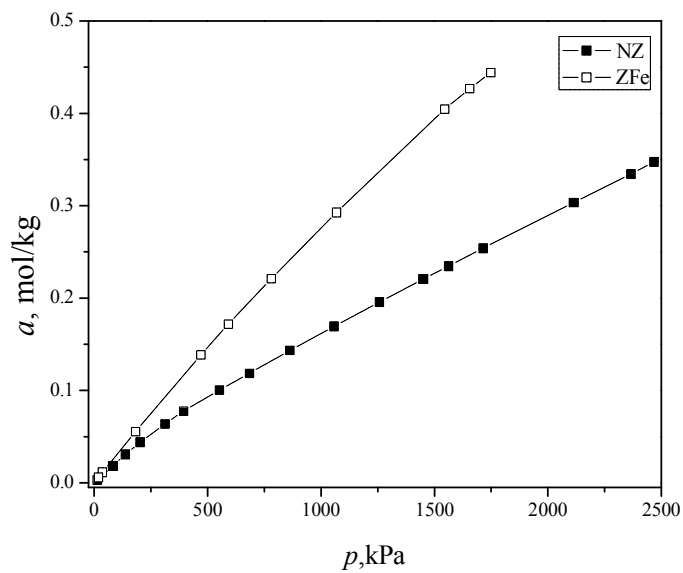
Pune linije predstavljaju krive dobijene fitovanjem eksperimentalnih rezultata primenom B.E.T. jednačine, koja se uobičajeno primenjuje za obradu podataka inverzne gasne hromatografije. Sa slika se uočava dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa B.E.T. modelom, što znači da se sorpcija svih ispitanih sorbenata na NZ i ZFe može opisati B.E.T. jednačinom.



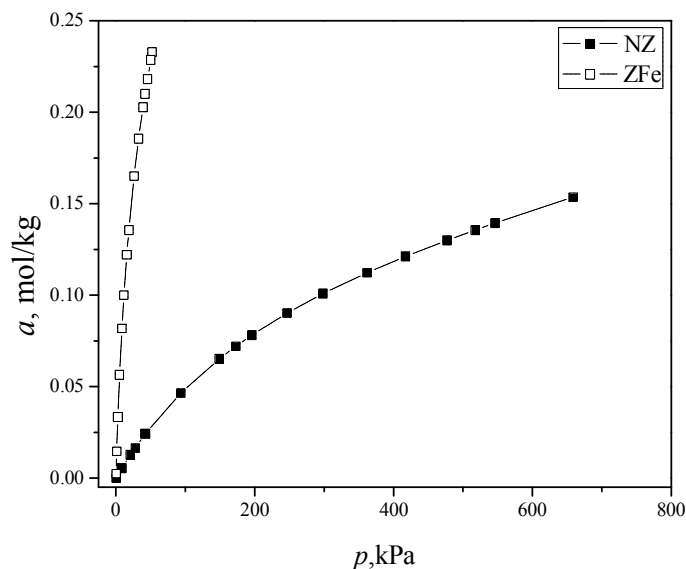
Slika 27. Adsorpcione izoterme n -heksana na NZ i ZFe na 240 °C.



Slika 28. Adsorpcione izoterme C_6H_6 na NZ i ZFe na 240 °C.



Slika 29. Adsorpcione izoterme $CHCl_3$ na NZ i ZFe na 240 °C.



Slika 30. Adsorpcione izoterme THF na NZ i ZFe na 240 °C.

Za određivanje kapaciteta monosloja, α_m , korišćen je linearni oblik B.E.T. jednačine [191, 192]:

$$\frac{p/p_o}{a(1-p/p_o)} = \frac{1}{\alpha_m C} + \frac{(C-1)}{\alpha_m C} (p/p_o) \quad (59)$$

gde su: C – konstanta koja zavisi od toplote adsorpcije i p_o – napon pare adsorbata na temperaturi merenja. Vrednosti p_o su izračunate upotrebom Antoine-ove jednačine korišćenjem literaturnih podataka za $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, CHCl_3 , C_6H_6 i THF [193-195]. Vrednosti α_m i C su izračunate iz nagiba i odsečaka linearnog dela B.E.T. izoterme ($0,05 \leq p/p_o \leq 0,3$) i vrednosti su date u tabeli 10.

Specifična površina, S_a , izračunata je na osnovu vrednosti α_m za određeni adsorbat korišćenjem izraza:

$$S_a = \alpha_m \sigma N \quad (60)$$

gde su: σ - površina koju prekriva jedan molekul adsorbata i N - Avogadrov broj.

Za izračunavanje površine koju prekriva jedan molekul adsorbata, σ , često se koristi metod koji usvaja da je svaki molekul adsorbata okružen sa dvanaest susednih molekula u heksagonalnom pakovanju, smeštenih na isti način na čvrstu površinu kao na ravnu površinu potopljenu u masu adsorbata u tečnom stanju [196]. U skladu sa tim, površina molekula adsorbata u kontaktu sa čvrstom fazom je:

$$\sigma = A_s \left(\frac{M}{N\rho} \right)^{2/3} \quad (61)$$

gde su: M i ρ – molarna masa i gustina adsorbata i A_s – faktor koji je jednak 1,091.

Faktor A_s zavisi od načina na koji se molekuli pakuju u monosloju na površini. U principu, A_s je različit od adsorbata do adsorbata, a takođe zavisi i od prirode površine i od mobilnosti adsorbovanog molekula. Izuzev kod sfernih molekula, na A_s utiče i orijentacija molekula prema površini.

Vrednosti specifične površine, izračunate korišćenjem jednačina 60 i 61, su date u tabeli 10.

Tabela 10. Kapacitet monosloja, α_m , B.E.T. konstanta, C , i specifična površina, S_a , uzoraka NZ i ZFe na 240 °C.

Adsorbat	α_m (mol/kg)		C		S_a (m ² /g)	
	NZ	ZFe	NZ	ZFe	NZ	ZFe
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0,121	0,268	4,30	9,34	28,7	64,0
C ₆ H ₆	0,146	0,350	7,87	29,30	26,9	64,1
CHCl ₃	0,170	0,372	7,73	3,98	28,9	63,5
THF	0,163	0,352	13,86	117	28,3	61,0

Rezultati prikazani u tabeli 10 pokazuju da modifikacija zeolita gvožđe(III)-oksidima u velikoj meri povećava adsorpcioni kapacitet za sve ispitivane adsorbate, što je bilo očekivano imajući u vidu jače interakcije molekula ispitivanih adsorbata sa novoformiranim funkcionalnim grupama na površini ZFe, što je dokazano na osnovu vrednosti slobodne energije adsorpcije određene u uslovima nulte pokrivenosti [197].

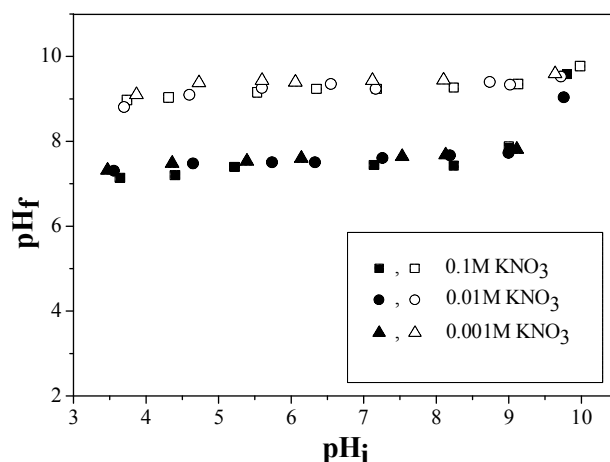
Interakcije između *n*-alkana i čvrste površine se ostvaruju uglavnom disperzionim silama, zbog čega je adsorbovana količina *n*-C₆H₁₄ manja od adsorbovane količine C₆H₆, CHCl₃ i THF, koji uspostavljaju specifične interakcije zeolita. IGC ispitivanja u uslovima nulte pokrivenosti [197] su pokazala da je površina oba zeolita dominantno bazna. Kao što je i očekivano, hloroform je adsorbovan u najvećoj meri na oba zeolita, zahvaljujući jakim kiselo-baznim interakcijama. S druge strane, očekivano je da se THF najmanje adsorbuje, jer predstavlja jaku bazu. Međutim, vrednosti kapaciteta monosloja u oba slučaja su veoma visoke, što ukazuje da površina oba zeolita sadrži i značajan broj kiselih mesta koja ostvaruju jake interakcije sa THF.

Upoređivanjem vrednosti specifične površine koje su dobijene na osnovu adsorpcije *n*-C₆H₁₄, C₆H₆, CHCl₃ i THF sa vrednostima dobijenim standardnom B.E.T. metodom korišćenjem N₂ kao adsorbata na temperaturi tečnog azota (tabela 9), za temperaturu degazacije 240 °C, na kojoj su izvođena i IGC merenja, uočava se dobro slaganje za uzorak NZ, dok su u slučaju ZFe dobijene znatno niže vrednosti. Ove razlike se mogu objasniti razlikama u veličini molekula adsorbata i različitom veličinom pora ova dva uzorka. Molekuli *n*-C₆H₁₄, C₆H₆, CHCl₃ i THF su približno istih dimenzija (1,03 x 0,49 x 0,40; 0,74 x 0,67 x 0,37[198]; 0,75 x 0,95 x 0,58[199]; 0,52 x 0,52 x 0,49[198], u nm, redom) i značajno su veći od molekula N₂. Očigledno je da uzorak ZFe sadrži značajan udeo pora koje nisu dostupne molekulima *n*-C₆H₁₄, C₆H₆, CHCl₃ i THF, a koje su dostupne malim molekulima N₂. S druge strane, sve pore u NZ su podjednako dostupne i molekulima N₂ i molekulima *n*-C₆H₁₄, C₆H₆, CHCl₃ i THF.

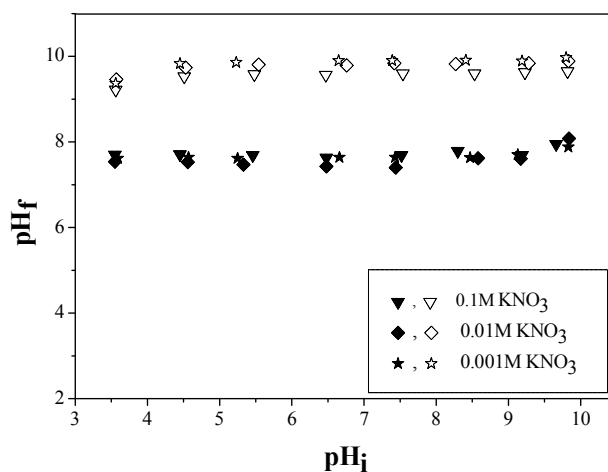
7.1.9. POVRŠINSKA SVOJSTVA ISPITIVANIH SORBENATA

7.1.9.1. Tačka nultog naelektrisanja ispitivanih sorbenata

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{tnn}) uzoraka NZ i ZFe u rastvorima KNO_3 različitih koncentracija, za različiti odnos čvrsto/tečno (slike 31 i 32), određena je na osnovu položaja platoa odnosno prevojne tačke na dijagramu zavisnosti konačne (pH_f) od početne (pH_i) pH vrednosti, $pH_f = f(pH_i)$, kada je gustina površinskog naelektrisanja jednaka nuli.



Slika 31. Rezultati određivanja pH_{tnn} uzoraka NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) u rastvoru KNO_3 različitih koncentracija, pri odnosu čvrsto/tečno = 0,05 g/25 cm³.



Slika 32. Rezultati određivanja pH_{tnn} uzoraka NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) u rastvoru KNO_3 različitih koncentracija, pri odnosu čvrsto/tečno = 0,10 g/25 cm³.

Slike 31 i 32 pokazuju da položaj platoa na dijagramu zavisnosti $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$, za oba uzorka ne zavisi od jonske jačine KNO_3 što ukazuje na indiferentnost upotrebljenog elektrolita, odnosno da ne postoji specifična sorpcija K^+ i NO_3^- -jona na površini uzoraka NZ i ZFe. U slučaju uzorka NZ, pH vrednost platoa ostala je konstantna i pri promeni odnosa čvrsto/tečno i iznosila je $7,5 \pm 0,1$, što je zapravo tačka nultog naelektrisanja netretiranog zeolita. Ova vrednost je u skladu sa rezultatima koje su dobili Alvarez-Azuso i saradnici [8]. U slučaju uzorka ZFe, položaj platoa bio je u izvesnoj meri zavistan od odnosa čvrsto/tečno. Povećanje odnosa čvrsto/tečno od $0,05 \text{ g} : 25 \text{ cm}^3$ do $0,10 \text{ g} : 25 \text{ cm}^3$, pomera plato za $\approx 0,2$ pH jedinice, od $9,3 \pm 0,1$ do $9,5 \pm 0,1$. Ova zavisnost položaja platoa, odnosno, porast tačke nultog naelektrisanja sa odnosom čvrsto/tečno može se objasniti nepotpunim ispiranjem uzorka ZFe posle sinteze, čime se u malim količinama KOH zadržao u uzorku, što je dovelo do pomeranja u položaju platoa ka višim pH vrednostima.

Povišenje tačke nultog naelektrisanja uzorka ZFe u odnosu na uzorak NZ ukazuje na povećanje baznosti površine izazvane modifikacijom, odnosno, baznost grupa formiranih modifikacijom na površini zeolita bila je veća od baznosti funkcionalnih grupa na površini netretiranog zeolita. Važno je napomenuti da su oba uzorka imala visok puferski kapacitet, tj. u širokom opsegu početne pH vrednosti, konačna pH vrednost bila je jednaka vrednosti tačke nultog naelektrisanja. Prema vrednosti pH_{tnn} čistog geotita ($\text{pH}_{\text{tnn}} 9,4 \pm 0,1$) [200], može se pretpostaviti da je faza sličana geotitu, ali ne i kristalna, formirana na celoj površini zeolita. Nedavno sintetizovan gvožđe(III)-zeolit [118] ima značajno niži pH_{tnn} ($7,5 \pm 0,1$), što ukazuje na nižu pokrivenost površine zeolita gvožđe(III)-fazama.

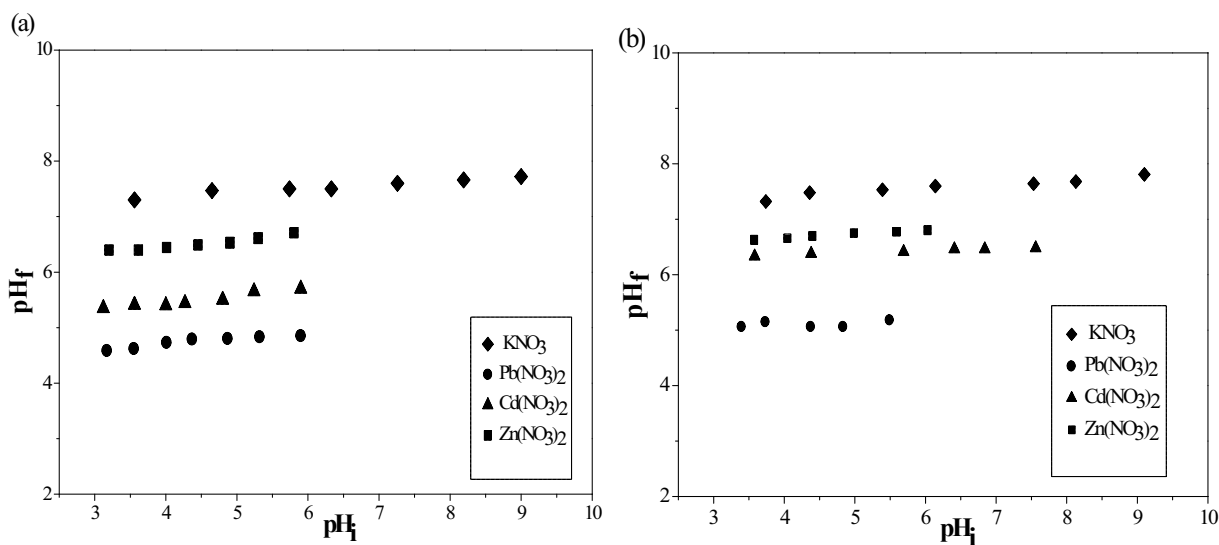
7.1.9.2. Specifična sorpcija katjona

Specifična sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka na uzorcima NZ i ZFe ispitivana je na osnovu pomeranja tačke nultog naelektrisanja. Specifična sorpcija katjona pomera tačku nultog naelektrisanja ka nižim pH vrednostima, odnosno ka višim pH vrednostima u slučaju specifične sorpcije anjona [201, 202].

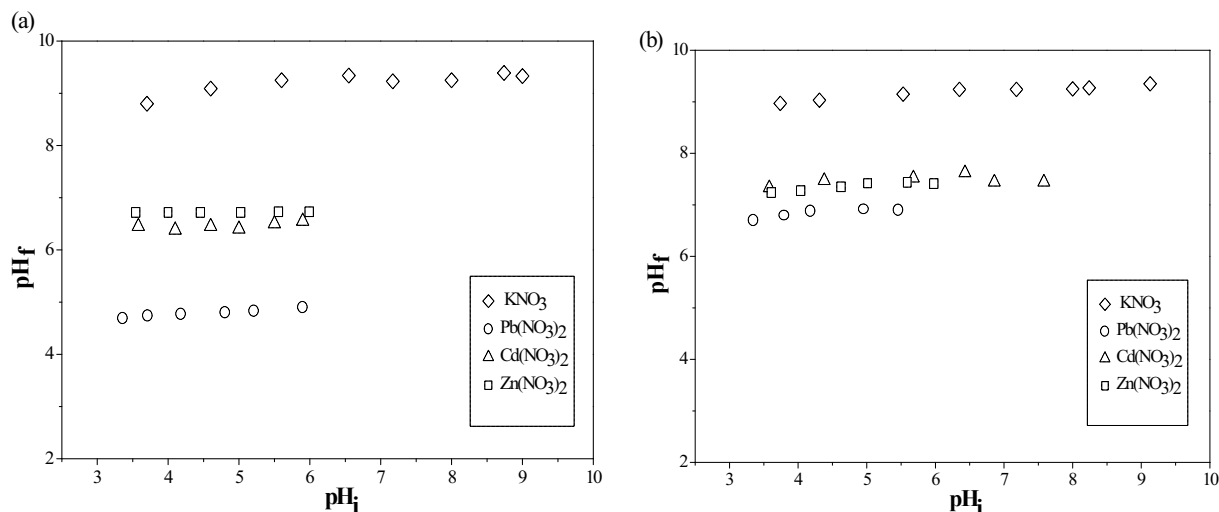
Ova činjenica je iskorišćena za ispitivanje zastupljenosti specifičnih interakcija između površinskih funkcionalnih grupa NZ i ZFe i jona olova, kadmijuma i cinka, jer je pomeranje tačke nultog naelektrisanja pri specifičnoj sorpciji proporcionalno količini specifično sorbovanih jona.

Da bi se utvrdilo da li dolazi do specifične sorpcije katjona na NZ i ZFe, u eksperimentalnom radu su korišćeni rastvori olovo-nitrata, kadmijum-nitrata i cink-nitrata jer je prilikom određivanja tačke nultog naelektrisanja pokazano da ne dolazi do specifične sorpcije NO_3^- -jona na površini NZ i ZFe.

Zavisnosti konačne (pH_f) od početne (pH_i) pH vrednosti pri uravnotežavanju 0,05g uzorka netretiranog i tretiranog zeolita sa rastvorima ispitivanih jona metala koncentracije 0,01 mol/dm^3 i 0,001 mol/dm^3 prikazani su na slikama 33 i 34.



Slika 33. Pomeranje tačke nultog naelektrisanja uzorka NZ u rastvorima ispitivanih metala koncentracije: a) 0,01 mol/dm^3 i b) 0,001 mol/dm^3 .



Slika 34. Pomeranje tačke nultog naelektrisanja uzorka ZFe u rastvorima ispitivanih metala koncentracije: a) 0,01 mol/dm³ i b) 0,001 mol/dm³.

Zavisnosti prikazane na slikama 33 i 34 pokazuju da je došlo do pomeranja položaja tačke nultog naelektrisanja u rastvorima Pb²⁺-, Cd²⁺-, Zn²⁺-jona ka nižim pH vrednostima u odnosu na vrednost koja je za dati odnos čvrsto/tečno utvrđena u rastvoru indiferentnog elektrolita. Dobijeni rezultati pokazuju da dolazi do specifične sorpcije ispitivanih jona i da je srazmerno toj sorpciji tačka nultog naelektrisanja pomerenka ka nižim pH vrednostima.

Pri istoj početnoj koncentraciji, pomeranje pH_{tnn} je najizraženije u slučaju Pb²⁺-jona, zatim Cd²⁺-jona i najslabije u slučaju Zn²⁺-jona.

Pomeranje položaja platoa NZ (slike 33a i 33b) u slučaju Pb²⁺-jona je približno isto za oba korišćena rastvora Pb(NO₃)₂ (od pH vrednosti 7,5 ± 0,1 do 4,8 ± 0,1 u slučaju rastvora koncentracije 0,01 mol/dm³ i na 5,0 ± 0,1 u slučaju rastvora koncentracije 0,001 mol/dm³). U slučaju Cd²⁺-jona pomeranje platoa je izraženije kod rastvora Cd(NO₃)₂·4H₂O koncentracije 0,01 mol/dm³ (sa 7,5 ± 0,1 do 5,5 ± 0,1) (slika 33a), dok je kod rastvora Cd(NO₃)₂·4H₂O koncentracije 0,001 mol/dm³ (slika 33b) položaj platoa pomeren sa 7,5 ± 0,1 do 6,3 ± 0,1. U slučaju Zn²⁺-jona pomeranje položaja platoa je približno isto za oba korišćena rastvora Zn(NO₃)₂·6H₂O (slike 33a i 33b), ali slabije u odnosu na pomeranje platoa kod Pb²⁺- i Cd²⁺-jona (od pH vrednosti 7,5 ± 0,1 do 6,5 ± 0,1).

Za ZFe pomeranje položaja platoa se dosta razlikuje u zavisnosti od koncentracije ispitivanih rastvora (slike 34a i 34b). Promena položaja platoa najizraženija je za Pb^{2+} -jon, dok je za Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jone približno ista. Za rastvor koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$ položaj platoa je pomeren sa $9,3 \pm 0,1$ na $4,7 \pm 0,1$ u slučaju Pb^{2+} -jona i na $6,3 \pm 0,1$ i na $6,7 \pm 0,1$ u slučaju Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona redom (slika 34a). Za rastvore koncentracije $0,001 \text{ mol/dm}^3$ (slika 34b) plato je pomeren sa $9,3 \pm 0,1$ na $7,0 \pm 0,1$ za Pb^{2+} -jon i na $7,5 \pm 0,1$ i na $7,3 \pm 0,1$ u slučaju Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona redom, što ukazuje na to da je pri većim koncentracijama kod sva tri ispitivana metala specifična sorpcija izraženija.

Uporednom analizom pomeranja tačke nultog naelektrisanja ispitivanih metala na uzorcima NZ i ZFe, uočava se da je pomeranje izraženije na uzorku ZFe na osnovu čega se može zaključiti da je specifična sorpcija sva tri ispitivana jona izraženija na uzorku ZFe u odnosu na uzorak NZ. Rezultati ukazuju na prisustvo velikog broja funkcionalnih grupa na površini modifikovanog zeolita sposobnih za formiranje kompleksa sa ispitivanim jonima ($-\text{M}-\text{O}-\text{Me}$, gde je $\text{M} \equiv \text{Fe}, \text{Al}$ ili Si i $\text{Me} \equiv \text{Pb}, \text{Cd}$ ili Zn) ili da funkcionalne grupe formirane na površini ZFe imaju veći afinitet za ispitivane jone. Očigledno, formirani sloj amorfnog gvožđe(III)-oksidohidroksida sa površinom obezbeđuje veliki broj funkcionalnih grupa sposobnih za učestvovanje u specifičnoj sorpciji.

Kao što je već pomenuto, količina specifično sorbovanih jona na površini čvrstih materija veoma zavisi od: naelektrisanja, radijusa hidratisanog jona, energije hidratacije, elektronegativnosti metala itd. [8, 52, 53, 76, 77, 202].

Prema Castaldi [133, 203], priroda katjona koji nisu deo građe zeolita je glavni faktor u interakcijama voda - katjon i voda - voda. Prema tome, očigledno je da će katjon sa većim naelektrisanjem imati jači uzajamni uticaj sa zajedničkim elektronskim parom atoma kiseonika iz vode. U zeolitima je ovaj uzajamni uticaj između dvovalentnih katjona i kiseonika iz vode u kanalima zeolita vrlo jak, čime se i objašnjava dobar sorpcioni kapacitet zeolita prema ispitivanim dvovalentnim katjonima metala. Naelektrisanje Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona je isto, ali postoje razlike u drugim parametrima.

Zbog interakcije jon-dipol u vodenim rastvorima elektrolita katjoni metala su hidratisani. Katjone metala najčešće okružuje 6, a ređe 4 molekula vode. Joni većeg radijusa manje hidratišu i time se bolje sorbuju jer mogu ući u kanale strukture. Takođe, pokretljivost jona u rastvorima

raste sa porastom jonskog radijusa [204], jer se smanjuje veličina hidratisanog jona. Erdem i saradnici [64] ukazuju da su joni dvovalentnih metala (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Mn^{2+}) u vodenim rastvorima okruženi sa 6 molekula vode i ovom obliku prolaze kroz kanale u zeolitu. Imajući u vidu da je naelektrisanje ispitivanih katjona isto (+2), ova grupa autora je pokazala da je za fenomen sorpcije vrlo značajan radijus hidratisanog katjona i da se hidratisani katjon najvećeg radijusa najslabije sorbuje, a najbolje je sorbovan hidratisani katjon najmanjeg radijusa. Hidratirani joni zauzimaju veliki prostor i zbog toga malo jona može proći kroz šupljine i kanale u zeolitu [203]. Alvarez-Ayuso i saradnici [8] su zaključili da određena količina hidratacione vode mora biti uklonjena iz hidratiranih jona da bi oni mogli da uđu u pore zeolita. Do sličnih zaključka došli su i Wingenfelder i saradnici [182] koji tvrde da su jedino dehidratirani katjoni dovoljno mali da uđu u zeolitske kanale.

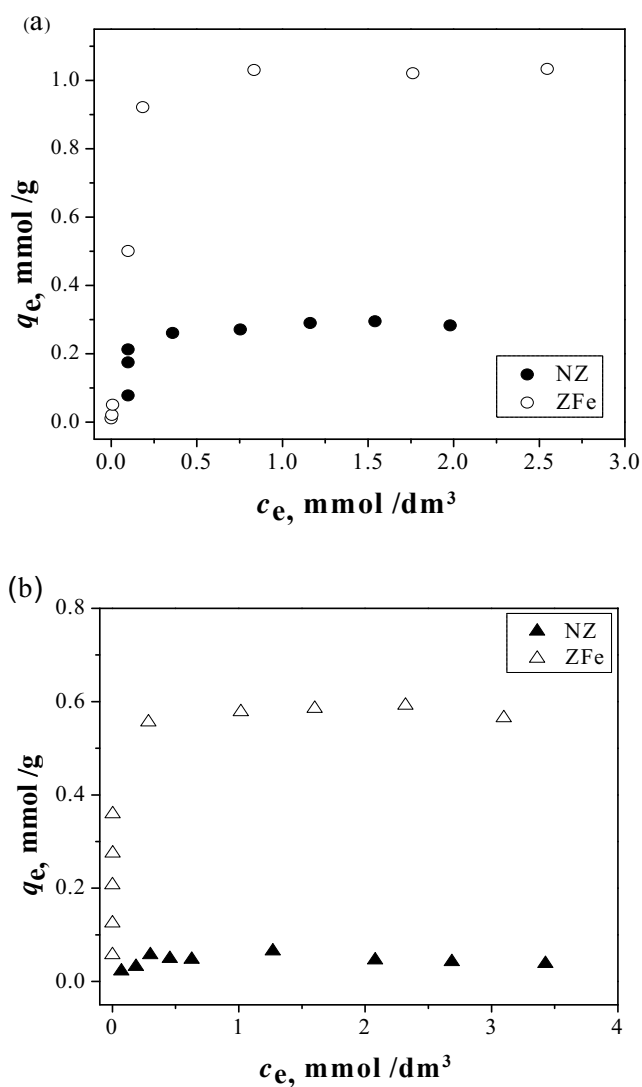
Radijusi hidratiranih katjona ispitivanih u ovom radu iznose: $r_{\text{h}}(\text{Pb}^{2+}) = 0,401$ nm, $r_{\text{h}}(\text{Cd}^{2+}) = 0,426$ nm i $r_{\text{h}}(\text{Zn}^{2+}) = 0,430$ nm. Pored veličine radijusa hidratiranog jona, za objašnjenje fenomena sorpcije veoma je važna i vrednost energije hidratacije [77, 182, 205-207]. Prema Wingenfelder i saradnicima [182] niža vrednost energije hidratacije ukazuje da ispitivani katjon lakše gubi svoju hidratacionu sferu i bolje se sorbuje pa na osnovu toga pomenuta grupa autora objašnjava bolji sorpcioni kapacitet Pb^{2+} -jona u odnosu na Cd^{2+} -jon. Od ispitivanih katjona, najmanju energiju hidratacije ima Pb^{2+} -jon ($E_{\text{h}} = -1481$ kJ/mol), zatim Cd^{2+} -jon ($E_{\text{h}} = -1807$ kJ/mol), pa Zn^{2+} -jon ($E_{\text{h}} = -2046$ kJ/mol). Još jedan od bitnih faktora koji utiče na sorpcioni kapacitet katjona jeste elektronegativnost metala [77, 207] – što je metal elektronegativniji to je sorpcija veća. Vrednosti elektronegativnosti ispitivanih metala opadaju u sledećem nizu: 1,9 (Pb^{2+}) > 1,7 (Cd^{2+}) > 1,6 (Zn^{2+}) [8, 77, 202].

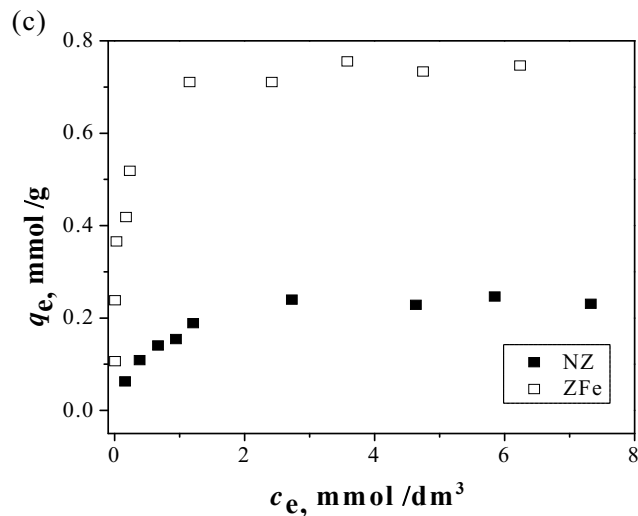
Smanjenje radijusa hidratiranog katjona i energije hidratacije, a povećanje elektronegativnosti metala dovodi do veće tendencije za specifičnu sorpciju jona [76, 202]. Specifična sorpcija je, dakle, najveća kod Pb^{2+} -, zatim Cd^{2+} -, a najniža u slučaju Zn^{2+} -jona, kao što je i dobijeno eksperimentalnim određivanjem.

7.2. SORPCIJA Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -JONA

7.2.1. SORPCIJA ISPITIVANIH KATJONA IZ JEDNOKOMPONENTNIH RASTVORA U DEJONIZOVANOJ VODI

Zavisnosti količina sorbovanih jona olova, kadmijuma i cinka na NZ i ZFe od ravnotežne koncentracije jona u rastvorima (sorpcione izoterme) na temperaturi 25 °C, prikazane su na slici 35, dok je na slici 36 dat uporedni prikaz adsorpcionih izoterma.





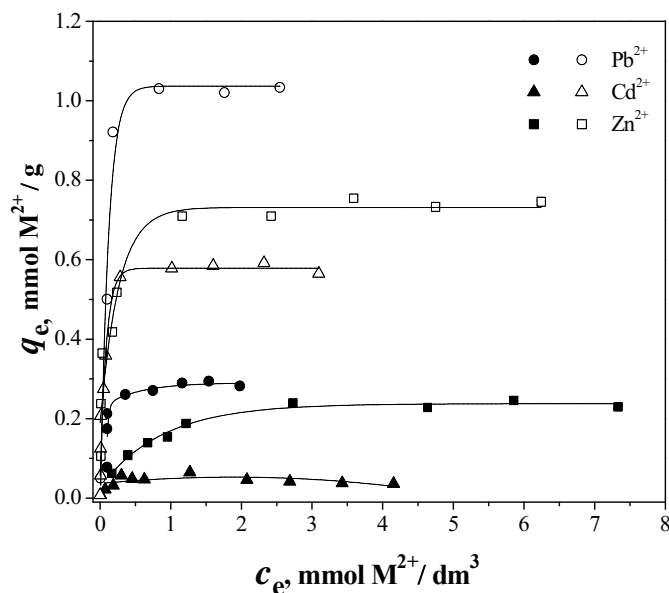
Slika 35. Sorpcione izoterme za a) Pb^{2+} - b) Cd^{2+} - i c) Zn^{2+} -jon na uzorcima NZ i ZFe.

Na sorpcionoj izotermi za Pb^{2+} -jon na uzorcima NZ i ZFe (slika 35a), uočava se skokovit porast sorpcije pri nižim koncentracijama, a zatim blaži porast uz dostizanje ravnoteže. Maksimalni sorpcioni kapacitet Pb^{2+} -jona na NZ iznosi $\sim 0,30$ mmol/g dok je na ZFe oko tri puta veći i iznosi $\sim 1,0$ mmol/g. Sa sorpcione izoterme za Cd^{2+} -jon na uzorcima NZ i ZFe-a (slika 35b), uočava se da je sorpcioni kapacitet netretiranog zeolita znatno manji u odnosu na sorpcioni kapacitet prema Pb^{2+} -jonu i da značajne koncentracije Cd^{2+} -jona zaostaju u rastvoru nakon uravnotežavanja već pri prvim ispitivanim koncentracijama, a da maksimalni sorpcioni kapacitet Cd^{2+} -jona na NZ iznosi 0,05 mmol/g. Međutim, prilikom sorpcije Cd^{2+} -jona na modifikovanom zeolitu, sorpcioni kapacitet je izuzetno povećan (preko 10 puta) i iznosi $\sim 0,60$ mmol/g. U slučaju sorpcije Zn^{2+} -jona na netretiranom zeolitu zapaža se manji maksimalni sorpcioni kapacitet u odnosu na Pb^{2+} -jon, a veći u odnosu na Cd^{2+} -jon i iznosi $\sim 0,23$ mmol/g, dok pri sorpciji na modifikovanom zeolitu dolazi do znatnog povećanja sorpcionog kapaciteta tako da maksimalni sorpcioni kapacitet ZFe za Zn^{2+} -jone iznosi $\sim 0,74$ mmol/g (slika 35c).

Sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na prirodnim i modifikovanim zeolitima proučavana je od strane više autora. Vrednosti sorpcionih kapaciteta zeolita prema pomenutim katjonima [8, 181, 208] su u nekim slučajevima bliske, a u nekim različite od kapaciteta sorpcije zeolita ispitivanog u ovom radu. Različite vrednosti sorpcionog kapaciteta mogu se objasniti poreklom

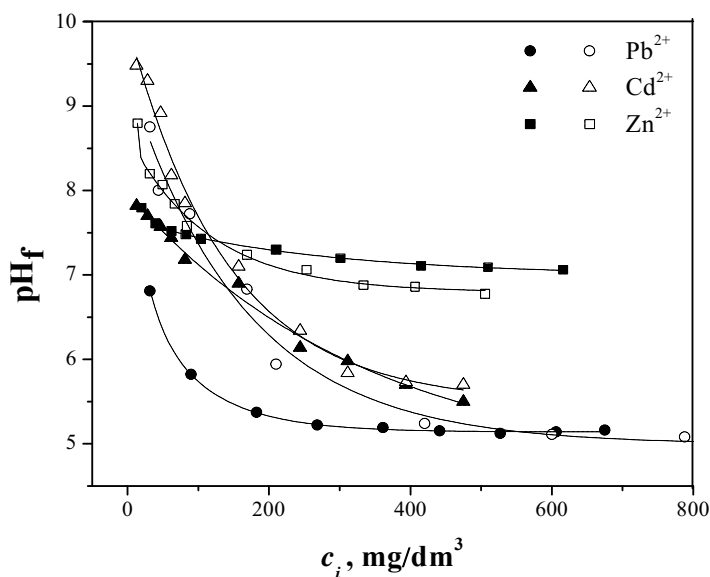
uzoraka, hemijskim sastavom, čistoćom i prisustvom primesa, obradom i hemijskim modifikacijama. Feng i saradnici [119] su prilikom proučavanja sorpcije Pb^{2+} - i Cd^{2+} -jona dobili vrednosti 0,28 mmol/g za Pb^{2+} -jon i 0,098 mmol/g za Cd^{2+} -jon. Vrednost za Pb^{2+} -jon je približna vrednosti dobijenoj u ovom radu za netretirani zeolit (0,30 mmol/g za Pb^{2+} -jon), dok je vrednost za Cd^{2+} -jon viša u odnosu na vrednost dobijenu u ovom radu (0,05 mmol/g za Cd^{2+} -jon). Vrednost sorpcionog kapaciteta Zn^{2+} -jona od 0,29 mmol/g, koju su dobili Erdem i saradnici [64] je takođe slična vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta Zn^{2+} -jona na netretiranom zeolitu dobijenom u ovom radu, a koja iznosi 0,23 mmol/g.

Uporedni prikaz sorpcionih izoterma za uzorke NZ i ZFe (slika 36) jasno pokazuje da je sorpcioni kapacitet modifikovanog zeolita znatno veći u odnosu na nemodifikovani zeolit. Modifikacija je dovela do poboljšanja sorpcionih svojstava zeolita prema svim ispitivanim jonima, koje je najizraženije kod sorpcije Cd^{2+} -jona, a zatim i kod Zn^{2+} - i Pb^{2+} -jona. Ovo poboljšanje može se objasniti prisustvom amorfne faze gvožđe(III)-oksidohidroksida koja takođe ima aktivne centre za sorpciju, kao i velikom specifičnom površinom ZFe.



Slika 36. Uporedni prikaz sorpcionih izoterma Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli).

Slika 38 jasno pokazuje da su sorpcioni kapaciteti modifikovanog zeolita za sva tri ispitivana jona viši u odnosu na netretirani zeolit i da afinitet i NZ i ZFe prema Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} -jonima opada u sledećem nizu: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, odnosno najbolje se sorbuje Pb^{2+} , pa Zn^{2+} i najmanje Cd^{2+} -jon. Afinitet površine prema ispitivanim jonima, utvrđen na osnovu prikazanih sorpcionih izoterma nije u skladu sa zaključkom koji je izveden iz zavisnosti pomeranja tačke nultog naelektrisanja od vrste ispitivanih katjona. Pomeranje tačke nultog naelektrisanja zeolita (i NZ i ZFe) u rastvoru ispitivanih jona rezultat je specifične sorpcije datih katjona, a vrednosti prikazane sorpcionim izotermama (slika 36) predstavljaju ukupne količine jona koje se uklanjaju ovim sorbentima iz vodenih rastvora i to svim mehanizmima sorpcije.



Slika 37. Zavisnost konačnih pH vrednosti nakon uravnotežavanja uzoraka NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) sa rastvorima Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} -jona, pri početnoj pH vrednosti 5,5 i temperaturi 25 °C.

Zavisnost konačnih pH vrednosti nakon uravnotežavanja uzoraka NZ i ZFe sa rastvorima Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} -jona pri početnoj pH vrednosti 5,5 i temperaturi 25 °C, prikazana je na slici 37. Za uzorke NZ i ZFe uravnotežene sa rastvorom inertnog elektrolita (KNO_3), konačne pH vrednosti su nezavisne od koncentracije jona (slike 35 i 36) i pri početnoj pH vrednosti 5,5 bile su 7,5 (za uzorak NZ) i 9,3 (za uzorak ZFe), koje odgovaraju vrednosti tačke nultog

naelektrisanja datih uzoraka. Međutim, nakon uravnotežavanja NZ i ZFe sa rastvorima Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona konačne pH vrednosti su opadale sa porastom početne koncentracije jona, odnosno sa povećanjem količine sorbovanih jona. Promena vrednosti pH rastvora tokom procesa sorpcije je rezultat interakcija površinskih funkcionalnih grupa sorbenta sa vodom i jonskim vrstama prisutnim u vodi.

Promena u konačnim pH vrednostima sa promenom koncentracije jona je dokaz specifične sorpcije jona. Najveća promena u konačnoj pH vrednosti u odnosu na pH_{tn} za oba uzorka je primećena u slučaju Pb^{2+} -, onda Cd^{2+} -, a najmanji u slučaju Zn^{2+} -jona, koja je u saglasnosti sa pomeranjem tačke nultog naelektrisanja, tj. afinitet površinskih funkcionalnih grupa sorbenata za jone opada u nizu: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Promene u konačnim pH vrednostima u odnosu na pH_{tn} bile su veće za uzorak ZFe nego za uzorak NZ, što ukazuje na uklanjanje veće količine jona iz rastvora specifičnom sorpcijom na uzorku ZFe nego na uzorku NZ, što je jedan od razloga što je sorpcioni kapacitet uzorka ZFe veći nego kod uzorka NZ.

Pored toga, drugi razlozi za viši sorpcioni kapacitet ZFe u odnosu na NZ je viša tačka nultog naelektrisanja ZFe u odnosu na NZ koja uzrokuje veće konačne pH vrednosti pri nižim koncentracijama jona (kada je količina specifične sorpcije jona mala), što olakšava taloženje hidroksida metala. Pri višim koncentracijama jona, specifična sorpcija je izraženija, tako da pH vrednosti su niže i doprinos taloženja hidroksida ukupnom kapacitetu sorpcije je zanemarljiv. Kao što je već navedeno, specifična sorpcija Zn^{2+} -jona je najmanje izražena, a samim tim je i smanjenje pH bilo najniže, odnosno konačna pH vrednost je bila najviša (slika 37). Imajući u vidu da je $\text{Zn}(\text{OH})_2$ najmanje rastvorljiv hidroksid u poređenju sa rastvorljivošću $\text{Pb}(\text{OH})_2$ i $\text{Cd}(\text{OH})_2$, doprinos taloženja hidroksida ukupnom kapacitetu sorpcije je najveći u slučaju Zn^{2+} -jona. Ovo bi mogao biti jedan od razloga većeg kapaciteta sorpcije oba uzorka za Zn^{2+} - nego za Cd^{2+} -jone, za koje je specifična sorpcija bila izraženija.

Sorpcioni kapacitet uzorka NZ bio je najviši za Pb^{2+} -jon ($\approx 0,30$ mmol/g), ali čak i u ovom slučaju, dobijena vrednost je niža od kapaciteta izmene katjona ($1,38$ mmol M^+ /g = $0,69$ mmol M^{2+} /g). S druge strane, sorpcioni kapacitet uzorka ZFe za Pb^{2+} -jon bio je veći ($1,0$ mmol/g) od CEC ($1,20$ mmol M^+ /g = $0,60$ mmol M^{2+} /g). U uzorku NZ, većina izmenljivih jona su Ca^{2+} - i Mg^{2+} -joni, dok su u slučaju ZFe dominantni izmenljivi joni su K^+ -joni (tabela 7). Tokom uravnotežavanja uzoraka zeolita sa rastvorima Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona, joni manjeg

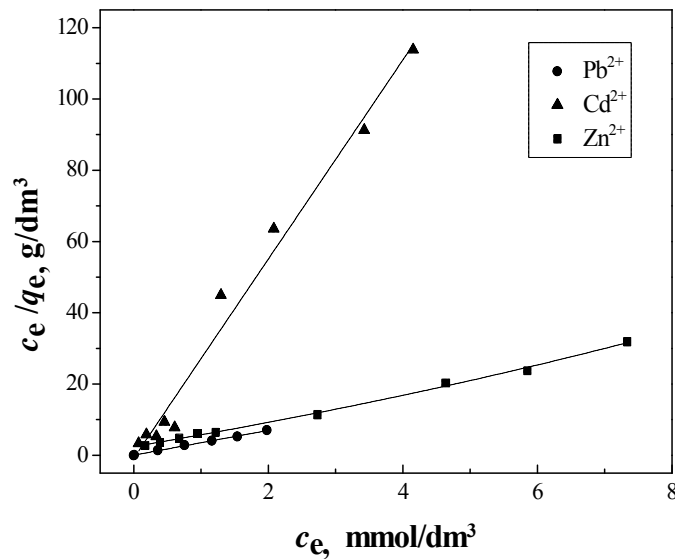
naelektrisanja mnogo lakše učestvuju u izmeni jona i iz tog razloga izmena jona je izraženija kada je izmenljivi jon K^+ -jon nego kada su izmenljivi joni Ca^{2+} - i Mg^{2+} -joni.

Dobijeni rezultati pokazuju da je izmena jona kao mehanizam uklanjanja Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz rastvora mnogo efikasnija u slučaju ZFe nego u slučaju NZ, što predstavlja još jedan razlog većeg sorpcionog kapaciteta ZFe u odnosu na NZ. Slične rezultate su dobili i drugi autori koji su ispitivali sorpciju Zn^{2+} -jona [30] i Pb^{2+} -jona [118] na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu. Nakon uravnotežavanja sa ZFe, gvožđe nije detektovan u rastvorima, što potvrđuje da nije došlo ni do rastvaranja gvožđe(III)-oksidihidroksida, niti do jonske izmene ispitivanih jona sa eventualno prisutnim izmenljivim jonom gvožđa. Među ispitivanim jonima, jonska izmena Pb^{2+} -jona je najveća, jer je poluprečnik hidratisanog jona i energija hidratacije najmanja u slučaju Pb^{2+} -jona [77, 119, 202]. S druge strane, jonskoj izmeni najmanje podležu Zn^{2+} -joni, jer su ovi hidratirani joni najveći i energija hidratacije je najviša, pa je najteže ukloniti hidratacioni sloj i omogućiti Zn^{2+} -jonima da uđu u kanale zeolita.

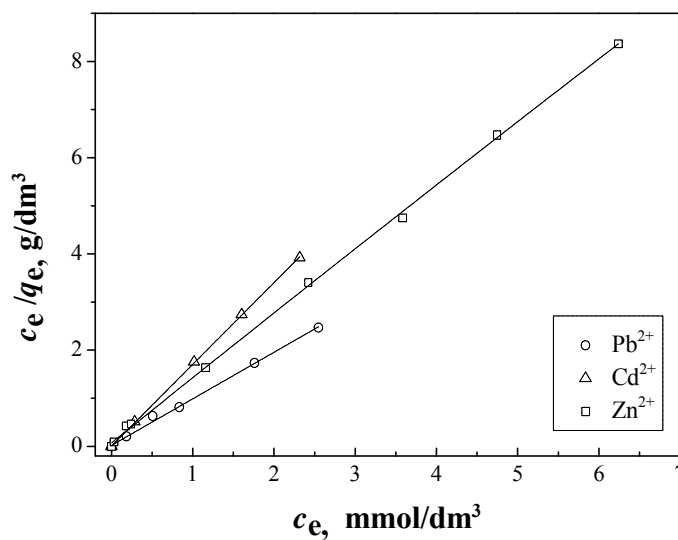
Imajući u vidu razmatrane mehanizme sorpcije, može se reći da ZFe i NZ imaju najveći afinitet za Pb^{2+} -jone, zbog najizraženije jonske izmene i specifične sorpcije. Veći sorpcioni kapacitet za Zn^{2+} -jone nego za Cd^{2+} -jone, uprkos nižoj specifičnoj sorpciji i izmeni jona, je verovatno posledica velikog taloženja hidroksida zbog više pH vrednosti usled manje specifične sorpcije.

U cilju što boljeg opisivanja sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa tri modela adsorpcionih izoterma: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i Dubinin–Radushkevich-ovim (DR) modelom.

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe, dobijeni primenom jednačine za linearizovani Langmuir-ov model (15) prikazani su na slikama 38 i 39 redom, a izračunate vrednosti za q_m i K_L , kao i odgovarajući koeficijenti korelacije (R^2) sistematizovani su u tabeli 11.



Slika 38. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorku NZ korišćenjem linearizovanog oblika Langmuir-ove izoterme.

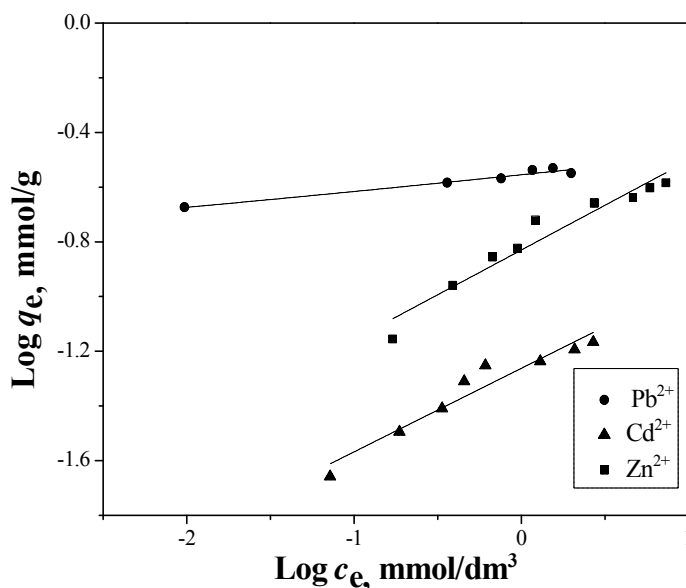


Slika 39. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorku ZFe korišćenjem linearizovanog oblika Langmuir-ove izoterme.

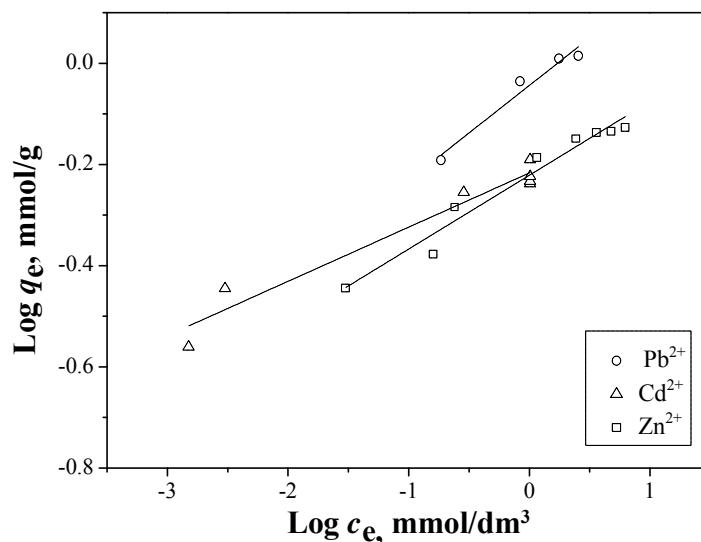
Tabela 11. Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog modela za sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe na 25 °C.

Jon	Sorbent	K_L (dm^3/mmol)	q_m (mmol/g)	R^2
Pb^{2+}	NZ	7,77	0,287	0,998
	ZFe	51,71	1,03	0,997
Cd^{2+}	NZ	0,044	0,036	0,983
	ZFe	73,70	0,589	0,999
Zn^{2+}	NZ	0,136	0,25	0,994
	ZFe	9,27	0,75	0,999

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe, dobijeni primenom jednačine za linearizovani Freundlich-ovog model (18) prikazani su na slikama 40 i 41 redom, a u tabeli 12 su sistematizovane vrednosti konstanti Freundlich-ovog modela.



Slika 40. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorku NZ korišćenjem linearizovanog oblika Freundlich-ove izoterme.

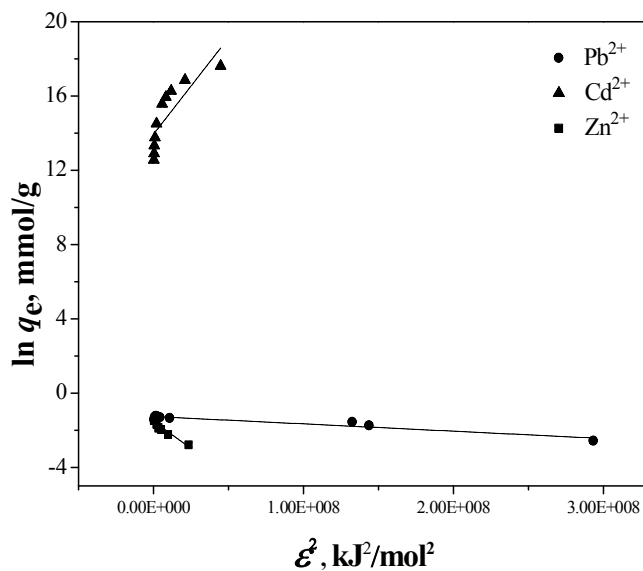


Slika 41. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorku ZFe korišćenjem linearizovanog oblika Frojndlih-ove izoterme.

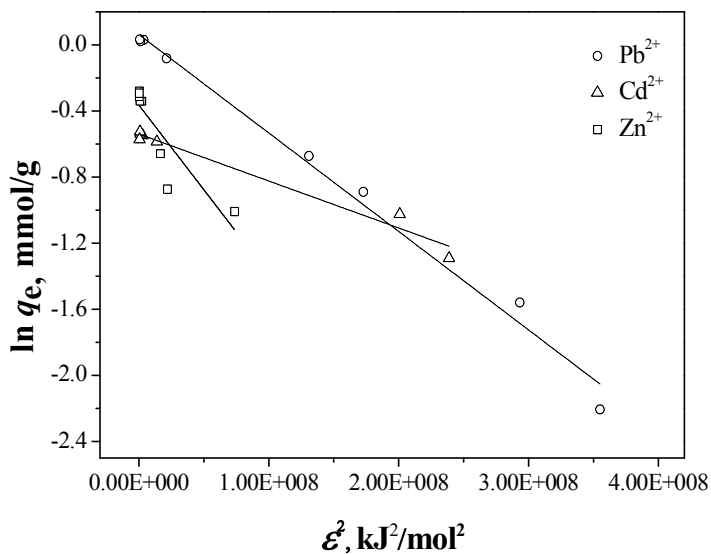
Tabela 12. Konstante K_f i $1/n$ Frojndlih-ovog modela i koeficijenti korelacije (R^2) za sorpciju Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na NZ i ZFe.

Jon	Sorbent	K_f (mmol ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ /g)	1/n	R^2
Pb ²⁺	NZ	0,278	0,060	0,966
	ZFe	1,00	0,043	0,826
Cd ²⁺	NZ	0,041	0,101	0,256
	ZFe	0,588	0,104	0,948
Zn ²⁺	NZ	0,144	0,341	0,879
	ZFe	0,608	0,148	0,930

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za sorpciju Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorcima NZ i ZFe, dobijeni primenom jednačine za linearizovani DR model (20) prikazani su na slikama 42 i 43 redom, a u tabeli 13 su prikazane vrednosti q_m i β izračunate iz nagiba pravih i odsečaka na y-osi, zajedno sa korelacionim faktorima.



Slika 42. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorku NZ korišćenjem linearizovanog oblika DR izoterme.



Slika 43. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorku ZFe korišćenjem linearizovanog oblika DR izoterme.

Tabela 13. Vrednosti parametara DR modela za sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe.

Jon	Sorbent	q_m (mmol/g)	$\beta 10^9$ (mol ² /J ²)	R^2
Pb^{2+}	NZ	0,284	3,94	0,992
	ZFe	1,06	5,96	0,990
Cd^{2+}	NZ	0,046	15,4	0,644
	ZFe	0,583	2,84	0,975
Zn^{2+}	NZ	0,219	58,5	0,933
	ZFe	0,694	10,2	0,788

Poređenjem korelacionih faktora R^2 iz tabela 11 - 13, očigledno je da se proces sorpcije ispitivanih jona na modifikovanom i nedomifikovanom zeolitu najbolje opisuje Langmir-ovim modelom. Takođe, maksimalni sorpcioni kapaciteti izračunati primenom Langmuir-ove izoterme su veoma bliski eksperimentalno određenim kapacitetima sa platoa grafika $q_e = f(c_e)$. Veće vrednosti Langmuir-ove konstante, K_L za ZFe u odnosu na vrednosti K_L za NZ, ukazuju na veći afinitet aktivnih mesta na površini ZFe prema ispitivanim jonima, odnosno da Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -joni uspostavljaju jače veze sa ZFe nego sa NZ.

Na osnovu dobijenih vrednost konstante K_L , korišćenjem jednačine (16) izračunati su separacioni faktori R_L . Za različite početne koncentracije jona (od 40-800 mg/dm³), izračunate vrednosti faktora R_L kreću se u granicama 0,456 – 0,0483 za Pb^{2+} -jon; 0,995 – 0,843 za Cd^{2+} -jon i 0,9620 – 0,434 za Zn^{2+} -jon za NZ, a 0,0839 – 0,00508 za Pb^{2+} -jon; 0,106 – 0,0032 za Cd^{2+} -jon i 0,337 – 0,0138 za Zn^{2+} -jon za ZFe. Na osnovu dobijenih R_L vrednosti, koje su u granicama $0 < R_L < 1$ zaključuje se da je u svim slučajevima zastupljena favorizovana sorpciju [54]. Što su vrednosti R_L bliže nuli, tim je sorpcija u većoj meri favorizovana, pa se i na osnovu toga zaključuje da je sorpcija na ZFe u većoj meri favorizovana od sorpcije na NZ, odnosno da jače veze ispitivani joni uspostavljaju sa ZFe nego sa NZ.

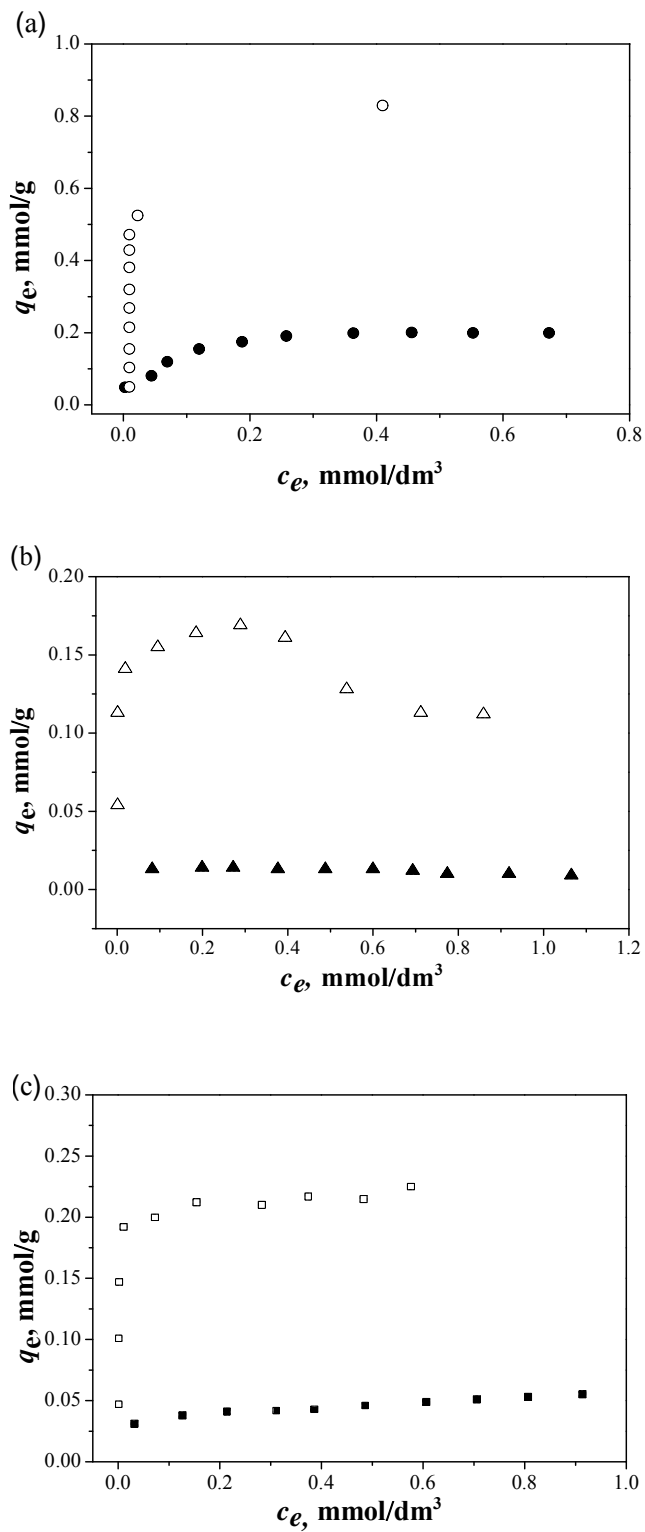
Iako pretpostavke na kojima je zasnovano izvođenje Langmuir-ove jednačine ne odgovaraju uslovima u realnim sorpcionim sistemima, pokazano je u literaturi da se ovom jednačinom može opisati niz sorpcionih ravnoteža, a u najvećem broju slučajeva se sorpcija jona

dvovalentnih metala najbolje opisuje upravo ovim modelom. Angove i saradnici [209] su ukazali na to da Langmuir-ov model, osim ravnotežne koncentracije jona metala u rastvoru, ne uzima u obzir druge efekte, kao što su pH, koncentracija sorbenta (koja može da utiče na pH, ili koncentraciju nekih jonskih vrsta u rastvoru) itd. To znači da se pomoću Langmuir-ovog empirijskog modela ne mogu definisati udeli različitih sorpcionih mehanizama, već predstavlja ukupni proces. Međutim, imajući u vidu da se rezultati sorpcije Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona na NZ i ZFe najbolje slažu sa Langmuir-ovim modelom, može se pretpostaviti da su sorpciona mesta na NZ i ZFe ekvivalentna i da se formira monosloj jona na površini sorbenta.

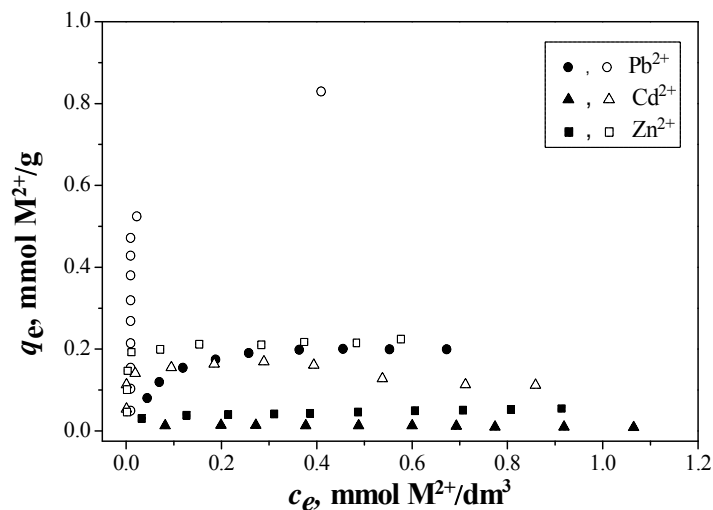
7.2.2. SORPCIJA ISPITIVANIH KATJONA IZ VIŠKOMPONENTNIH RASTVORA U DEJONIZOVANOJ VODI

Sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu je proučavana kako bi se utvrdio uticaj konkurentskog efekta na efikasnost uklanjanja jona pri različitim početnim koncentracijama.

Zavisnosti količina sorbovanih jona olova, kadmijuma i cinka kao funkcije njihove ravnotežne koncentracije u ekvimolarnim višekomponentnim rastvorima na NZ i ZFe na temperaturi 25 °C, prikazane su na slici 44, dok je na slici 45 dat uporedni prikaz zavisnosti količina sorbovanih svih ispitivanih jona kao funkcija ravnotežne koncentracije u ekvimolarnim višekomponentnim rastvorima na NZ i ZFe na temperaturi 25 °C.



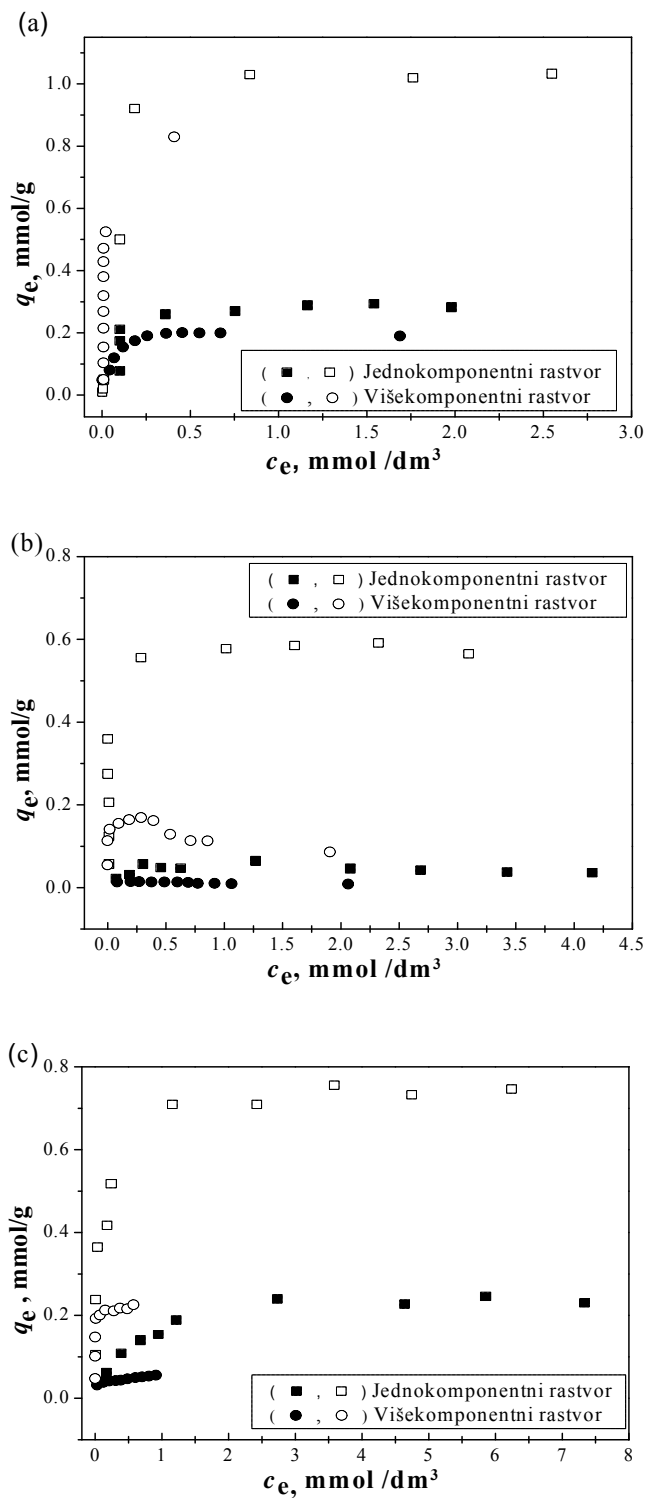
Slika 44. Sorpcione izoterme za a) Pb^{2+} - b) Cd^{2+} - i c) Zn^{2+} -jon na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora.



Slika 45. Uporedni prikaz sorpcionih izoterma Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora.

Na osnovu slike 44 može se zaključiti da je sorpcioni kapacitet modifikovanog zeolita, prema sva tri ispitivana jona, veći u odnosu na netretiran zeolit, dok se sa slike 45 uočava da selektivnost NZ i ZFe prema navedenim jonima iz ekvimolarnog višekomponentnog rastvora opada u nizu: $Pb^{2+} \gg Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

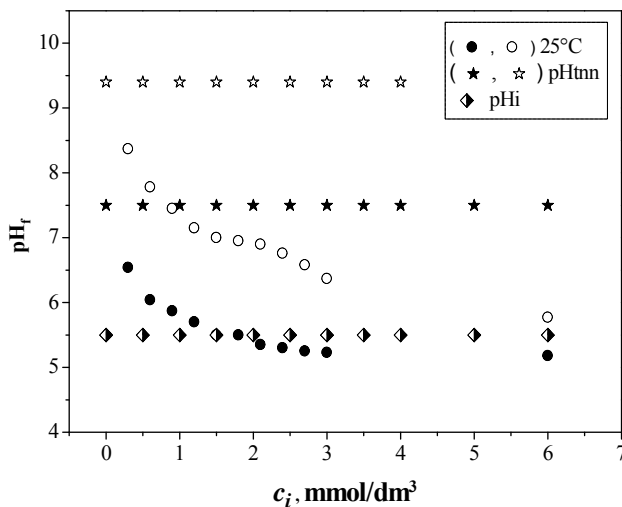
Uporedni prikaz zavisnosti količina sorbovanih jona olova, kadmijuma i cinka u funkciji njihove ravnotežne koncentracije u jednokomponentnim i ekvimolarnim višekomponentnim rastvorima na NZ i ZFe na temperaturi 25 °C, prikazan je na slici 46. Generalno, pri sorpciji iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora, količina određenog jona sorbovana po gramu sorbenta manja je nego u slučaju sorpcije iz jednokomponentnih sistema, što je u saglasnosti sa publikovanim rezultatima različitih autora [9, 18, 134, 210].



Slika 46. Uporedni prikaz sorpcionih izoterma za a) Pb^{2+} - b) Cd^{2+} - i c) Zn^{2+} -jon na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) iz jednokomponentnih i ekvimolarnih višekomponentnih rastvora.

Na osnovu slike 46 uočljive su razlike u sorpcionim kapacitetima ispitivanih sorbenata za Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jone iz višekomponentnih ekvimolarnih rastvora u odnosu na sorpcioni kapacitet iz jednokomponentnih sistema [211], kao i da je u ekvimolarnom višekomponentnom rastvoru kompetativni efekat ispitivanih katjona izazvao smanjenje sorpcije. Kapacitet sorpcije Pb^{2+} -jona na NZ i ZFe iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora je malo manji od kapaciteta sorpcije iz jednokomponentnih sistema (0,30 mmol Pb^{2+} /gNZ i 1,0 mmol Pb^{2+} /gZFe u slučaju jednokomponentnih sistema i 0,19 mmol Pb^{2+} /gNZ i 0,82 mmol Pb^{2+} /gZFe u slučaju ekvimolarnih višekomponentnih sistema), dok su sorpcioni kapaciteti Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona znatno manji u slučaju sorpcije iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora nego iz jednokomponentnih rastvora (0,05 mmol Cd^{2+} /gNZ i 0,60 mmol Cd^{2+} /gZFe u slučaju jednokomponentnih sistema i 0,01 mmol Cd^{2+} /gNZ i 0,11 mmol Cd^{2+} /gZFe u slučaju ekvimolarnih višekomponentnih sistema, dok za Zn^{2+} -jone ovi kapaciteti iznose: 0,23 mmol/gNZ i 0,74 mmol/gZFe u slučaju jednokomponentnih sistema i 0,05 mmol/gNZ i 0,21 mmol/gZFe u slučaju ekvimolarnih višekomponentnih sistema). Najizraženija razlika u selektivnosti između jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora je u slučaju Zn^{2+} -jona, ali je izrazit uticaj i na sorpciju Cd^{2+} -jona, pogotovo pri većim koncentracijama. Pretpostavlja se da su NZ i ZFe u ekvimolarnim višekomponentnim rastvorima manje selektivni za Zn^{2+} -jon jer su njegova energija hidratacije i hidratacioni radijus veći nego u slučaju Pb^{2+} - i Cd^{2+} -jona. Sličan trend selektivnosti su utvrdili i Castaldi i saradnici [133]. Ovi rezultati ukazuju na odsustvo pojedinačnih centara sorpcije za Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jone u ispitivanim sorbentima. Kada bi katjoni uzajamno delovali samo sa specifičnim mestima sorpcije, količine Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona koje su sorbovane od strane zeolita iz jednokomponentnih i višekomponentnih sistema bi trebalo da budu iste. Očigledno je da oba sorbenta imaju mnogo veći afinitet za Pb^{2+} -jon nego za Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jone, pa dominantna sorpcija Pb^{2+} -jona ograničava sorpciju ostalih jona iz rastvora.

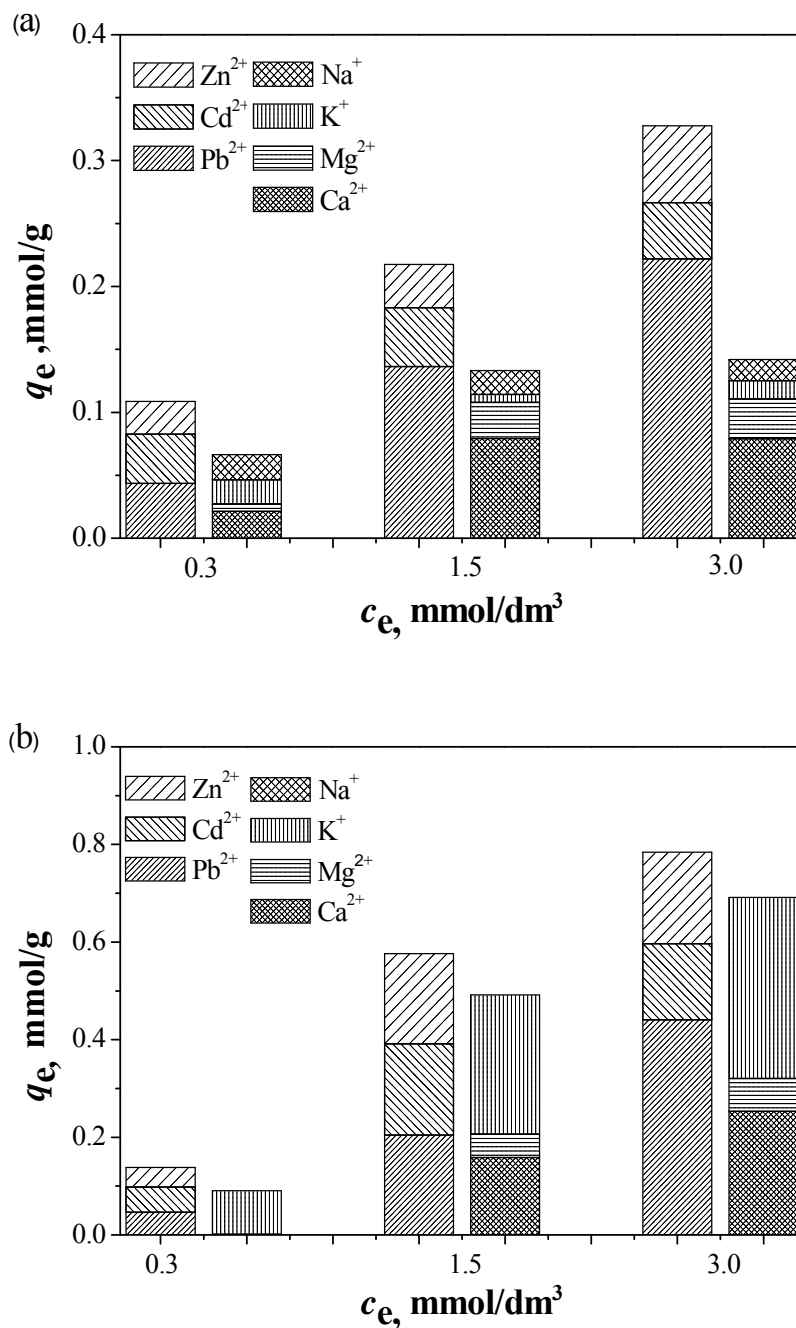
Zavisnost konačnih pH vrednosti nakon uravnotežavanja uzoraka NZ i ZFe sa ekvimolarnim višekomponentnim rastvorima Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona pri početnoj pH vrednosti 5,5 i temperaturi 25°C, prikazana je na slici 47.



Slika 47. Zavisnost konačnih pH vrednosti nakon uravnotežavanja uzoraka NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) sa ekvimolarnim višekomponentnim rastvorima, vrednosti 5,5 početnoj i pri pH temperaturi 25°C.

Sa slike 47 uočava se da nakon uravnoteženja uzoraka NZ i ZFe sa ekvimolarnim višekomponentnim rastvorima, konačne pH vrednosti opadaju sa porastom početne koncentracije jona, odnosno, sa povećanjem količine sorbovanih jona. Promena u konačnoj pH vrednosti sa promenom koncentracije jona je dokaz specifične sorpcije jona. Promene u konačnim pH vrednostima u odnosu na pH_{tnn} (koje su iznosile 9,3 u slučaju ZFe i 7,5 za NZ) bile su veće za uzorak ZFe (vrednost $pH_f = 8,4 - 5,8$) nego za uzorak NZ (vrednost $pH_f = 6,7 - 5,2$), što ukazuje na uklanjanje veće količine jona iz rastvora specifičnom sorpcijom na uzorku ZFe nego na uzorku NZ. Ovo je jedan od razloga što je sorpcioni kapacitet uzorka ZFe veći nego kod uzorka NZ. Pored toga, drugi razlog za viši sorpcioni kapaciteta ZFe u odnosu na NZ je viša tačka nultog naelektrisanja za ZFe u odnosu na NZ koja uzrokuje veće konačne pH vrednosti pri nižim koncentracijama jona (kada je količina specifične sorpcije jona mala), što olakšava taloženje hidroksida metala. Pri višim koncentracijama jona, konačne pH vrednosti su niže a specifična sorpcija je izraženija.

Na slici 48 prikazana je izmena Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora početnih koncentracija 0,3, 1,5 i 3,0 mol/dm^3 sa izmenljivim jonima (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}) iz strukture ispitivanih sorbenata.



Slika 48. Izmjena Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnog višekomponentnog rastvora sa Na^+ -, K^+ -, Mg^{2+} - i Ca^{2+} - jonima iz uzoraka a) NZ i b) ZFe.

Sa slike 48 uočava se da je stepen izmene jona, kao mehanizam uklanjanja Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz rastvora, u većem procentu zastupljena u slučaju ZFe nego u slučaju NZ, što doprinosi većem sorpcionom kapacitetu ZFe u odnosu na NZ. Ukupna količina sorbovanih jona i na NZ i na ZFe veća je od ukupne količine izmenjenih jona što potvrđuje da je izmena jona samo jedan od mehanizama sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona. U slučaju NZ najzastupljeniji izmenljivi joni su Ca^{2+} -joni dok su u slučaju ZFe najzastupljeniji izmenljivi joni K^+ -joni. Velika zastupljenost K^+ -jona, u slučaju ZFe, posledica je modifikacije prirodnog zeolita u prisustvu KOH. Osim povećane koncentracije K^+ -jona, u slučaju uzorka ZFe uočava se i da Na^+ -joni nisu zastupljeni kao izmenljivi joni, što ukazuje da su tokom modifikacije Na^+ -joni praktično potpuno zamenjeni K^+ -jonima.

Vrednosti karakterističnih parametara dobijenih ispitivanjem slaganja eksperimentalnih rezultata sa Langmuir-ovim (15), Freundlich-ovim (18) i Dubinin–Radushkevich-evim (DR) adsorpcionim modelom (20) sistematizovani su i prikazani u tabeli 14.

Tabela 14. Karakteristični parametri ispitivanih modela.

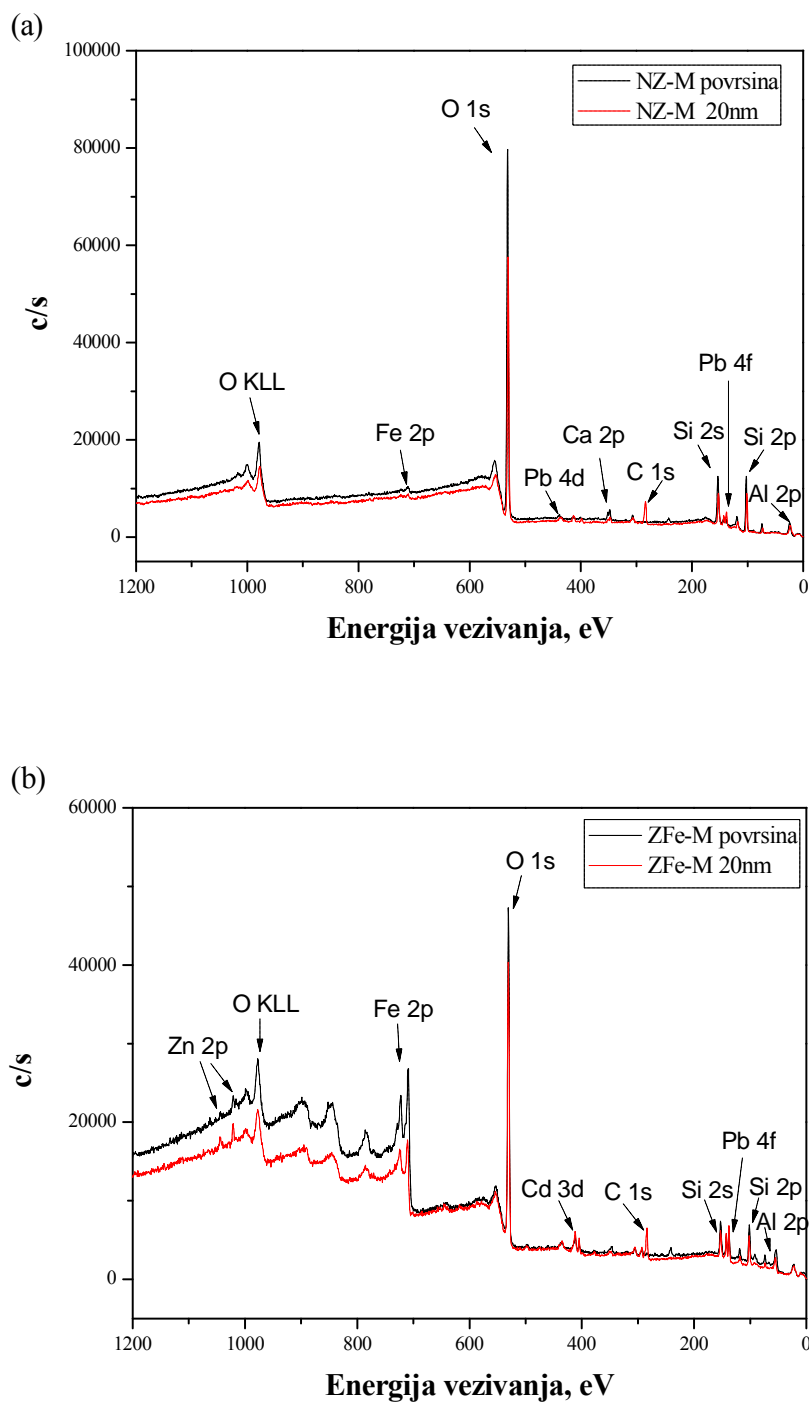
Model	Jon/sorbent	Pb ²⁺		Cd ²⁺		Zn ²⁺	
	Parametar	NZ	ZFe	NZ	ZFe	NZ	ZFe
Langmuir-ova Izoterma	K_L (dm ³ /mmol)	55,8	90,31	-10,3	-17,8	12,0	149,3
	q_m mmol/g)	0,195	0,852	0,009	0,109	0,057	0,223
	R^2	0,996	0,999	0,987	0,979	0,986	0,998
Frojdlich-ova Izoterma	K_f (mmol ¹⁻ⁿ dm ³ⁿ /g)	0,230	0,948	0,011	0,154	0,053	0,236
	1/n	0,261	0,153	0,131	0,077	0,158	0,065
	R^2	0,877	0,998	0,501	0,403	0,964	0,906
DR Izoterma	q_m (mmol/g)	0,194	0,847	0,011	0,140	0,050	0,254
	$\beta \cdot 10^9$ (mol ² /J ²)	7,26	4,76	5,09	3,04	7,70	2,82
	R^2	0,870	0,965	0,498	0,297	0,841	0,900

Poređenjem korelacionih faktora R^2 iz tabele 14, uočava se da se proces sorpcije ispitivanih jona na prirodnom i modifikovanom zeolitu može najbolje opisati Langmuir-ovim modelom, kao i u slučaju jednokomponentnih rastvora [211]. Za sve ispitivane jone vrednosti faktora R^2 ukazuju na dobru korelaciju između eksperimentalnih rezultata i predloženog modela, a dobro slaganje postoji i između vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta dobijenih eksperimentalno, sa platoa grafika q_e-c_e i vrednosti dobijenih primenom Langmuir-ove jednačine. Vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta q_m za oba ispitivana sorbenta opadaju u

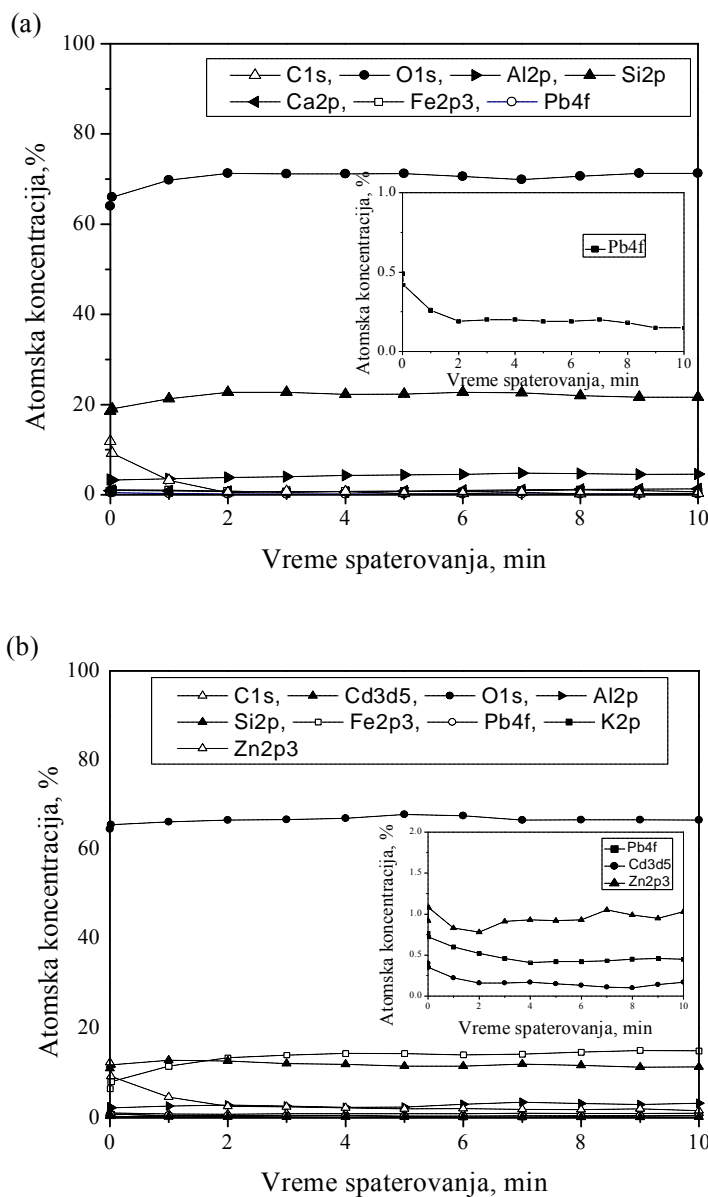
nizu $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, što je u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima. Vrednosti Langmuir-ove konstante K_L za ZFe, više su u odnosu na vrednost K_L za NZ, što ukazuje na veći afinitet aktivnih mesta na površini ZFe prema ispitivanim jonima u odnosu na NZ. Međutim, u slučaju sorpcije Cd^{2+} -jona, bez obzira na visoke vrednosti korelacionog faktora za Langmuir-ov model, vrednosti K_L imaju negativne vrednosti, što nema fizičkog značenja. Negativne vrednosti K_L su rezultat smanjenja sorpcije Cd^{2+} -jona pri povećanju koncentracije višekomponentnog rastvora usled velike selektivnosti Pb^{2+} -jona.

7.2.3. RENDGENSKA FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (XPS)

Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopske (XPS) analize uzoraka NZ i ZFe nakon sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz trokomponentnog rastvora koncentracije $1,5 \text{ mmol } M^{2+}/\text{dm}^3$ (uzorci NZ-M i ZFe-M, redom) prikazani su na slikama 49 i 50. Na slici 49 prikazani su XPS spektri uzoraka sa površine i nakon jonskog spaterovanja u trajanju od 10 minuta, kada je dostignuta dubina 20 nm. Na slici 50 prikazane su dubinske raspodele elemenata dobijene snimanjem spektara nakon određenog vremena jonskog spaterovanja.



Slika 49. XPS spektri sa površine polaznog uzorak i sa površine posle 10 min spaterovanja uzorka: a) NZ-M; b) ZFe-M.



Slika 50. XPS dubinski profili uzorka: a) NZ-M; b) ZFe-M.

Na svim XPS spektrima uočavaju se pikovi koji potiču od O, Si, Al, Fe, Ca i Pb. Pik ugljenika C 1s prisutan je u spektrima sa površine polaznih uzoraka, dok je zanemarljiv u spektrima posle spaterovanja. Ovo jasno pokazuje da je ugljenik prisutan na površini usled kontaminacije ugljenik(IV)-oksidom i da je nakon spaterovanja analizirana podpovršinska oblast. Za uzorak ZFe-M, pikovi sva tri jona (Pb^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}) su vidljiva u oba spektra (slika 49b),

dok su za NZ-M identifikovani samo pikovi olova (slika 49a), što ukazuje da je sadržaj cinka i kadmijuma u uzorku NZ-M bio veoma mali (ispod granice detekcije), manji nego u uzorku ZFe-M. Ovo je u skladu sa rezultatima sorpcije.

Na slici sa XPS dubinskim profilima uzoraka NZ-M i ZFe-M, koji su predstavljeni kao zavisnosti koncentracije elemenata (u atomskim %) u odnosu na vreme spaterovanja (slika 50), prikazani su uvećani delovi profila za oblast malih koncentracija, na kojima se jasno vidi dubinska raspodela olova, kadmijuma i cinka. Dubinski profili pokazuju da je sadržaj gvožđa u podpovršinskom regionu ZFe-M oko 15 % (slika 50b), dok je sadržaj na površini niži, od oko 8 %. Pored toga, sadržaj Si, Al i O je praktično konstantan u površinskoj i podpovršinskoj oblasti. Imajući u vidu da je gvožđe prisutno zajedno sa Si, Al i O u površinskoj i podpovršinskoj oblasti (ne samo sa kiseonikom) i da je koncentracija gvožđa na površini bila manja nego u podpovršinskom regionu, može se pretpostaviti da gvožđe nije bilo prisutno kao gvožđe-oksidi na površini, nego je homogeno raspoređeno kroz strukturu zeolita.

Koncentracija olova na površini oba uzorka bila je viša nego u podpovršinskoj oblasti (umetnute slike u slikama 50 a i b). To znači da se vrste olova nalaze na površini čestica, odnosno kristalita koji izgrađuju čestice, više nego u unutrašnjoj masi kristalita. Ovi rezultati ukazuju da su dominantni mehanizmi sorpcije olova u oba slučaja bili površinski mehanizmi, odnosno, specifična sorpcija i/ili precipitacija hidroksida, dok je jonoizmenjivački proces bio manje značajan [212]. Ista zavisnost postojala je u slučaju sorpcije kadmijuma na ZFe: koncentracija na površini bila je veća nego u podpovršinskom regionu, što je ukazivalo da su površinski sorpcioni mehanizmi bili dominantni u odnosu na jonoizmenjivačke procese. Sa druge strane, dubinski profil ZFe pokazao skoro konstantnu vrednost za sadržaj cinka kroz celu analiziranu dubinu, što ukazuje da su Zn^{2+} -joni uniformno raspoređeni. Ovo ukazuje da je sorpcija cinka na uzorku zeolita generalno regulisana jonoizmenjivačkim procesima [213]. Ovaj zaključak je u skladu sa rezultatima sorpcionih eksperimenata da su specifična sorpcija i precipitacija hidroksida manje izražene kod sorpcije cinka nego za sorpciju olova i kadmijuma. Slika 50b pokazuje da je koncentracija cinka u ZFe bila veća od koncentracije olova, što nije u skladu sa rezultatima sorpcionih eksperimenata (slika 45), koji su pokazali veći sorpcioni kapacitet sorbenta za olovo nego za cink. Atomske koncentracije elemenata su izračunate na osnovu intenziteta pika elementa i faktora relativne osetljivosti (RSF). Intenzitet pika Pb4f je

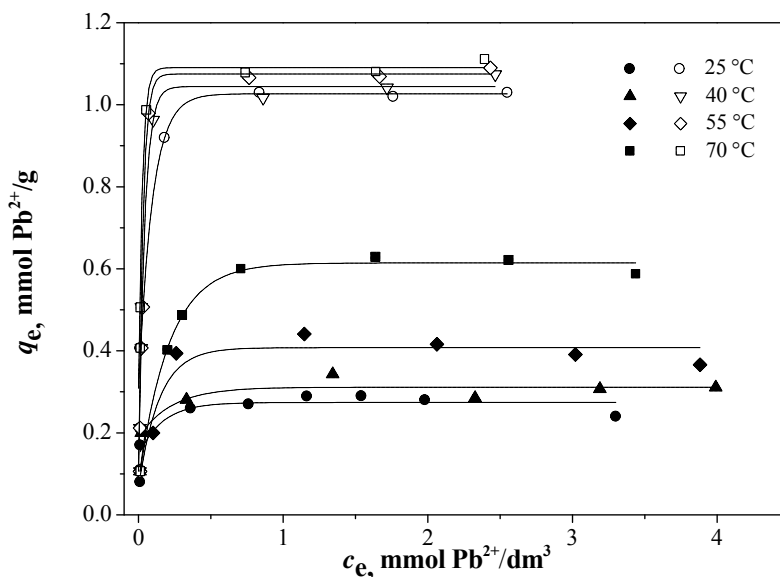
veći nego pika Zn^{2+} (nisu prikazani), ali RSF za olovo je mnogo veći nego za cink. Otuda izračunate koncentracije su niže za olovo nego za cink. Na osnovu ovoga, moglo bi se reći da XPS analiza nije dovoljno precizna za kvantifikaciju elemenata pri niskim koncentracijama i za poređenje sadržaja elemenata sa vrlo različitim vrednostima RSF.

7.3. ISPITIVANJE UTICAJA USLOVA SORPCIJE NA SORPCIONI KAPACITET ISPITIVANIH SORBENATA

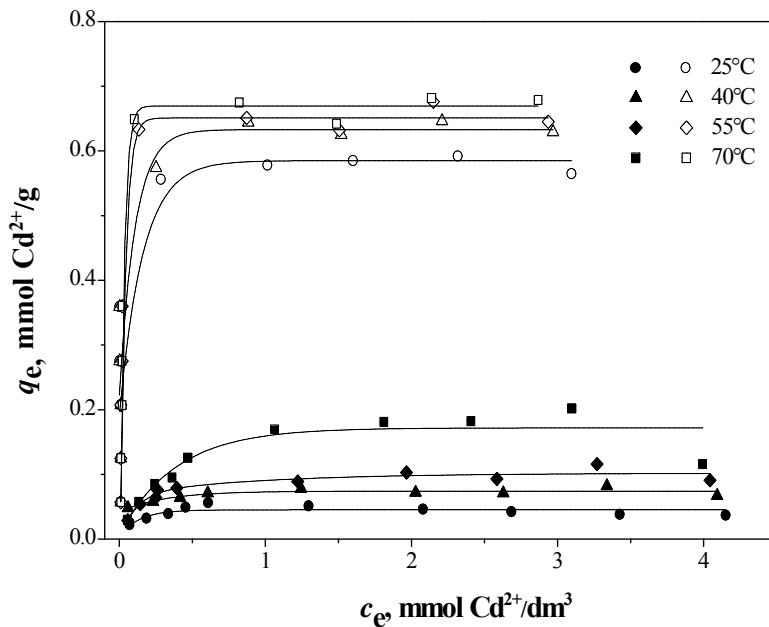
7.3.1. UTICAJ TEMPERATURE

7.3.1.1. Uticaj temperature na sorpciju ispitivanih jona na NZ i ZFe iz jednokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi

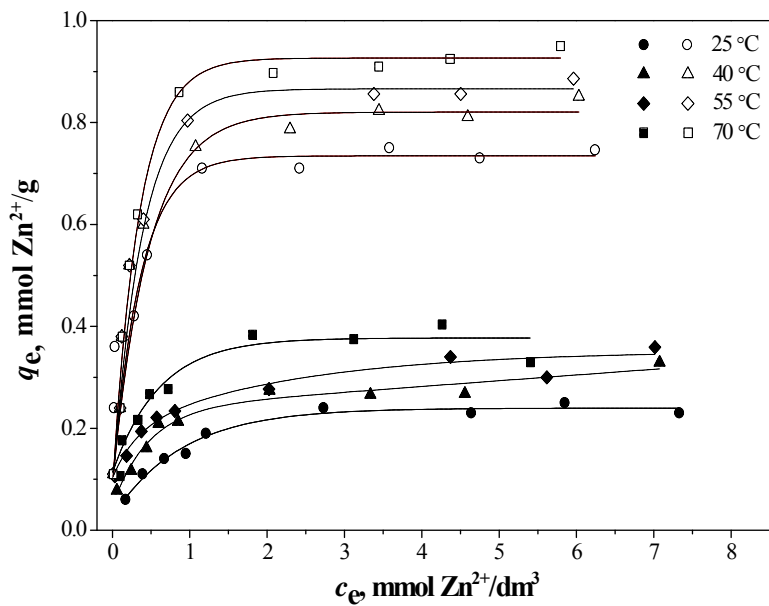
Na slikama 51-53 prikazane su sorpcione izoterme za Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jone iz jednokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na uzorcima NZ i ZFe na temperaturama od 25, 40, 55 i 70 °C.



Slika 51. Sorpcione izoterme za Pb^{2+} -jone iz jednokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) na različitim temperaturama.



Slika 52. Sorpcione izoterme za Cd²⁺-jone iz jednokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) na različitim temperaturama.

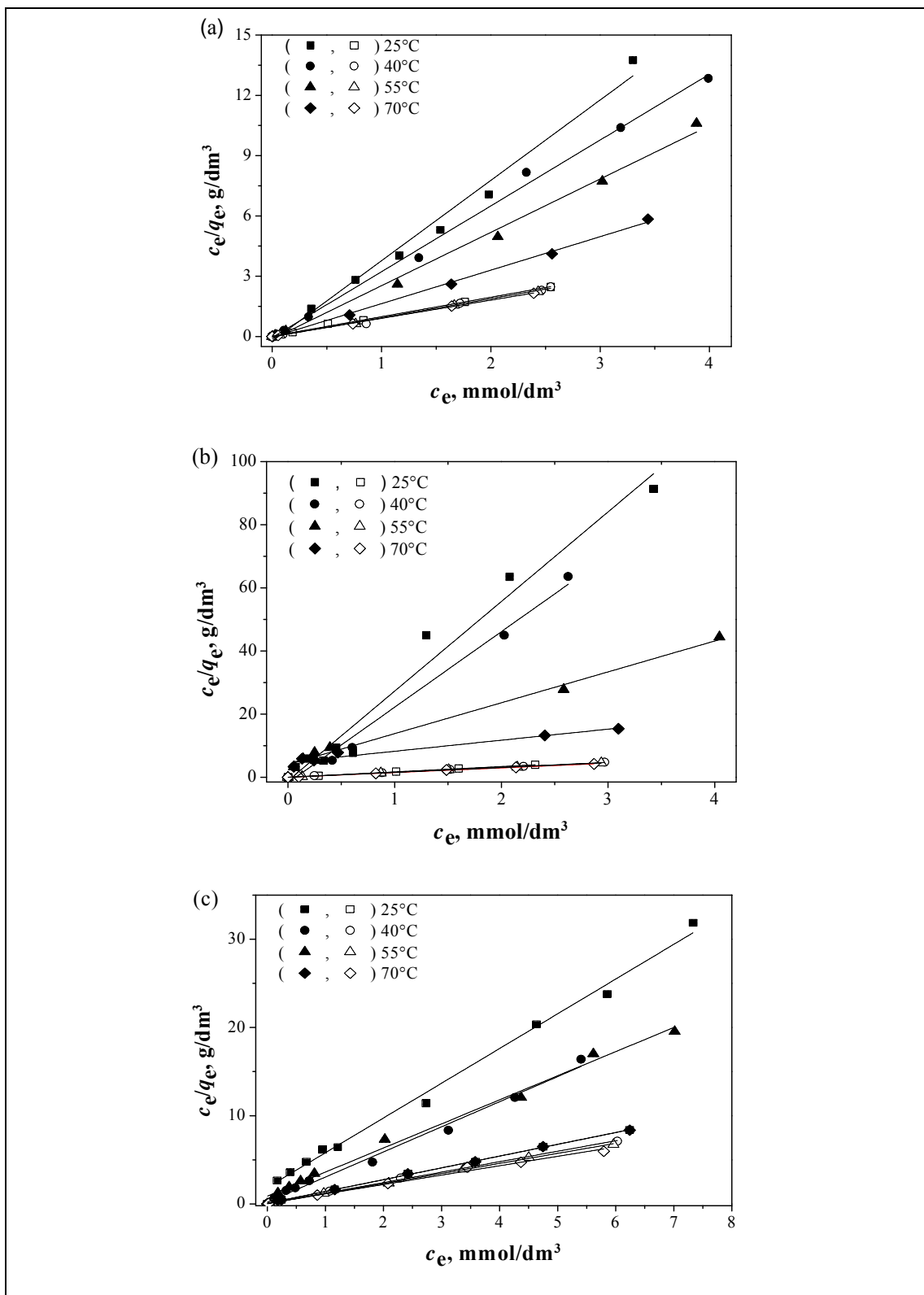


Slika 53. Sorpcione izoterme za Zn²⁺-jone iz jednokomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) na različitim temperaturama.

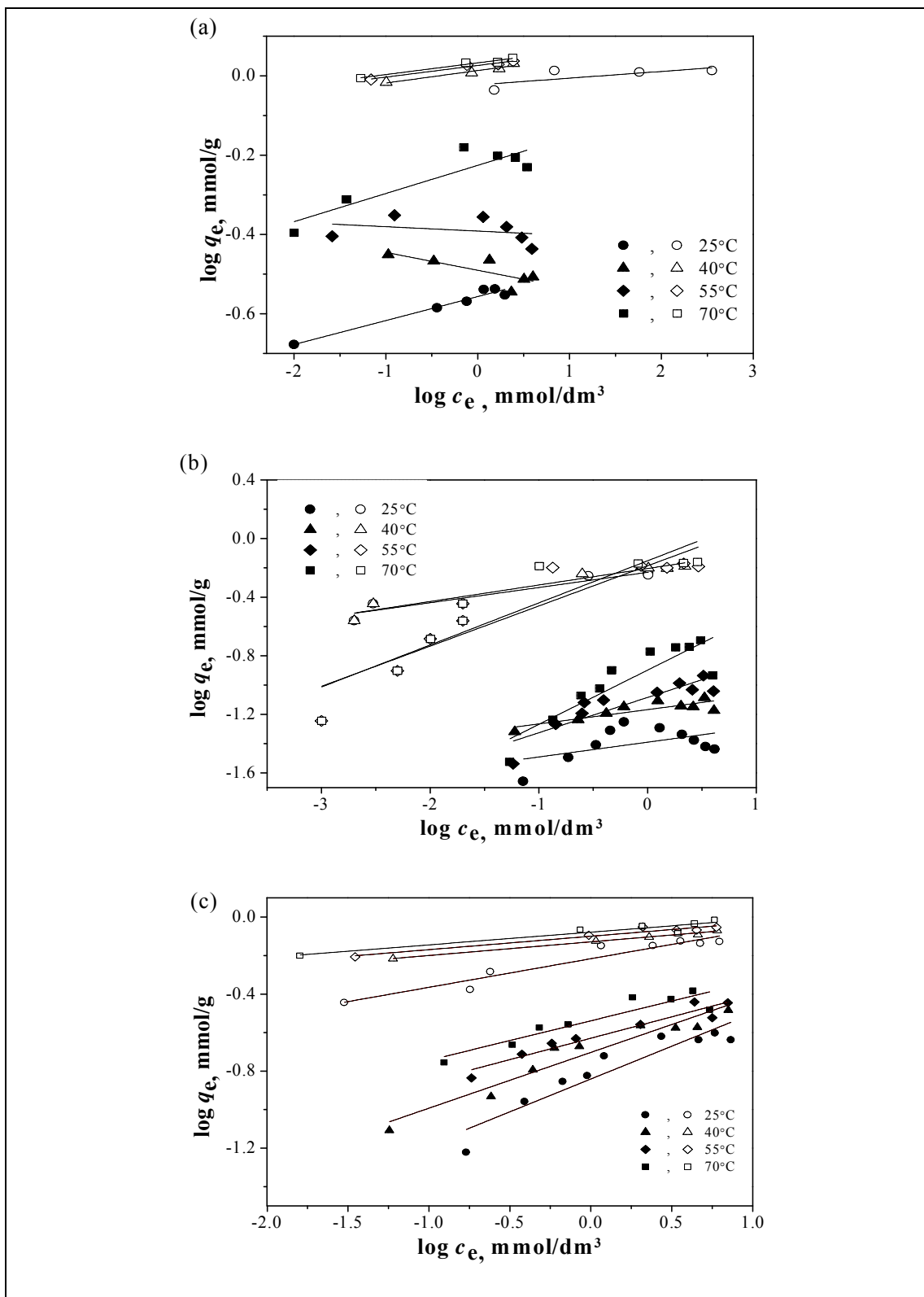
Na osnovu slika 51-53 uočava se da se sorpcioni kapacitet oba uzoraka za sva tri ispitivana jona povećava sa povišenjem temperature, ali ne na isti način. U slučaju uzorka NZ, temperatura značajno utiče na kapacitete sorpcije, posebno u slučaju Cd^{2+} -jona ($\approx 0,05$ mmol/g na 25 °C; $\approx 0,20$ mmol/g na 70 °C), a zatim na Pb^{2+} -jon ($\approx 0,30$ mmol/g na 25 °C; $\approx 0,62$ mmol/g na 70 °C) i konačno za Zn^{2+} -jon ($\approx 0,23$ mmol/g na 25 °C; $\approx 0,40$ mmol/g na 70 °C). Uticaj temperature na sorpciju ispitivanih jona na uzorcima ZFe bio je manji, posebno za Pb^{2+} -jon.

Povećanje sorpcionog kapaciteta sa temperaturom može se pripisati ili povećanju broja aktivnih površinskih mesta na raspolaganju za sorpciju na sorbentu ili smanjenju debljine graničnog sloja koji okružuje sorbent sa povišenjem temperature [214], što dovodi do smanjenja otpora u prenosu mase sorbata u graničnom sloju. Povećanje kapaciteta sorpcije zeolita sa porastom temperature ukazuje da je sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na zeolitu endoterman proces. Endotermana sorpcija se objašnjava činjenicom da su Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -joni hidratirani i da bi se sorbovali, potrebno je da se ukloni njihov hidratacioni omotač [64, 133]. Uklanjanje hidratne vode je endoterman proces i očigledno je da je entalpija procesa dehidracije veća od entalpije samog procesa sorpcije, koji je egzoterman. Sa porastom temperature, uklanjanje hidratne vode je olakšano, što uslovljava povećanje sorpcije jona. Ukupni toplotni efekat sorpcije zavisi ne samo od prirode jona, već i od prirode sorbenta koji se koristi. Očigledno, entalpija sorpcije Pb^{2+} -jona na uzorku ZFe približno je ista kao entalpija dehidracije hidratiranog Pb^{2+} -jona; dakle, uticaj temperature na sorpciju ovog jona na ZFe je zanemarljiv. Isto važi za Cd^{2+} -jon, a nešto veći uticaj temperature na sorpciju Zn^{2+} -jona ukazuje ili na nižu entalpiju sorpcije ili veću entalpiju dehidracije. Kao što je već rečeno, energija hidratacije, odnosno, dehidracija Zn^{2+} -jona je najviša od ispitivanih jona. Različita priroda uzorka NZ u odnosu na ZFe je uzrok različitog uticaja temperature na njihove sorpcione kapacitete za Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jon.

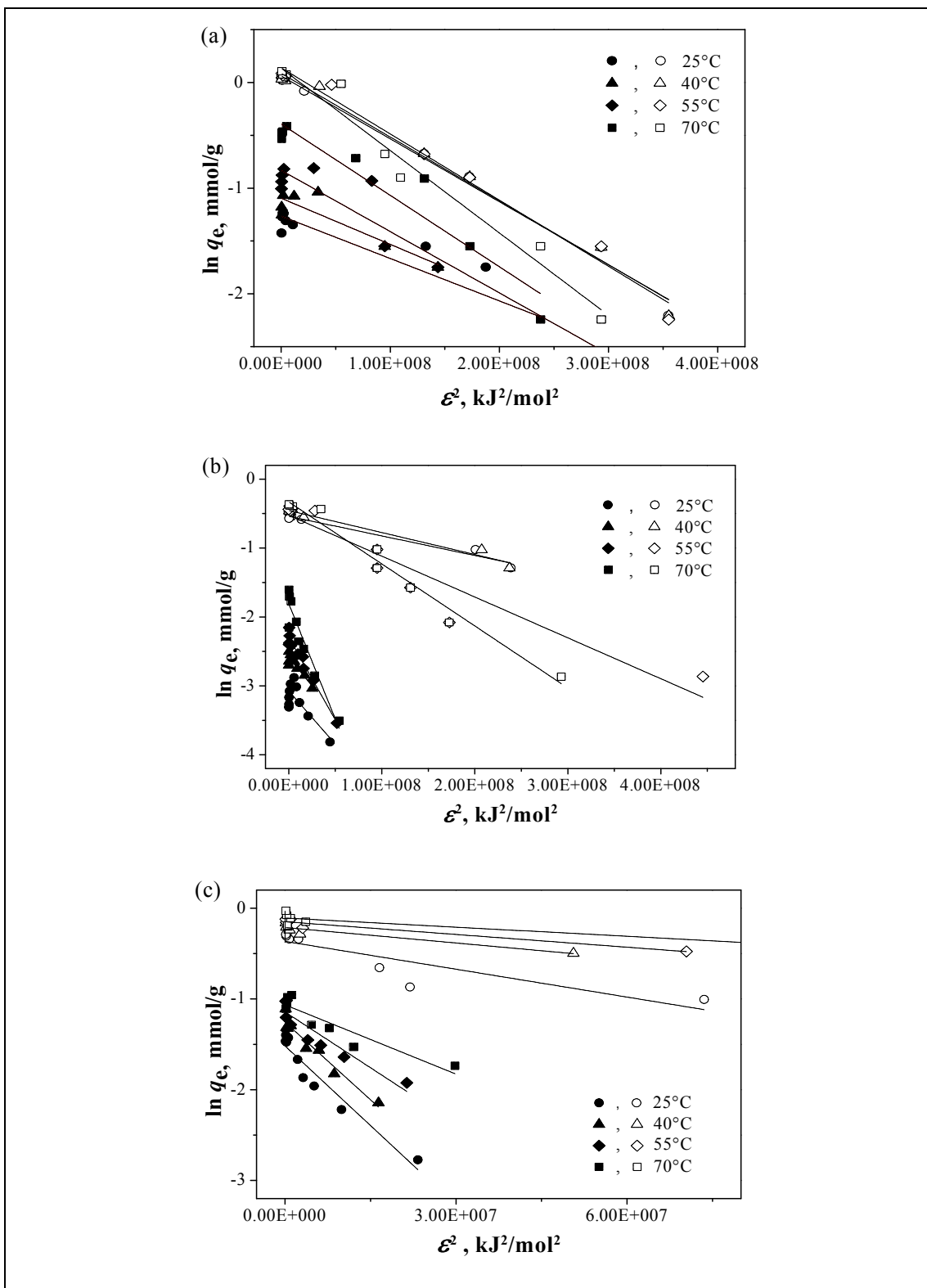
Dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani korišćenjem linearnih oblika Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Dubinin-Radushkevich-ovog (DR) modela. Izrazi (15), (18) i (20) primenjeni su na eksperimentalne rezultate (slike 54-56), a karakteristični parametri kao i odgovarajući koeficijenti korelacije (R^2) sistematizovani su u tabeli 15.



Slika 54. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju a) Pb^{2+} -, b) Cd^{2+} - i c) Zn^{2+} -jona na različitim temperaturama na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) korišćenjem linearizovanog oblika Langmuir-ove izoterme.



Slika 55. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju a) Pb^{2+} -, b) Cd^{2+} - i c) Zn^{2+} -jona na različitim temperaturama na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (nebojeni simboli) korišćenjem linearizovanog oblika Frojndlich-ove izoterme.



Slika 56. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju a) Pb^{2+} -, b) Cd^{2+} - i c) Zn^{2+} -jona na različitim temperaturama na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) korišćenjem linearizovanog oblika DR izoterme.

Tabela 15. Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i DR modela za sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe na temperaturama 25, 40, 55 i 70°C.

model			Langmuir-ov			Freundlich-ov			DR		
Jon	Sorbent	t (°C)	K_L (dm^3 /mmol)	q_m (mmol /g)	R^2	K_f ($mmol^{1-n}$ dm^{3n}/g)	n	R^2	q_m (mmol /g)	$\beta \cdot 10^9$ (mol^2/J^2)	R^2
Pb^{2+}	NZ	25	7,77	0,287	0,998	0,278	16,5	0,966	0,284	3,94	0,922
		40	6,23	0,305	0,996	0,301	7,49	0,523	0,336	4,37	0,817
		55	3,01	0,377	0,995	0,378	7,16	0,428	0,436	5,80	0,908
		70	0,366	0,600	0,998	0,596	5,50	0,770	0,675	6,76	0,920
	ZFe	25	51,7	1,03	0,997	1,00	23,5	0,826	1,06	5,96	0,990
		40	55,4	1,05	0,995	1,03	31,7	0,954	1,09	6,04	0,990
		55	181,2	1,09	0,998	1,06	33,9	0,968	1,15	6,27	0,986
		70	552,5	1,11	0,999	1,08	34,0	0,967	1,17	6,33	0,984
Cd^{2+}	NZ	25	0,04	0,036	0,983	0,041	10,0	0,256	0,046	15,4	0,644
		40	0,03	0,06	0,999	0,068	9,62	0,665	0,075	16,7	0,847
		55	0,01	0,100	0,664	0,082	4,14	0,789	0,100	23,9	0,962
		70	0,06	0,305	0,874	0,126	2,70	0,789	0,164	33,4	0,913
	ZFe	25	73,70	0,589	0,999	0,588	9,61	0,941	0,583	2,84	0,975
		40	158,7	0,640	0,999	0,625	8,88	0,948	0,634	3,19	0,974
		55	326,4	0,653	0,999	0,652	3,64	0,842	0,681	8,74	0,981
		70	84,5	0,676	0,999	0,705	3,48	0,829	0,718	9,00	0,978
Zn^{2+}	NZ	25	0,136	0,250	0,994	0,144	2,93	0,879	0,219	58,5	0,933
		40	0,25	0,749	0,99	0,198	3,46	0,931	0,284	57,0	0,946
		55	0,42	0,354	0,982	0,279	5,21	0,202	0,320	41,0	0,862
		70	1,48	0,369	0,978	0,292	5,76	0,944	0,346	25,5	0,859
	ZFe	25	9,27	0,750	0,999	0,608	6,76	0,930	0,694	10,2	0,788
		40	18,35	0,844	0,998	0,745	14,1	0,989	0,808	5,69	0,808
		55	46,09	0,876	0,999	0,795	14,5	0,944	0,862	4,68	0,946
		70	19,88	0,935	0,994	0,836	15,2	0,899	0,898	3,36	0,875

Vrednosti koeficijenta korelacije (R^2), čije su vrednosti $R^2 > 0,99$, su najviše za Langmuir-ov model, za sve ispitivane jone na ispitivanim temperaturama na oba sorbenta (tabela 15). Pored toga, postoji dobro slaganje između maksimalnih vrednosti kapaciteta sorpcije dobijenih sa platoa grafika zavisnosti $q_e = f(c_e)$ i vrednosti dobijenih primenom Langmuir-ove jednačine, što ukazuje da se sorpcija sva tri ispitivana jona na uzorcima NZ i ZFe na temperaturama od 25, 40, 55 i 70 °C, može uspešno opisati Langmuirovim modelom adsorpcione izoterme. Kapaciteti sorpcije za oba sorbenta opadaju po redosledu: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ i $70 > 55 > 40 > 25$ °C.

Iako je primena Langmuir-ovog modela ograničen na uslove koji nisu ispunjeni u primenjenim sorpcionim eksperimentima, dobijeni eksperimentalni rezultati se najbolje mogu opisati ovom jednačinom, tj Langmuir-ova izoterma se može koristiti za matematičko modeliranje ravnotežnih podataka. Postoje mnogi primeri u literaturi u kojima je slaganje podataka dobijenih za sorpciju jona metala na zeolitu bolje primenom Langmuir-ovog modela u odnosu na druge teorijske modele [8, 64, 121, 133, 134, 147, 207]. S obzirom na pretpostavke na Langmuir modela, može se pretpostaviti da su sorpciona mesta na površini NZ i ZFe ekvivalentna i Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -joni obrazuju monosloj na površini ispitivanih sorbenata.

Osim ispitivanja slaganja sa linearnim oblicima Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Dubinin-Radushkevich-ovog (DR) modela, dobijeni eksperimentalni rezultati iskorišćeni su i za izračunavanje termodinamičkih parametara sorpcije.

Termodinamički parametri sorpcije Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona na prirodnom i modifikovanom zeolitu iz jednokomponentnih sistema, standardna entalpija sorpcije ΔH° (kJ/mol) i standardna entropija sorpcije ΔS° (J/mol·K) određeni primenom jednačine (25), kao i standardna Gibbs-ova energija sorpcije ΔG° (kJ/mol) određene primenom jednačine (31) prikazani su u tabeli 16.

Tabela 16. Termodinamički parametri procesa sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe iz jednokomponentnih sistema, na različitim temperaturama.

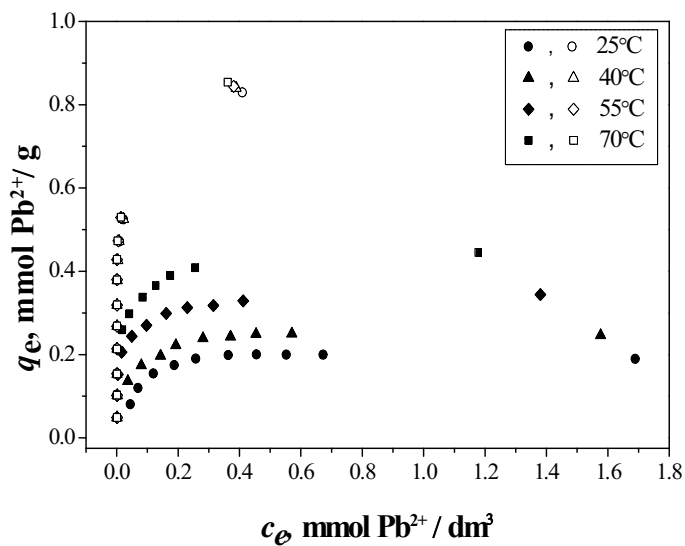
M^{2+}	sorbent	ΔH^\ominus (kJ/mol)	ΔS^\ominus (kJ/mol K)	ΔG^\ominus (kJ/mol) = - RT lnKc			
				298K	313K	328K	343K
Pb^{2+}	NZ	22,75	0,161	-24,72	-27,58	-29,99	-32,51
	ZFe	29,76	0,187	-25,21	-29,15	-31,63	-34,22
Cd^{2+}	NZ	11,38	0,0895	-15,03	-16,65	-18,00	-19,39
	ZFe	17,65	0,133	-19,63	-23,94	-26,18	-27,95
Zn^{2+}	NZ	19,40	0,120	-16,00	-18,22	-20,18	-21,67
	ZFe	23,92	0,158	-22,78	-25,50	-28,36	-30,23

Pozitivna vrednost entalpije sorpcije ΔH^\ominus kod sva tri ispitivana jona na uzorcima NZ i ZFe ukazuje na endoterman proces, što je u skladu sa položajem sorpcionih izoterma za različite temperature. Pozitivne vrednosti entropije sorpcije ΔS^\ominus ukazuju na strukturne promene sorbata i sorbenta tokom procesa sorpcije, odnosno na porast neuređenosti granične površine između čvrste i tečne faze.

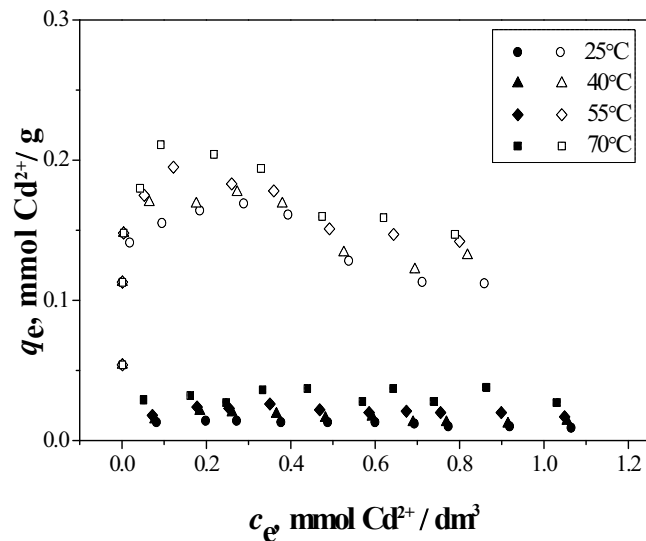
Vrednosti slobodne energije sorpcije ΔG^\ominus su negativne, što ukazuje da je sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe spontan proces. U slučaju sva tri ispitivana jona, sa porastom temperature vrednosti ΔG^\ominus postaju sve negativnije, odnosno spontanost procesa raste što ukazuje da je adsorpcija efikasnija na višim temperaturama. Dobijene vrednosti ΔG^\ominus ukazuju da je na oba ispitivana sorbenta najjača interakcija površine sa Pb^{2+} -jonom potom sa Zn^{2+} -jonom pa zatim sa Cd^{2+} -jonima, što je u skladu sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima ispitivanja sorpcije.

7.3.1.2. Uticaj temperature na sorpciju ispitivanih jona na NZ i ZFe iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi

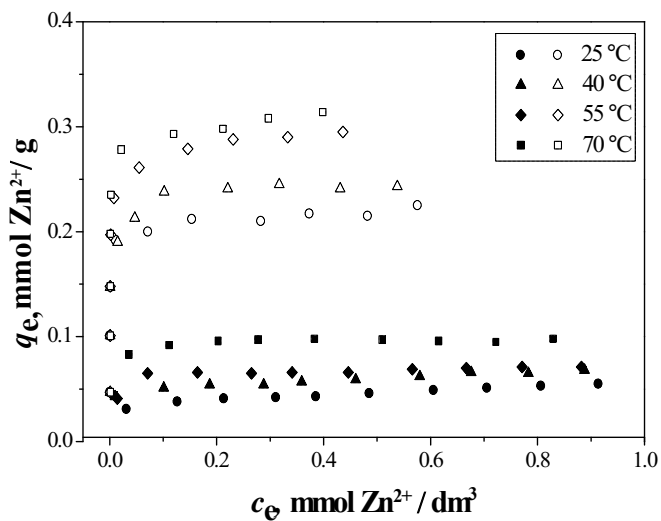
Na slikama 57-59 date su izoterme za sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ i ZFe na temperaturama od 25, 40, 55 i 70 °C.



Slika 57. Sorpcione izoterme za Pb^{2+} -jone iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) na različitim temperaturama.



Slika 58. Sorpcione izoterme za Cd^{2+} -jone iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) na različitim temperaturama.



Slika 59. Sorpcione izoterme za Zn^{2+} -jone iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) na različitim temperaturama.

Sa slika 57-59 uočava se da kapacitet sorpcije oba sorbenata za sva tri ispitivana jona raste sa porastom temperature. Temperatura je imala mnogo veći uticaj na sorpciju Pb^{2+} -jona na NZ nego na ZFe, dok za Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jone, uticaj temperature je bio sličan za oba sorbenata. Isti uticaj temperature je primećen i pri sorpciji iz jednokomponentnih rastvora (slike 51-53). Kao što je primećeno na temperaturi od 25°C (slika 52), sorpcija kadmijuma na ZFe smanjuje se posle određene koncentracije na svim ispitivanim temperaturama.

Dobijeni eksperimentalni rezultati su analizirani korišćenjem linearnih oblika Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Dubinin-Radushkevich-ovog (DR) modela. Izrazi (15), (18) i (20) primenjeni su na eksperimentalne rezultate. Izračunati karakteristični parametri kao i odgovarajući koeficijenti korelacije (R^2) pokazuju najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima u slučaju korišćenja Langmuir-ovog modela. Rezultati dobijeni primenom Langmuir-ovog modela sistematizovani su u tabeli 17.

Tabela 17. Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog modela pri sorpciji Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi na NZ i ZFe na temperaturama 25, 40, 55 i 70°C .

Jon	Sorbent	T ($^\circ\text{C}$)	K_L (dm^3/mmol)	q_m (mmol/g)	R^2
Pb^{2+}	NZ	25	55,80	0,195	0,996
		40	49,18	0,251	0,998
		55	44,13	0,435	0,999
		70	36,19	0,453	0,993
	ZFe	25	90,31	0,852	0,999
		40	105,5	0,861	0,999
		55	166,4	0,858	0,998
		70	192,2	0,867	0,999
Cd^{2+}	NZ	25	-10,3	0,009	0,987
		40	-12,3	0,012	0,969
		55	-13,8	0,021	0,965

	ZFe	70	-14,3	0,039	0,887
		25	-17,8	0,109	0,979
		40	-26,3	0,125	0,983
		55	-33,5	0,141	0,991
		70	-33,9	0,149	0,989
Zn ²⁺	NZ	25	12,0	0,057	0,986
		40	19,4	0,069	0,991
		55	27,1	0,077	0,995
		70	50,8	0,088	0,998
	ZFe	25	149,3	0,223	0,998
		40	239,9	0,245	0,999
		55	53,2	0,308	0,998
		70	107,6	0,321	0,998

Uprkos visokoj vrednosti koeficijenta korelacije R^2 za sorpciju Cd²⁺-jona, koeficijent K_L ima negativne vrednosti za sve temperature za oba sorbenata, što znači da Langmuir model ne odgovara dobro ravnotežnim podacima. Negativna vrednost K_L nema fizičko značenje, kao što je već rečeno. Ovakvi rezultati za sorpciju Cd²⁺-jona su posledica potisnute sorpcije zbog visokog afiniteta Pb²⁺-jona prema oba sorbenta.

Termodinamički parametri sorpcije Pb²⁺-, Zn²⁺- i Cd²⁺-jona na prirodnom i modifikovanom zeolitu iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi, standardna entalpija sorpcije ΔH^\ominus (kJ/mol) i standardna entropija sorpcije ΔS^\ominus (J/mol·K) određeni primenom jednačine (25), kao i standardna Gibbs-ova energija sorpcije ΔG^\ominus (kJ/mol) određene primenom jednačine (31) prikazani su u tabeli 18.

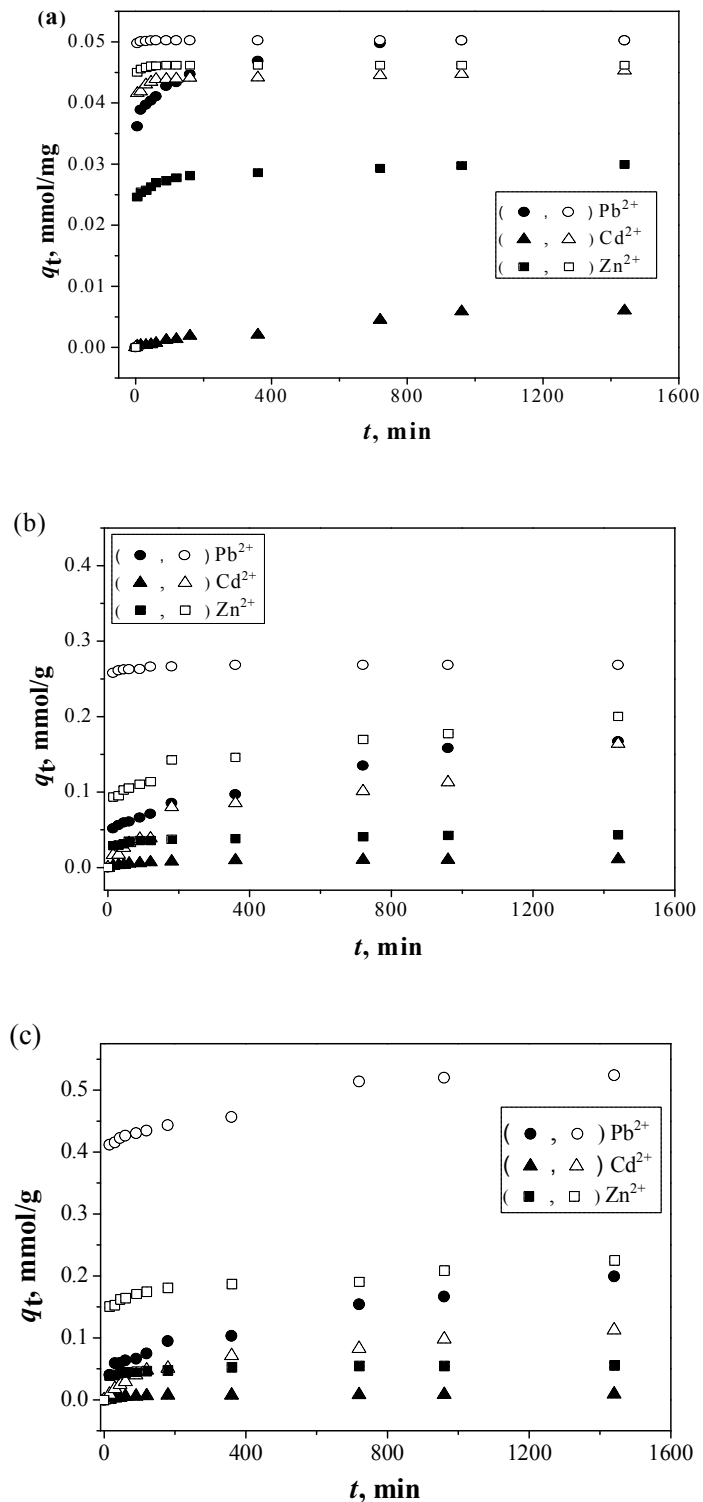
Tabela 18. Termodinamički parametri procesa sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe iz ekvimolarnih rastvora, na različitim temperaturama.

M^{2+}	sorbent	ΔH^\ominus (kJ/mol)	ΔS^\ominus (kJ/mol K)	ΔG^\ominus (kJ/mol) = - RT lnKd			
				298K	313K	328K	343K
Pb^{2+}	NZ	46,82	0,226	-19,88	-23,94	-27,82	-30,23
	ZFe	52,36	0,268	-27,15	-31,75	-35,45	-39,92
Cd^{2+}	NZ	18,07	0,109	-14,55	-16,13	-17,45	-19,96
	ZFe	36,93	0,203	-22,30	-27,58	-30,00	-31,94
Zn^{2+}	NZ	33,26	0,147	-18,91	-22,90	-25,09	-27,38
	ZFe	41,99	0,223	-24,24	-27,58	-31,09	-34,79

Na osnovu tabele 18 uočava se da je vrednost ΔG^\ominus za sorpciju svih ispitivanih jona, negativna za sve temperature i sve negativnija sa porastom temperature. Ovakva zavisnost ΔG^\ominus od temperature i pozitivna vrednosti ΔH^\ominus potvrđuju endotermnu prirodu sorpcionih procesa. Pored toga, ΔG^\ominus vrednosti su negativnije za sorpciju na ZFe nego na NZ, što ukazuje na povoljniju sorpciju svih jona na ZFe u odnosu na sorpciju na NZ. Za oba sorbenata, najnegativnije vrednosti ΔG^\ominus su za Pb^{2+} -, onda za Zn^{2+} - a najniže za Cd^{2+} -jone, čime se potvrđuje da je afinitet oba sorbenata najviši za Pb^{2+} -jon, onda za Zn^{2+} -jon a najniže za Cd^{2+} -jon.

7.3.2. UTICAJ VREMENA KONTAKTA

Na slici 60 (a, b i c) prikazan je uticaj vremena kontakta na sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora polaznih koncentracija 0,3; 1,5 i 3,0 mol/dm³, pri početnoj pH vrednosti $5,5 \pm 0,1$, na temperaturi $25 \pm 0,1$ °C, pri odnosu sorbenta i rastvora 0,05 g : 25 cm³.



Slika 60. Uticaj vremena kontakta na sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora polaznih koncentracija a) 0,3; b) 1,5 i c) 3,0 mol/dm³.

Za uzorke početne koncentracije $0,3 \text{ mmol/dm}^3$, sorpcija svih jona na ZFe je vrlo brza i završena je u prvih 30 minuta za Pb^{2+} - i Zn^{2+} -jone i u prvih 60 minuta za Cd^{2+} -jone (slika 60a). Očigledno je da je na površini ZFe bilo dovoljno sorpcionih mesta za sve jona u rastvoru i nije bilo konkurencije među njima. Nakon postignute ravnoteže količina M^{2+} -jona sorbovana na površini ZFe ostaje stalna bez obzira što vreme uravnotežavanja raste do 1440 minuta. Pri većoj koncentraciji od $1,5 \text{ mmol/dm}^3$, sorpcija Pb^{2+} -jona je takođe veoma brza i završena je u prvih 120 minuta (slika 60b). Praktično svi Pb^{2+} -joni su uklonjeni iz rastvora. Za razliku od sorpcije pri početnoj koncentraciji od $0,3 \text{ mmol/dm}^3$, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -joni su sorbovani manje od Pb^{2+} -jona. Povećanje sorpcionih svojstva oba jona primećen je nakon 200 minuta, odnosno po završetku sorpcije Pb^{2+} -jona što ukazuje da je afinitet sorbenta veći za Pb^{2+} - nego za Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jone. Sporo povećanje sorpcije Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona sa vremenom posle prvih 200 minuta može biti indicacija za sorpciju na unutrašnjim površinama pora sorbenta. Sorpcija u porama je sporija nego na spoljnoj površini, jer joni moraju da se kreću sa spoljašnje površine do unutrašnje površine pora. U slučaju sorpcije iz rastvora početne koncentracije $3,0 \text{ mmol/dm}^3$ (slika 60c), više od 80% Pb^{2+} -jona sorbovano je u prvih 15 minuta. Nakon toga, došlo je do sporog povećanja sorpcije Pb^{2+} -jona i ravnoteža je postignuta nakon 12 h. Zn^{2+} - i Cd^{2+} -joni su sorbovani mnogo manje nego Pb^{2+} -joni i sorbovana količina Zn^{2+} -jona je otprilike ista kao iz rastvora početne koncentracije $1,5 \text{ mmol/dm}^3$, dok je sorbovana količina Cd^{2+} -jona bila čak niža nego iz rastvora početne koncentracije $1,5 \text{ mmol/dm}^3$. Očigledno, zbog mnogo većeg afiniteta sorbenta za Pb^{2+} -jone nego za Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jone, sorpcija Pb^{2+} -jona raste sa porastom koncentracije jona u ekvimolarnom višekomponentnom rastvoru, dok je sorpcija Zn^{2+} - i posebno Cd^{2+} -jona smanjena sa povećanjem koncentracije.

Sa slike 60 može se uočiti da brzina i efikasnost uklanjanja svih ispitivanih katjona najveća kada je koncentracija M^{2+} -jona u polaznom ekvimolarnom rastvoru najniža. Sa porastom početne koncentracije ekvimolarnog rastvora, brzina i efikasnost uklanjanja ispitivanih katjona opada. Rezultati dobijeni korišćenjem konstantne mase sorbenta, a različite koncentracije polaznog ekvimolarnog rastvora, ukazuje na ograničenu sorpcionu moć zeolita. Kako je korišćena konstantna masa sorbenta, a samim tim i broj dostupnih sorpcionih centara, povećanje koncentracije metala u polaznom ekvimolarnom rastvoru, dovodi do nemogućnosti potpune sorpcije ispitivanih katjona, odnosno smanjenja procenta uklanjanja ispitivanih katjona u odnosu na polazni ekvimolarni rastvor niže koncentracije. Na osnovu toga može se zaključiti da pri

niskim koncentracijama višekomponentnog rastvora ne dolazi do konkurencije između jona za sorbujuća mesta jer usled velikog broja slobodnih sorpcionih mesta na površini uzoraka ima dovoljno mesta za sve jona. Međutim, pri većim koncentracijama više je jona nego sorpcionih mesta i zbog konkurencije, joni većeg afiniteta odnosno Pb^{2+} -joni se sorbuju mnogo više nego Zn^{2+} - i posebno Cd^{2+} -joni.

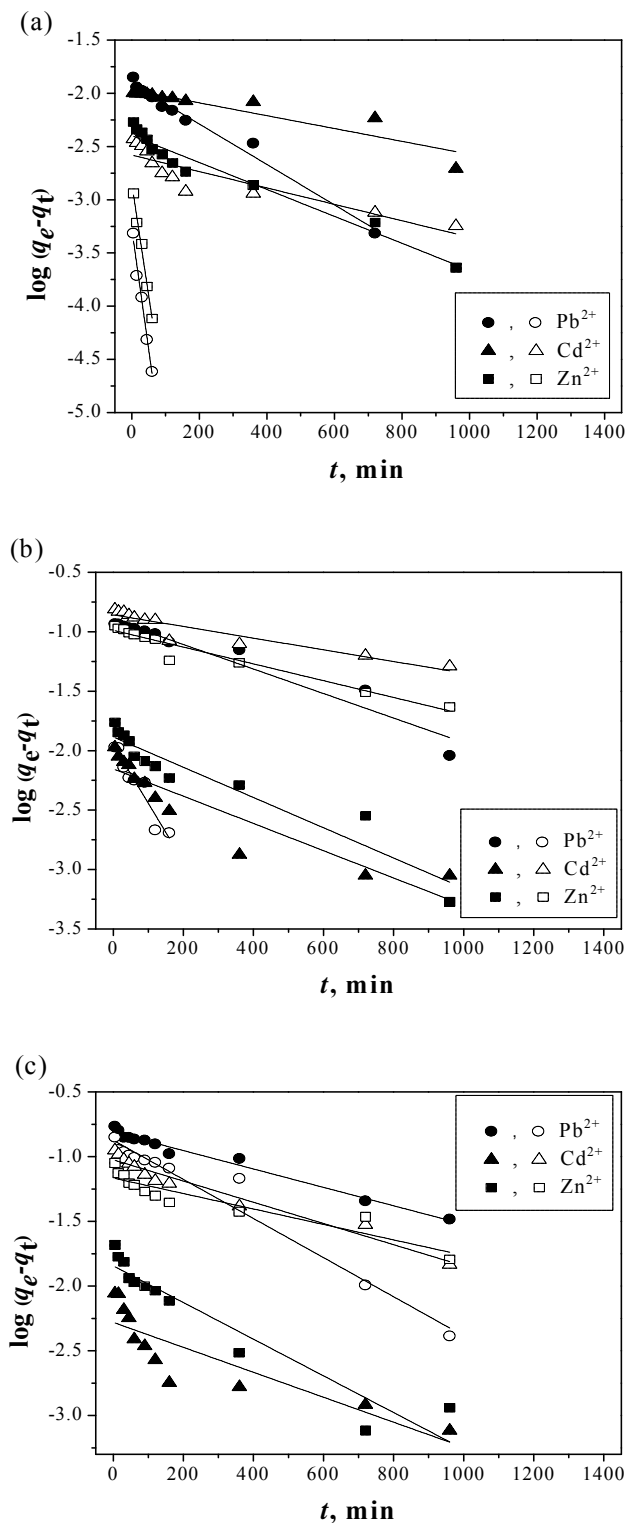
Na osnovu slike 60, uočava se da je afinitet prirodnog zeolita NZ za Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jone manji od afiniteta modifikovanog zeolita ZFe, kao što se takođe pokazalo na osnovu adsorpcionih izoterma prikazanih u prethodnim poglavljima. Takođe se uočava da oba uzorka, i NZ i ZFe, imaju najveći afinitet za Pb^{2+} -jone, onda za Zn^{2+} - a najniži afinitet za Cd^{2+} -jone. Može se videti i da sorpcija Cd^{2+} -jona opada sa porastom koncentracije rastvora, što potvrđuje veoma nizak afinitet NZ za Cd^{2+} -jone u poređenju sa afinitetom NZ za Pb^{2+} - i Zn^{2+} -jone.

Različiti afiniteti sorbenata za Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jone bi izazvalo takozvanu frakcionu sorpciju u slučaju njihovih primena pod dinamičkim uslovima, kao što je u slučaju primene jonoizmenjivačkih smola: Pb^{2+} -joni bi se sorbovali u gornjem delu kolone zbog najvišeg afiniteta sorbenta, onda Zn^{2+} -joni u središnjem delu kolone, a Cd^{2+} -joni u donjem delu kolone.

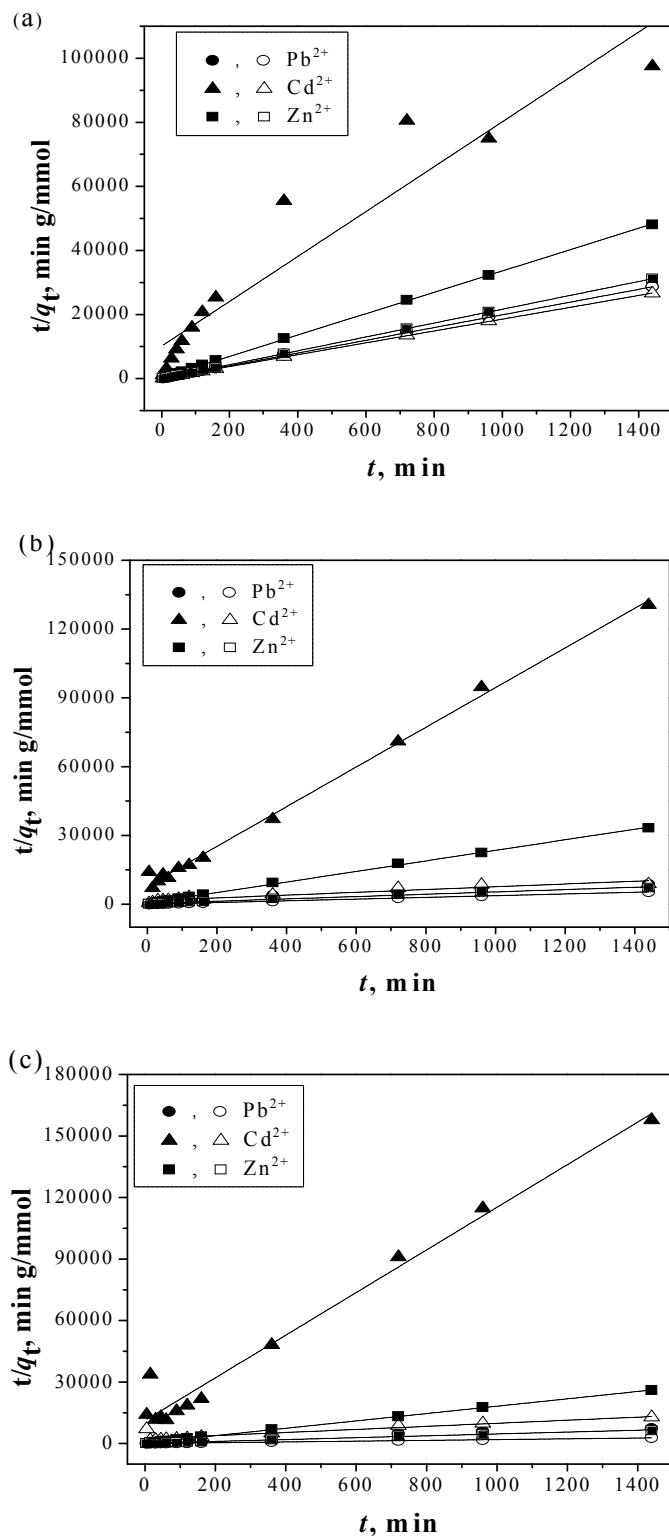
U cilju utvrđivanja mehanizma sorpcije, stupnja koji određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa i konstanti brzina sorpcionih procesa, eksperimanralni rezultati su fitovani korišćenjem tri kinetička modela: jednačine pseudo-prvog reda (3), pseudo-drugog reda (11) i modela unutar-čestične difuzije (13). U tabeli 19 prikazani su kinetički parametri i koeficijenti korelacije, R^2 , ispitivanih modela za sorpciju Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe, dok je na slikama 61-63 prikazana grafička ilustracija jednačina (3), (11) i (13).

Tabela 19. Kinetički parametri i koeficijenti korelacije, R^2 ispitivanih modela za sorpciju Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe.

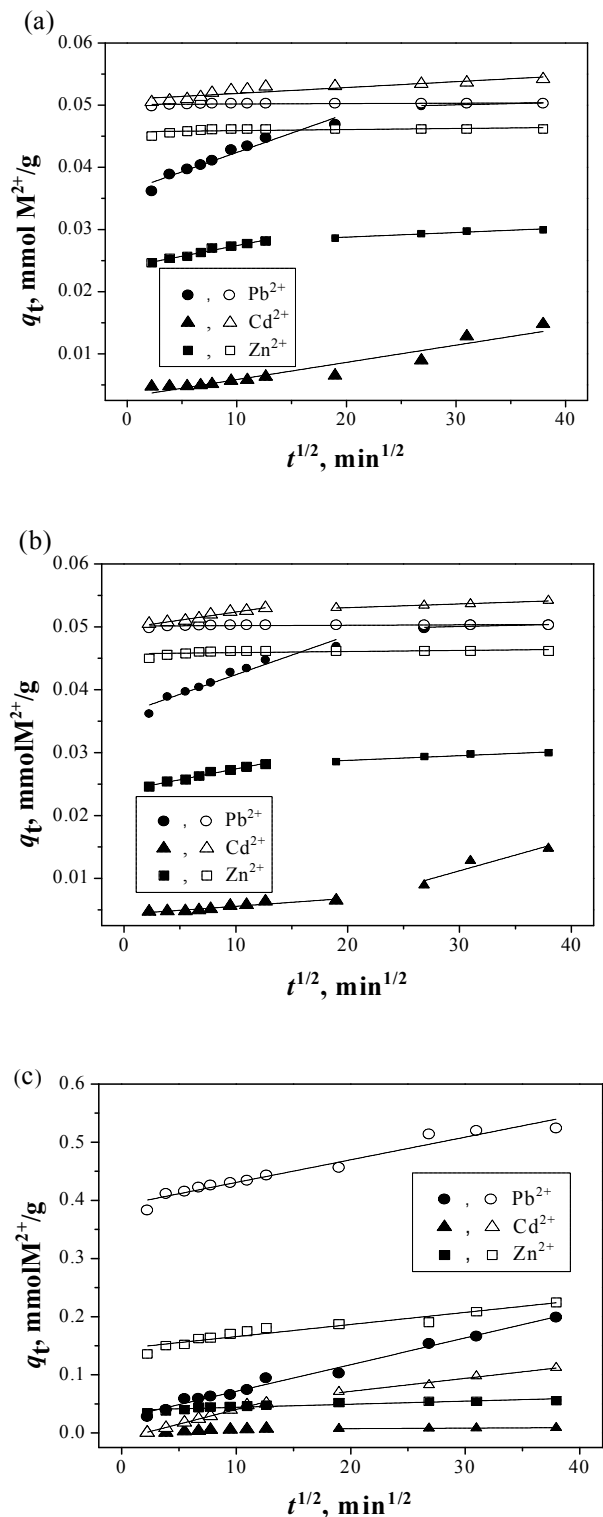
Jon	Sor-bent	Konce- ntracija (mmol/ dm ³)	Pseudo I red			Pseudo II red			Unutar-čestična difuzija		
			$k_1 \cdot 10^3$ (1/min)	q_e (mmol/ g)	R^2	k_2 (g/mmol min)	q_e (mmol/ g)	R^2	$k_d \cdot 10^3$ (mmol/ g min ^{1/2})	$I \cdot 10^2$	R^2
Pb^{2+}	NZ	0,3	4,38	0,0123	0,984	1,47	0,051	0,999	0,40	3,81	0,904
		1,5	1,84	0,118	0,984	0,108	0,137	0,957	3,60	3,61	0,984
		3,0	1,61	0,155	0,961	0,074	0,158	0,942	4,60	2,58	0,987
	ZFe	0,3	52,3	0,0005	0,983	627,6	0,051	1,0	0,006	5,01	0,275
		1,5	13,4	0,0117	0,926	5,89	0,267	0,999	0,30	0,16	0,702
		3,0	5,76	0,133	0,796	0,114	0,252	0,997	3,90	0,48	0,955
Cd^{2+}	NZ	0,3	1,38	0,017	0,848	0,973	0,012	0,908	0,30	0,31	0,918
		1,5	2,53	0,0070	0,845	1,04	0,011	0,993	0,30	0,02	0,812
		3,0	2,30	0,0052	0,757	1,08	0,009	0,951	0,20	0,22	0,706
	ZFe	0,3	1,84	0,0026	0,812	10,2	0,046	1,0	0,09	5,09	0,826
		1,5	1,16	0,139	0,887	0,048	0,128	0,963	4,00	0,16	0,950
		3,0	1,61	0,0944	0,958	0,027	0,126	0,712	3,00	0,48	0,963
Zn^{2+}	NZ	0,3	2,99	0,0040	0,957	5,24	0,031	0,999	0,10	2,55	0,860
		1,5	3,22	0,013	0,911	0,607	0,043	0,999	0,40	2,90	0,854
		3,0	3,45	0,0143	0,909	1,31	0,055	0,999	0,50	3,89	0,839
	ZFe	0,3	48,6	0,0014	0,992	206,8	0,048	1,0	0,02	4,57	0,318
		1,5	8,29	0,113	0,973	0,142	0,179	0,994	3,20	8,27	0,968
		3,0	6,68	0,0872	0,908	0,321	0,204	0,996	2,10	14,5	0,925



Slika 61. Fitovanje eksperimentalnih rezultata kinetike sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) kinetičkim modelom pseudo-prvog reda iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora polaznih koncentracija a) 0,3; b) 1,5 i c) 3,0 mol/dm³.



Slika 62. Fitovanje eksperimentalnih rezultata kinetike sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) kinetičkim modelom pseudo-drugog reda iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora polaznih koncentracija a) 0,3; b) 1,5 i c) 3,0 mol/dm³.



Slika 63. Fitovanje eksperimentalnih rezultata kinetike sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) kinetičkim modelom unutar-čestične difuzije iz ekvimolarnih višekomponentnih rastvora polaznih koncentracija a) 0,3; b) 1,5 i c) 3,0 mol/dm³.

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 19 uočava se da model pseudo-drugog reda opisuje kinetiku sorpcije na oba sorbenta za sve početne koncentracije mnogo bolje nego model pseudo-prvog reda i model unutar-čestične difuzije. Ovaj model je i najpouzdaniji za opisivanje sorbent/sorbat sistema i ukazuje da sorpciona moć površine sorbenta zavisi od koncentracije sorbata, što je u skladu sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima.

Teorijske količine sorbovanih jona q_e izračunate primenom linearanog oblika jednačine pseudo-drugog reda i eksperimentalno određene vrednosti q_e su u veoma dobroj saglasnosti. Konstanta brzine pseudo-drugog reda k_2 ima najveće vrednosti u slučaju Pb^{2+} -jona, zatim Zn^{2+} -jona a potom Cd^{2+} -jona. Na osnovu vrednosti k_2 može se zaključiti da sorpcioni afinitet ispitivanih sorbenata opada u nizu $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, što je u skladu sa već dobijenim rezultatima ispitivanja sorpcije. Međutim, na osnovu tabele 19 može se primetiti da postoje slučajevi u kojima koeficijent korelacije R^2 nije blizu 1, što ukazuje na odstupanje od modela. Ova odstupanja su uglavnom u slučaju kadmijuma, jer su afiniteti ispitivanih sorbenata za kadmijum najmanji i u ekvimolarnim višekomponentnim sistemima cink i olovo imaju veliki uticaj na sorpciju kadmijuma. Pored toga, R^2 za sorpciju Pb^{2+} -jona na NZ opada sa porastom početne koncentracije rastvora. Glavni pretpostavka u modelu pseudo-drugog reda je da je stupanj koji određuje brzinu sorpcije hemijska sorpcija, koja je uvek monoslojna sorpcija. Tako smanjenje R^2 sa povećanjem koncentracije može da ukazuje na doprinos fizičke sorpcije pri višoj koncentraciji, odnosno, formiranje više od jednog sloja na sorbujućoj površini.

Model pseudo-drugog reda uključuje sve stupnjeve sorpcije, kao što su difuzija kroz spoljašnji film (granični sloj), unutrašnju čestičnu difuziju i sorpciju. Ukupnu brzinu sorpcije kontroliše najsporiji stupanj [215]. Od tri pomenuta stupnja, pretpostavlja se da je treći stupanj brz, tako da bi najsporiji stupanj mogao biti ili difuzija kroz spoljašnji film ili difuzija u porama. Međutim, na brzinu sorpcije mogu istovremeno uticati i difuzija kroz granični sloj i difuzija u porama [216]. Da bi se utvrdio koji stupanj je bio najsporiji pri sorpciji Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz višekomponentnih rastvora, na dobijene eksperimentalne rezultate primenjena je model unutar-čestične difuzije tako da se posebno analiziraju pojedini stupnjevi adsorpcije.

Na osnovu jednačine koju su predložili Weber i Morris (13) može se utvrditi da li je unutar-čestična difuzija stupanj koji određuje brzinu sorpcionog procesa. Ukoliko je zavisnost q_t od $t^{1/2}$ linearna i ne prolazu kroz koordinatni početak, unutar-čestična difuzija nije ograničavajući

stupanj, odnosno i neki drugi stupanj zajedno sa unutar-čestičnom difuzijom određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa [3].

Za početne koncentracije $0,3 \text{ mmol/dm}^3$, u slučaju ZFe, zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ (slika 63a) su linearne i paralelne $t^{1/2}$ osi za sve ispitivane jone. Ista zavisnost je i u slučaju Pb^{2+} -jona za početnu koncentraciju od $1,5 \text{ mmol/dm}^3$. U ostalim slučajevima, zavisnosti se generalno sastoje od dva linearna dela ili su zavisnosti linearne, ali ne paralelne sa $t^{1/2}$ osom.

Postojanje samo jednog linearnog dela paralelno sa $t^{1/2}$ osom ukazuje da unutar-čestična difuzija nije bila uključena u sorpciju, na osnovu čega se zaključuje da se sorpcija odvija na spoljašnjoj površini i stupanj koji ograničava brzinu je difuzija kroz granični sloj [217]. Zavisnost sorpcije Pb^{2+} -jona na ZFe za početnu koncentraciju od 3 mmol/dm^3 je linearana, ali ne paralelna sa $t^{1/2}$ osom i ne prolazi kroz koordinatni početak, što znači da je unutar-čestična difuzija bila uključena u sorpciju, ali da ona nije stupanj koji određuje brzinu sorpcije. Slične zavisnosti su dobijene za Zn^{2+} -jone u slučaju obe veće koncentracije, što ukazuje da su i difuzija kroz granični sloj i unutar-čestična difuzija, uticale na brzinu sorpcije Zn^{2+} -jon pri višim koncentracijama. Međutim za sorpciju Cd^{2+} -jona na ZFe, pri početnim koncentracijama $1,5$ i $3,0 \text{ mmol/dm}^3$, zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ (slika 63 b,c) su linearne i prolaze kroz koordinatni početak, što ukazuje da je unutar - čestična difuzija stupanj koji određuje brzinu sorpcije. Može se pretpostaviti da su Cd^{2+} -joni sorbovani unutar pora više nego na spoljašnjoj površini zbog nižeg afiniteta ZFe za ove jone nego za Pb^{2+} - i Zn^{2+} -jone. Na osnovu navedenog može se zaključiti da je unutar-čestična difuzija stupanj koji određuje brzinu sorpcije Cd^{2+} -jona.

Za sorpciju Pb^{2+} -jona na NZ, pri početnim koncentracijama $0,3$ i $1,5 \text{ mmol/dm}^3$, zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ (slika 63 b,c) se sastoje od dva linearna dela, gde prvi ukazuje na unutar - čestičnu difuziju, dok drugi deo predstavlja plato, odnosno ukazuje na uspostavljanje ravnotežnog stanja. Sa povećanjem koncentracije, linearni deo za ravnotežu sve je kraći i za koncentraciju $3,0 \text{ mmol/dm}^3$, zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ ima samo jedan linearni deo koji ne prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje da je brzina sorpcije kontrolisana od strane difuzije u filmu i unutar - čestične difuzije. Slične zavisnosti su dobijene i za Zn^{2+} -jon. Linearna zavisnost za sorpciju Cd^{2+} -jona se uočava pri najnižoj koncentraciji, ali bez prolaza kroz koordinatni početak. Prilikom povećanja koncentracije zavisnosti su se sastojala od dva linearna dela: drugi deo ravnotežno stanje, dok je prvi prošao kroz koordinatni početak, što ukazuje da je pri višoj

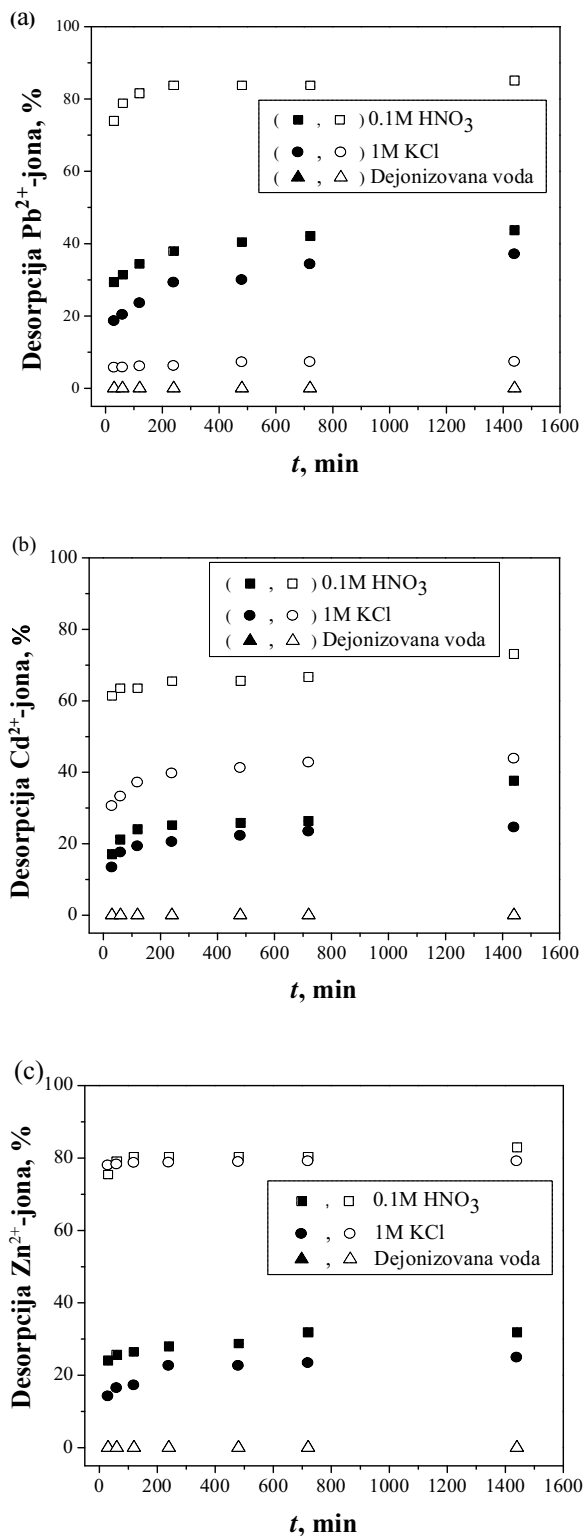
koncentraciji unutar-čestična difuzija stupanj koji određuje brzinu sorpcije Cd^{2+} -jona, kao i u slučaju ZFe.

Generalno, analiza brzine sorpcije je pokazala da parametri koji su uticali na postojanje unutar-čestične difuzije pri sorpciji jona iz višekomponentnih rastvora su: koncentracija jona, afinitet sorbenta prema određenom jonu i kapacitet sorpcije sorbenta. Kada se uporedi sorpcija jednog jona na dva sorbenta različitog sorpcionog kapaciteta, unutar-čestična difuzija će biti uključena u sorpciju pri nižim koncentracijama polaznog rastvora u slučaju sorpcije na sorbentu manjeg kapaciteta. Pored toga, unutar-čestična difuzija je prisutna pri nižim koncentracijama ispitivanog višekomponentnog rastvora za jone za koje sorbent ima manji afinitet nego u slučaju sorpcije jona za koji sorbent ima veći afinitet.

7.4. DESORPCIJA Pb^{2+} -, Cd^{2+} - I Zn^{2+} -JONA SA UZORAKA NZ I ZFe

Proces desorpcije, odnosno stabilnost veze metal-sorbent, zavisi od mnogobrojnih faktora kao što su: vrsta i koncentracija desorpcionog sredstva, vrsta jona koji se desorbuju i selektivnosti sorbenta prema jonu/jonima [32].

Zavisnost efikasnosti desorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa uzoraka NZ i ZFe od vremena kontakta za različita desorpciona sredstva prikazana je na slici 64.



Slika 64. Procenat desorpcije a) Pb^{2+} , b) Cd^{2+} i c) Zn^{2+} sa NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) u dejonizovanoj vodi, 0,1 M HNO_3 i 1 M KCl, kao funkcija vremena kontakta.

Sa slike 64 uočava se da je procenat desorpcije u dejonizovanoj vodi u svim slučajevima skoro nula, što ukazuje na jake veze između zeolita (i prirodnog i modifikovanog) i Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona. Na ovaj način potvrđuje se hemijska priroda veza između ispitivanih jona i sorbenata NZ i ZFe. U slučaju 1 M KCl efikasnost desorpcije na ZFe bila mnogo veća za Zn^{2+} -jon (~80%), nego za Cd^{2+} -jone (~40%), a posebno za Pb^{2+} -jone (~15%). Ovo sugeriše da je veza Zn^{2+} -jona i ZFe ostvarena uglavnom kao rezultat jonoizmenivačkog procesa i da se Zn^{2+} -joni mogu relativno lako zameniti K^+ -jonima. Nasuprot tome, mala količina Cd^{2+} - i Pb^{2+} -jona zamenjena K^+ -jonima, ukazuje na različitu vezu Cd^{2+} - i Pb^{2+} -jona na ZFe koja uglavnom nije uspostavljena jonskom izmenom. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima XPS analize, koji su pokazali da su dominantni mehanizmi sorpcije olova i kadmijuma sorpcija na površini, dok mehanizam jonske izmene dominira u slučaju cinka. Efikasnija desorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa uzoraka ZFe postignuta je korišćenjem 0,1 M HNO_3 . U slučaju korišćenja 0,1 M HNO_3 procenat desorpcije Pb^{2+} - i Zn^{2+} -jona iznosi oko 80%, dok procenat desorpcije Cd^{2+} -jona iznosi oko 65%.

Desorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa uzorka NZ nije efikasna ni prilikom korišćenja 1 M KCl niti 0,1 M HNO_3 . Korišćenjem 0,1 M HNO_3 procenat desorpcije Pb^{2+} -jona iznosi oko 40%, procenat desorpcije Zn^{2+} -jona iznosi oko 30%, dok procenat desorpcije Cd^{2+} -jona iznosi svega oko 25%. Korišćenjem 1 M KCl efikasnost desorpcije Pb^{2+} - i Zn^{2+} -jona je još niža i procenat desorpcije Pb^{2+} -jona iznosi oko 30%, dok procenat desorpcije Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona iznosi oko 20%.

Prikazani rezultati desorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa uzoraka NZ i ZFe potvrđuju uspostavljanje hemijskih, jakih veza sorbent/sorbat i za proces desorpcije je potrebna dodatna optimizacija u smislu izbora vrste i koncentracije desorpcionog sredstva. S druge strane, prikazani rezultati desorpcije ukazuju na to da nakon deponovanja zasićenog sorbenta na deponiju ne bi dolazilo do desorpcije i dospevanja jona u procedne vode deponije, a time i u podzemne vode.

Do sličnih rezultata došli su i Kragović i saradnici [168] koji su ispitivali desorpciju Pb^{2+} -jona sa NZ i ZFe i tom prilikom zaključili da je olovo nepovratno sorbovano na oba sorbenta, tj. da ne dolazi do desorpcije olova sa NZ i ZFe.

Katsou i saradnici [32] ispitivali su desorpciju Pb^{2+} - i Zn^{2+} -jona sa prirodnog zeolita različitim desorpcionim sredstvima (5% i 10% HNO_3 i NaCl, KCl i NH_4Cl koncentracija 0,1 M,

0,5 M, 1M, 3M i 5M). Najefikasnija desorpcija oba metala postignuta je korišćenjem KCl, što se objašnjava vezom između zeolita i K^+ -jona kao i selektivnošću zeolita koja opada u nizu: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Rezultati ispitivanja su pokazali i da su se joni metala koji su se lako sorbovali teže desorbovali, pa je tako za većinu korišćenih desorpcionih sredstava, desorpcija cinka bila efikasnija od desorpcije olova. Najefikasnija desorpcija cinka izvršena je korišćenjem 1M KCl, a olova korišćenjem 3M KCl.

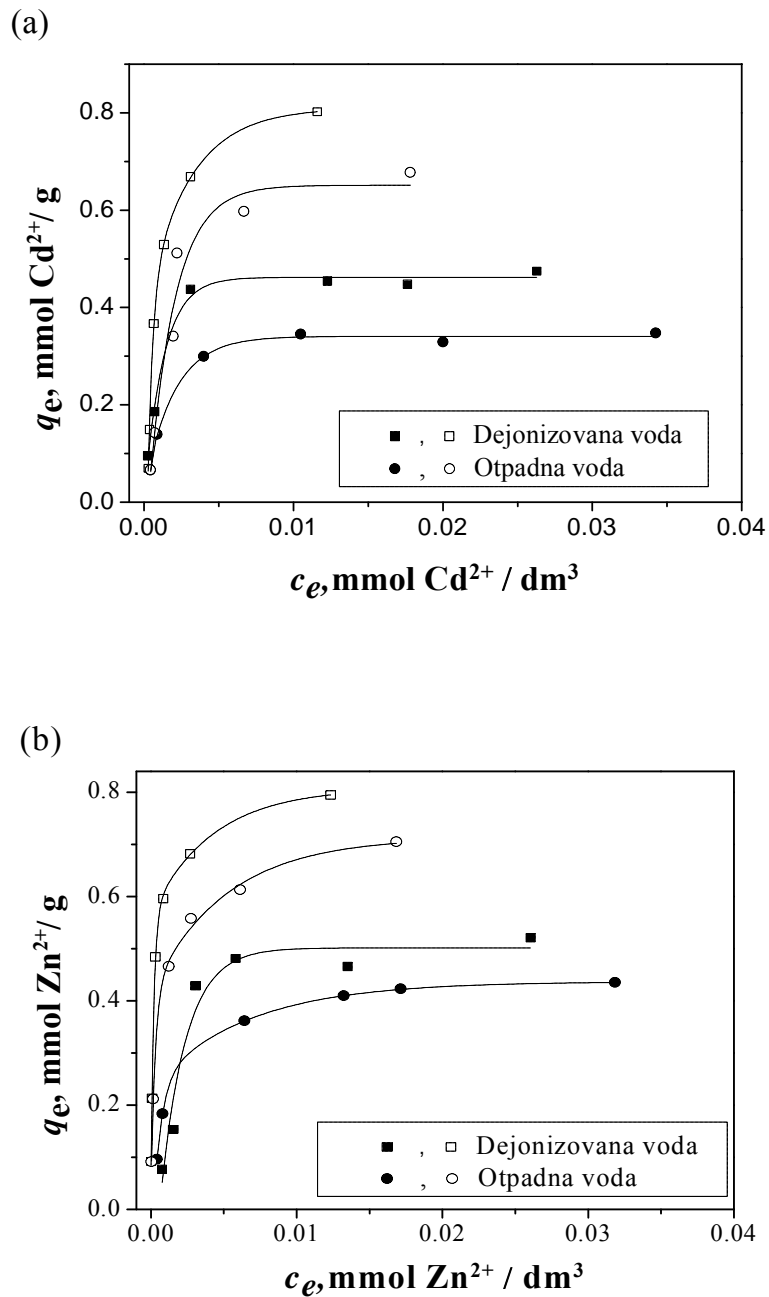
7.5. SORPCIJA JONA OLOVA, KADMIJUMA I CINKA IZ DVOKOMPONENTNIH I TROKOMPONENTNIH RASTVORA U KOMUNALNOJ OTPADNOJ VODI

Ispitivanje sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi vršeno je pri nižim početnim koncentracijama (u odnosu na ispitivanja iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi) i pri odnosu čvrsto/tečno od 0,005 g : 100 cm³ (1: 20000), da bi se sprečila hidroliza i taloženje ispitivanih jona na pH=7,8 (±) 0,1.

7.5.1. SORPCIJA Cd^{2+} - I Zn^{2+} -JONA IZ EKVIMOLARNIH DVOKOMPONENTNIH RASTVORA U KOMUNALNOJ OTPADNOJ I DEJONIZOVANOJ VODI

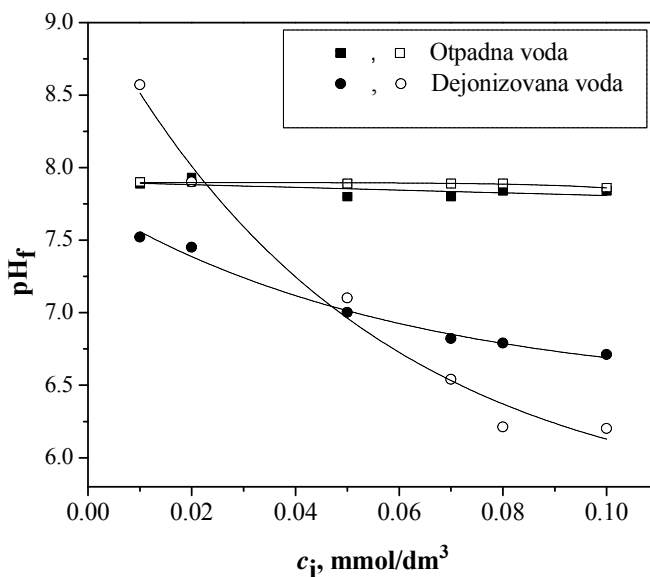
Sorpcija Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih dvokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj i dejonizovanoj vodi na NZ i ZFe je proučavana kako bi se utvrdio uticaj idealnog (dejonizovana voda) i realnog rastvora (komunalna otpadna voda) na efikasnost uklanjanja jona pri različitim početnim koncentracijama.

Zavisnosti količina sorbovanih jona kadmijuma i cinka kao funkcije njihove ravnotežne koncentracije u komunalnoj otpadnoj i dejonizovanoj vodi (sorpcione izoterme) na NZ i ZFe na temperaturi 25°C i pH= 7,8 (±) 0,1 prikazane su na slici 65. Zavisnost konačnih pH vrednosti nakon uravnotežavanja uzoraka NZ i ZFe sa rastvorima Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona u komunalnoj otpadnoj i dejonizovanoj vodi pri početnoj pH vrednosti 7,8 (±) 0,1 i temperaturi 25°C, prikazana je na slici 66.



Slika 65. Sorpcione izoterme za a) Cd^{2+} - i b) Zn^{2+} -jon na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (nebojeni simboli).

Sa sorpcione izoterme za Cd^{2+} -jon na uzorcima NZ i ZFe (slika 65a), uočava se da maksimalni sorpcioni kapacitet Cd^{2+} -jona na NZ iznosi $\sim 0,44$ mmol/g iz rastvora u dejonizovanoj vodi, odnosno $\sim 0,30$ mmol/g iz rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi. Sorpcioni kapacitet Cd^{2+} -jona na modifikovanom zeolitu je povećan u odnosu na NZ i on za ZFe iznosi $\sim 0,78$ mmol/g iz rastvora u dejonizovanoj vodi, odnosno $\sim 0,67$ mmol/g iz rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi. U slučaju Zn^{2+} -jona na netretiranom zeolitu zapaža se malo veći maksimalni sorpcioni kapacitet u odnosu na Cd^{2+} -jone i iznosi $\sim 0,48$ mmol/g iz rastvora u dejonizovanoj vodi, odnosno $\sim 0,42$ mmol/g iz rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi, dok pri sorpciji na modifikovanom zeolitu dolazi do povećanja sorpcionog kapaciteta u odnosu na NZ, tako da maksimalni sorpcioni kapacitet Zn^{2+} -jona na ZFe iznosi $\sim 0,80$ mmol/g iz rastvora u dejonizovanoj vodi, odnosno $\sim 0,70$ mmol/g iz rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi (slika 65b). Upoređivanjem sorpcionih izoterma za uzorke NZ i ZFe u komunalnoj otpadnoj i dejonizovanoj vodi može se zaključiti da je u oba slučaja sorpcioni kapacitet modifikovanog zeolita veći u odnosu na nedomodifikovani zeolit. Takođe sa slike 65 može se uočiti da je sorpcioni kapacitet za uzorke NZ i ZFe prema oba ispitivana jona manji u rastvorima u komunalnoj otpadnoj vodi u odnosu na rastvore u dejonizovanoj vodi što se može objasniti činjenicom da za razliku od dejonizovane vode, komunalna otpadna voda sadrži i druge jone i organske materije, koje se takmiče sa jonima kadmijuma i cinka za raspoloživa mesta u strukturi zeolita. Ispitivanjem uticaja zeolita na kvalitet komunalnih otpadnih voda [218] i sadržaj pojedinih metala [219] u komunalnim otpadnim vodama Beogradskog kanalizacionog sistema potvrđeno je da se iz komunalnih otpadnih voda zeolitom ne uklanjaju samo Cd^{2+} - i Zn^{2+} -joni. Do sličnih zaključaka su došli i Katsou i saradnici [32], koji su ispitivali sorpciju olova i zinka na prirodnom zeolitu iz rastvora u otpadnoj i demineralizovanoj vodi.



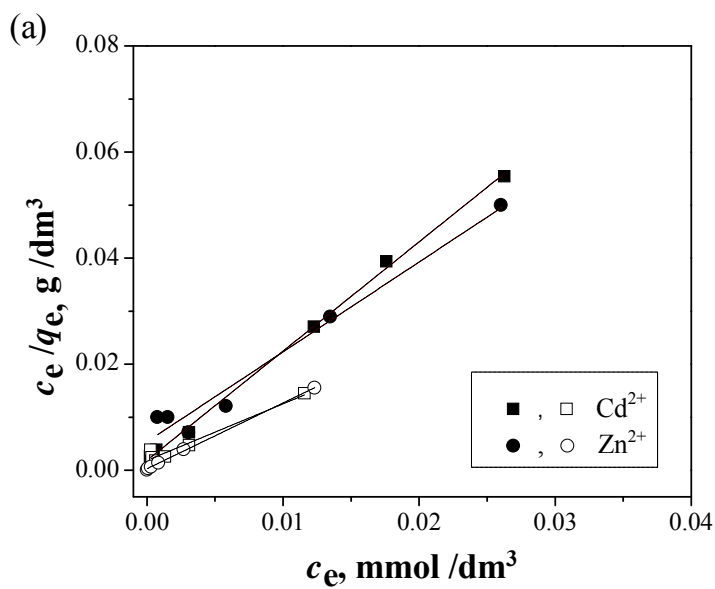
Slika 66. Zavisnost konačnih pH vrednosti nakon uravnotežavanja uzoraka NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) sa rastvorima Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona, pri početnoj pH vrednosti 7,8 i temperaturi 25 °C.

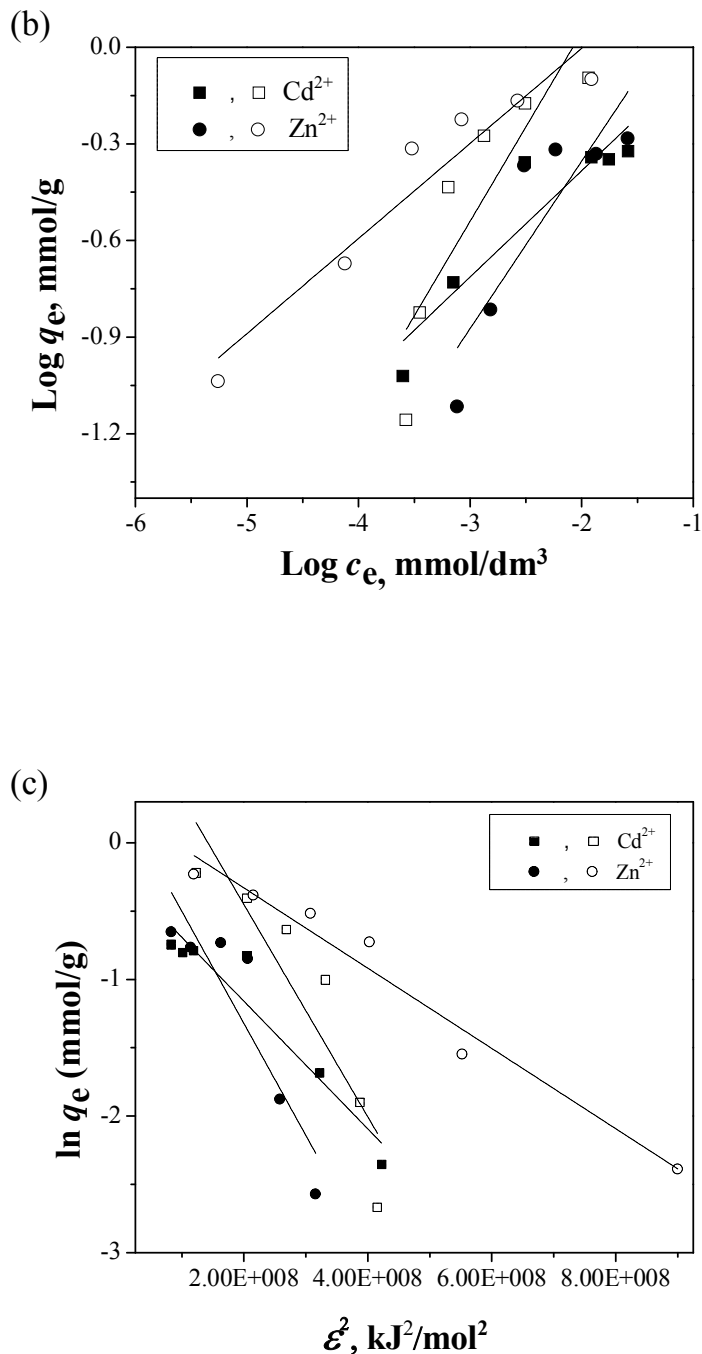
Sa slike 66 uočava se da nakon uravnoteženja uzoraka NZ i ZFe sa ekvimolarnim dvokomponentnim rastvorima Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona u dejonizovanoj vodi, konačne pH vrednosti opadaju sa porastom početne koncentracije rastvora, odnosno sa povećanjem količine sorbovanih jona. Veće vrednosti promene konačnih pH vrednosti bile su za uzorak ZFe nego za uzorak NZ, što ukazuje na uklanjanje veće količine jona iz rastvora specifičnom sorpcijom na uzorku ZFe nego na uzorku NZ, što je jedan od razloga što je sorpcioni kapacitet uzorka ZFe veći nego uzorka NZ. Međutim, nakon uravnoteženja uzoraka NZ i ZFe sa ekvimolarnim dvokomponentnim rastvorima Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona u komunalnoj otpadnoj vodi, konačne pH vrednosti su slične početnim pH vrednostima. Takođe sa porastom početne jonske koncentracije ne dolazi do značajne promene konačnih pH vrednosti u odnosu na početne pH vrednosti, što ukazuje na puferske osobine komunalne otpadne vode.

U cilju što boljeg opisivanja sorpcije ispitivanih dvovalentnih metala na uzorcima NZ i ZFe iz rastvora u dejonizovanoj i komunalnoj otpadnoj vodi, ispitano je slaganje

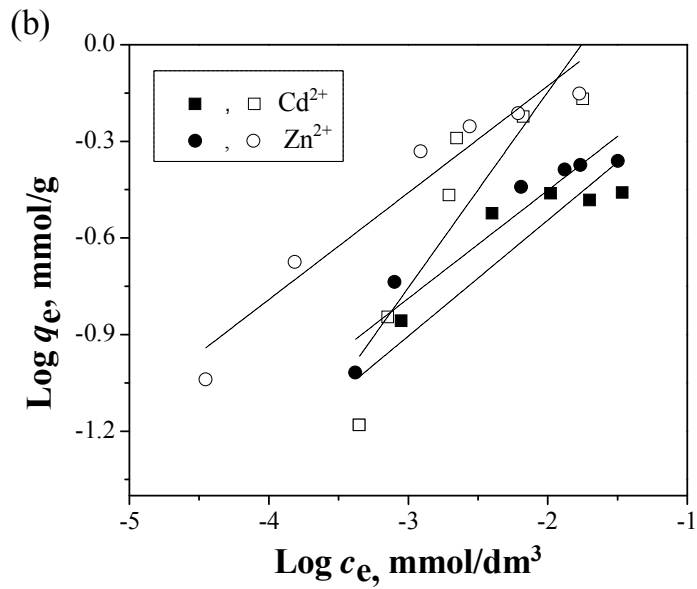
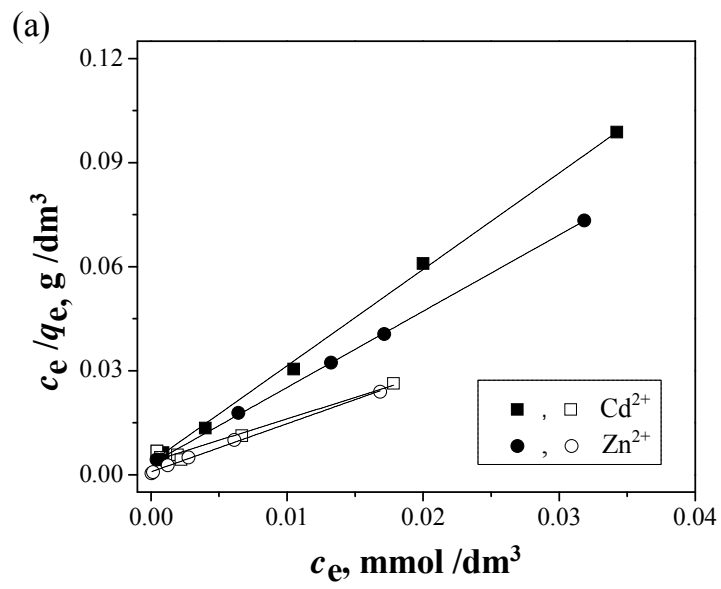
eksperimentalnih rezultata sa tri modela sorpcionih izoterma: Langmuir-ovim, Freundlich-ovim i Dubinin–Radushkevich-ovim modelom.

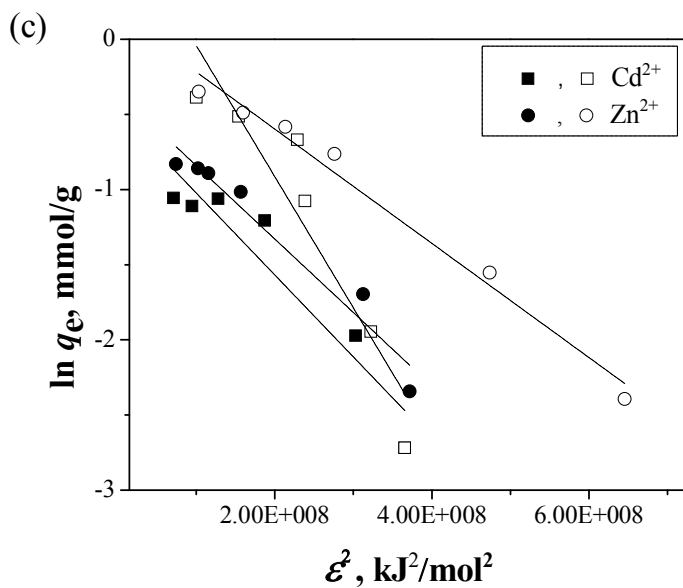
Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za sorpciju Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe iz rastvora u dejonizovanoj i komunalnoj otpadnoj vodi, dobijeni primenom jednačine za linearizovani Langmuir-ov model (15), Freundlich-ov (18) i Dubinin–Radushkevich-ev model (20) prikazani su na slici 67 i 68 redom, a izračunate vrednosti karakterističnih parametara i odgovarajući koeficijenti korelacije (R^2) sistematizovani su u tabeli 20.





Slika 67. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) iz rastvora u dejonizovanoj vodi, korišćenjem linearizovanog oblika a) Langmuir-ove b) Freundlich-ov i c) DR izoterme.





Slika 68. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) iz rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi, korišćenjem linearizovanog oblika a) Langmuir-ove b) Freundlich-ov i c) DR izoterme.

Tabela 20. Karakteristični parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i DR modela pri sorpciji Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe iz ekvimolarnih dvokomponentnih rastvora u dejonizovanoj i komunalnoj otpadnoj vodi.

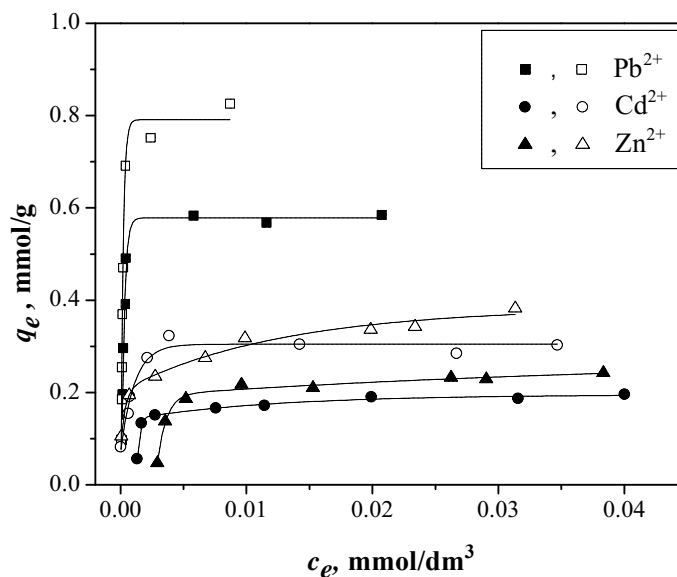
Model	Parametar	Jon	Cd^{2+}		Zn^{2+}	
		Sorbent	NZ	ZFe	NZ	ZFe
Langmuir-ova Izoterma	K_L (dm^3/mmol)	Dejonizovana voda	1084	561,3	313,72	4134
		Komunalna voda	771,8	333,9	687,1	1735,9
	q_m mmol/g)	Dejonizovana voda	0,486	0,938	0,590	0,806
		Komunalna voda	0,360	0,809	0,455	0,720
	R^2	Dejonizovana voda	0,998	0,961	0,973	0,999
		Komunalna voda	0,998	0,966	0,999	0,998
Frojdlich-ova Izoterma	K_f ($\text{mmol}^{1-n} \text{dm}^{3n}/\text{g}$)	Dejonizovana voda	1,89	16,6	4,84	3,86
		Komunalna voda	1,50	11,7	1,65	3,43
	$1/n$	Dejonizovana voda	0,329	0,586	0,519	0,295
		Komunalna voda	0,359	0,608	0,335	0,332
	R^2	Dejonizovana voda	0,862	0,767	0,753	0,924
		Komunalna voda	0,834	0,811	0,917	0,939
DR Izoterma	q_m (mmol/g)	Dejonizovana voda	0,798	3,00	1,37	1,29
		Komunalna voda	0,621	2,29	0,704	1,18
	$\beta 10^9$ (mol^2/J^2)	Dejonizovana voda	4,67	7,78	8,2	2,94
		Komunalna voda	5,45	8,73	4,89	3,80
	R^2	Dejonizovana voda	0,918	0,829	0,824	0,969
		Komunalna voda	0,900	0,877	0,953	0,983

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 20, uočava se da su i u dejonizovanoj i komunalnoj otpadnoj vodi, za oba ispitivana jona na oba sorbenta vrednosti za koeficijent korelacije (R^2) najviše u slučaju primene Langmuir-ovog modela, zatim DR modela i na kraju Frojndlich-ovog modela. Takođe, postoji dobro slaganje između maksimalnih vrednosti kapaciteta sorpcije dobijenih sa platoa grafika zavisnosti $q_e = f(c_e)$ i vrednosti dobijenih primenom Langmuir-ove jednačine, što ukazuje da se sorpcija Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe u rastvorima u dejonizovanoj i u komunalnoj otpadnoj vodi, može uspešno opisati Langmuir-ovim modelom adsorpcione izoterme.

7.5.2. SORPCIJA Pb^{2+} -, Cd^{2+} - I Zn^{2+} -JONA IZ EKVIMOLARNIH TROKOMPONENTNIH RASTVORA U KOMUNALNOJ OTPADNOJ VODI

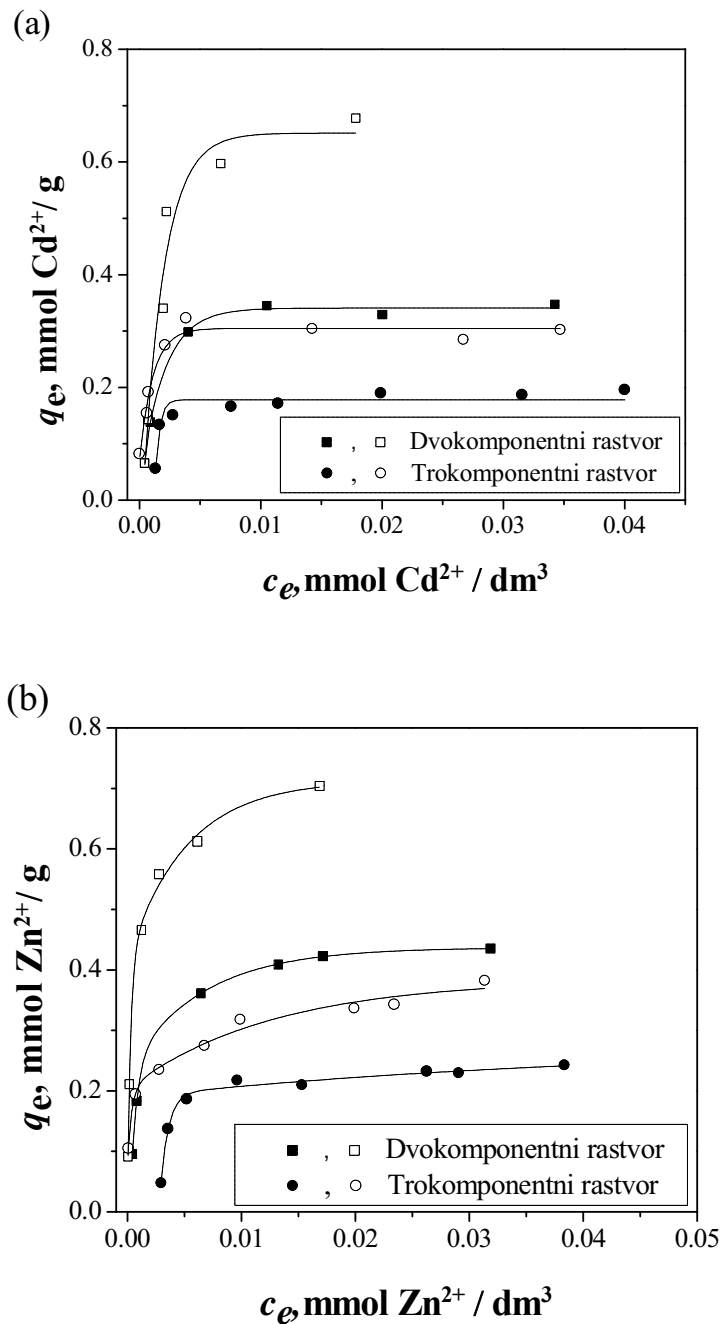
Sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz ekvimolarnih trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi na NZ i ZFe je proučavana kako bi se utvrdio uticaj jona prisutnih u komunalnoj otpadnoj vodi na efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} - pri različitim početnim koncentracijama.

Zavisnosti količina sorbovanih Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona od njihove ravnotežne koncentracije u komunalnoj otpadnoj vodi (sorpcione izoterme) na NZ i ZFe na temperaturi 25°C i $\text{pH} = 7,8 (\pm) 0,1$ prikazan je na slici 69. Uporedni prikaz zavisnosti količina sorbovanih jona kadmijuma i cinka kao funkcije njihove ravnotežne koncentracije u ekvimolarnim dvokomponentnim i trokomponentnim rastvorima u komunalnoj otpadnoj vodi na NZ i ZFe na temperaturi 25°C i $\text{pH} = 7,8 (\pm) 0,1$, prikazan je na slici 70.



Slika 69. Uporedni prikaz sorpcionih izoterma Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (nebojeni simboli) iz ekvimolarnih trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi.

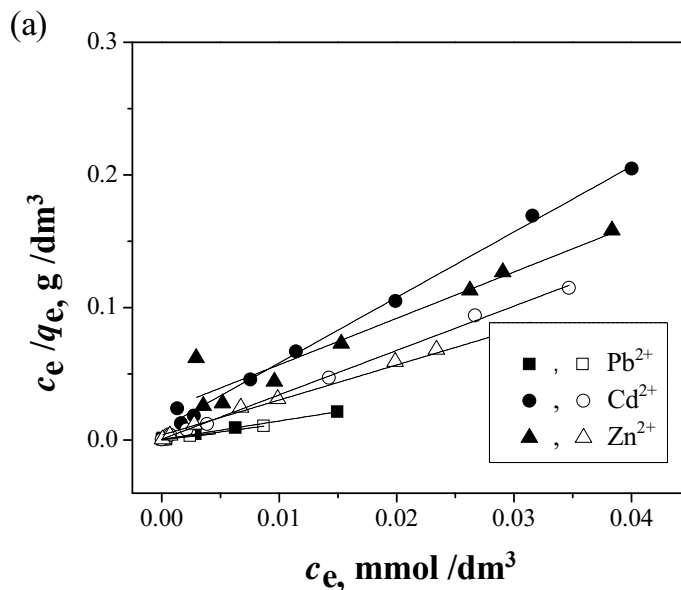
Na osnovu slike 69 može se zaključiti da je sorpcioni kapacitet modifikovanog zeolita, prema sva tri ispitivana jona, veći u odnosu na netretiran zeolit, kao i da selektivnost NZ i ZFe prema dvovalentnim katjonima sorbovanim iz ekvimolarnog trokomponentnog rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi opada u nizu: Pb²⁺>> Zn²⁺> Cd²⁺. Ovakav trend sorpcije ispitivanih katjona na NZ i ZFe uočen je i pri sorpciji Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona iz višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi [220].

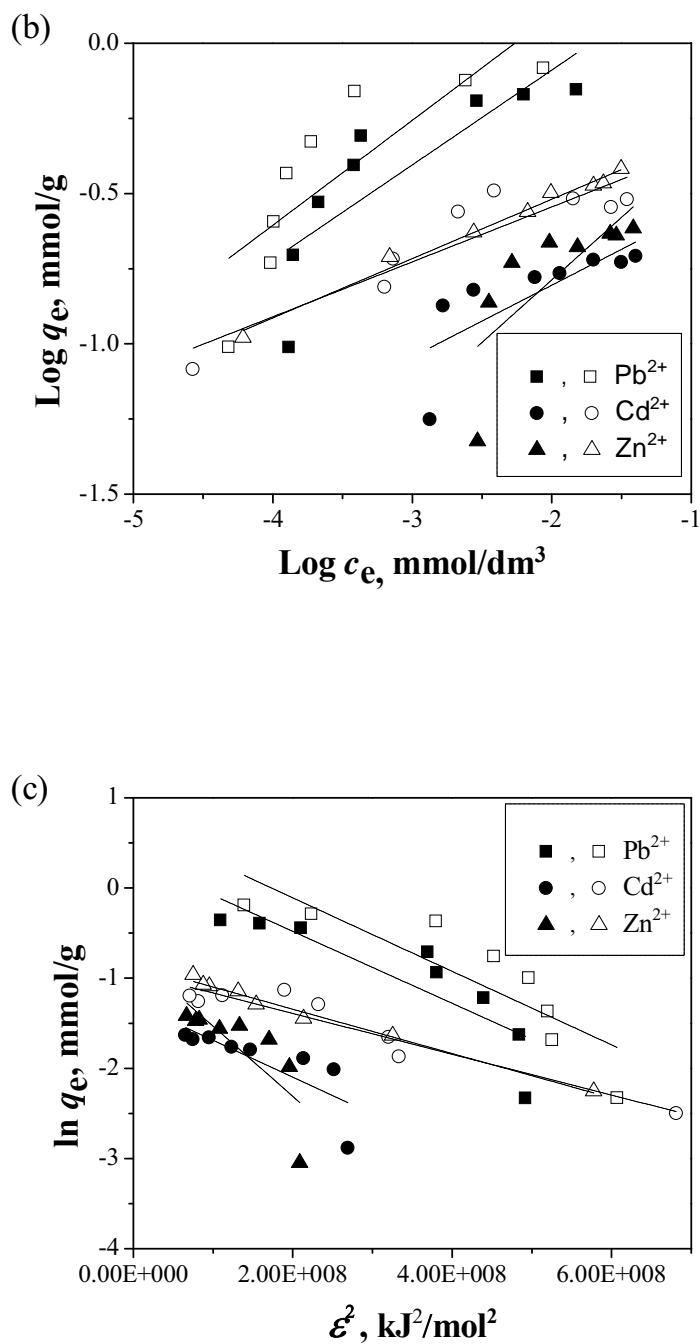


Slika 70. Uporedni prikaz sorpcionih izoterma za a) Cd^{2+} - i b) Zn^{2+} -jon na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (neobojeni simboli) iz ekvimolarnih dvokomponentnih i trokomponentnih rastvora.

Na osnovu slike 70 uočljive su razlike u sorpcionim kapacitetima NZ i ZFe prema Cd^{2+} -jonima (slika 70a) i Zn^{2+} -jonima (slika 70b) sorbovanim iz ekvimolarnih dvokomponentnih i trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi. Uočava se da je u ekvimolarnim trokomponentnim rastvorima efekat konkurencije ispitivanih katjona izazvao smanjenje sorpcije Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona u odnosu na ekvimolarne dvokomponentne rastvore. U ekvimolarnim dvokomponentnim rastvorima ne dolazi do velike konkurencije između Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona za sorbujuća mesta (usled sličnosti radijusa hidratiranih jona, energija hidratacije i elektronegativnost ova dva katjona), dok u ekvimolarnim trokomponentnim rastvorima zbog mnogo većeg afiniteta sorbenta za Pb^{2+} -jone nego za Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jone, Pb^{2+} -joni se sorbuju mnogo više u odnosu na Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jone. Na osnovu slike 70 može se zaključiti da pri sorpciji metala iz ekvimolarnog trokomponentnog rastvora, količine Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona sorbovane po gramu sorbenta, je manja nego kod uzoraka iz dvokomponentnih rastvora, što je u saglasnosti sa publikovanim rezultatima različitih autora [134, 209].

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za sorpciju Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na uzorcima NZ i ZFe u rastvorima u komunalnoj otpadnoj vodi, dobijeni primenom jednačina za linearizovani Langmuir-ov model (15) Freundlich-ov (18) i Dubinin–Radushkevich-ev model (20) prikazani su na slici 71, a izračunate vrednosti karakterističnih parametara i odgovarajući koeficijenti korelacije (R^2) sistematizovani su u tabeli 21.





Slika 71. Fitovanje eksperimentalnih rezultata za sorpciju Pb²⁺-, Cd²⁺- i Zn²⁺-jona na uzorcima NZ (obojeni simboli) i ZFe (nebojeni simboli) u rastvorima u komunalnoj otpadnoj vodi, korišćenjem linearizovanog oblika a) Langmuir-ove b) Freundlich-ove i c) DR izoterme.

Tabela 21. Karakteristični parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i DR modela pri sorpciji Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na NZ i ZFe iz ekvimolarnih trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi.

Model	Jon/sorbent	Pb^{2+}		Cd^{2+}		Zn^{2+}	
	Parametar	NZ	ZFe	NZ	ZFe	NZ	ZFe
Langmuir-ova Izoterma	K_L ($dm^3/mmol$)	2315,3	3933,7	561,7	4782,0	160,6	696,2
	q_m ($mmol/g$)	0,720	0,847	0,202	0,299	0,286	0,378
	R^2	0,999	0,999	0,996	0,998	0,998	0,990
Freundlich-ova Izoterma	K_f ($mmol^{1-n} dm^{3n}/g$)	3,48	6,17	0,469	0,662	1,11	1,33
	$1/n$	0,3154	0,349	0,238	0,183	0,416	0,197
	R^2	0,691	0,687	0,588	0,839	0,574	0,987
DR Izoterma	q_m ($mmol/g$)	1,38	2,02	0,278	0,391	0,470	0,426
	$\beta \cdot 10^9$ (mol^2/J^2)	3,99	4,08	4,09	2,26	7,77	2,46
	R^2	0,748	0,758	0,635	0,908	0,620	0,987

Poređenjem korelacionih faktora R^2 iz tabele 21, uočava se da se proces sorpcije ispitivanih jona na prirodnom i modifikovanom zeolitu iz trokomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi može najbolje opisati Langmuir-ovim modelom. Za sve ispitivane jone vrednosti faktora $R^2 > 0,99$ ukazuju na dobru korelaciju između eksperimentalnih rezultata i predloženog modela, a dobro slaganje postoji između vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta dobijenih eksperimentalno, sa platoa grafika q_e-c_e i vrednosti dobijenih primenom

Langmuir-ove jednačine. Najniže R^2 vrednosti za sva tri ispitivana katjona na oba sorbenta dobijene su primenom Frojndlich-ovog modela. Vrednosti ukupnog sorpcionog kapaciteta q_m za oba ispitivana sorbenta opadaju u nizu $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, što je u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima. Vrednosti Langmuir-ove konstante, K_L za ZFe, viša je u odnosu na vrednost K_L za NZ, što ukazuje na veći afinitet aktivnih mesta na površini ZFe prema ispitivanim jonima.

Pri uravnoteženju uzoraka NZ i ZFe sa ekvimolarnim trokomponentnim rastvorima Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona u komunalnoj otpadnoj vodi, kao i u slučaju uravnoteženja uzoraka NZ i ZFe sa ekvimolarnim dvokomponentnim rastvorima u komunalnoj otpadnoj vodi, sa porastom početne koncentracije jona ne dolazi do značajne promene konačnih pH vrednosti u odnosu na početne pH vrednosti, što potvrđuje puferske osobine komunalne otpadne vode.

8. ZAKLJUČAK

Predmet proučavanja doktorske disertacije je ispitivanje sorpcije jona olova, kadmijuma i cinka na prirodnom i gvožđe(III)-modifikovanom zeolitu klinoptilolitu iz ležišta Slanci. Nakon karakterizacije prirodnog (NZ) i modifikovanog (ZFe) zeolita i ispitivanja sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na ovim sorbentima, došlo se do sledećih zaključaka:

1. Rendgenska difrakciona analiza (XRD) je pokazala da modifikacija nije dovela do većih promena strukture zeolita, ali je modifikovani zeolit manje kristaliničnosti u odnosu na prirodni zeolit. Nije utvrđeno prisustvo kristalnih faza gvožđa(III). Infracrvena analiza (IC) je potvrdila da je ZFe zadržao osnovnu strukturu polaznog materijala. Pomeranje i odsustvo određenih traka iz spektra ZFe u odnosu na spektar NZ ukazuje na prisustvo gvožđa u strukturi modifikovanog zeolita.
2. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM) pokazano je da površinu modifikovanog zeolita prekrivaju klasteri gvožđe(III)-oksidihidroksida formirani tokom modifikacije prirodnog zeolita.
3. Specifična površina zeolita određena B.E.T. metodom (S_{BET}) je značajno povećana modifikacijom, sa 26,7 m²/g na 176,4 m²/g, usled formiranja amorfno sloja gvožđe(III)-oksidihidroksida. Osim specifične površine, povećana je i zapremina mezopora, a mikropore zeolita su zatvorene u toku modifikacije.
4. Inverznom gasnom hromatografijom u uslovima konačne pokrivenosti je pokazano da ZFe sorbuje veću količinu n-heksana, benzena, hloroforma i tetrahidrofurana u odnosu na NZ. Vrednosti specifične površine određene na osnovu sorpcije n-heksana, benzena, hloroforma i tetrahidrofurana su približno jednake vrednosti S_{BET} za uzorak NZ, dok su značajno manje za uzorak ZFe. Očigledno je da uzorak ZFe sadrži značajan udeo pora koje nisu dostupne molekulima n-heksana, benzena, hloroforma i tetrahidrofurana, a koje su dostupne malim molekulima N₂. S druge strane, sve pore u NZ su podjednako dostupne i molekulima N₂ i molekulima C₆H₁₄, C₆H₆, CHCl₃ i THF.
5. Tačka nultog naelektrisanja ZFe je viša, ~9,3, u odnosu na NZ, ~7,5, što ukazuje na veću baznost površine modifikovanog zeolita. Tačka nultog naelektrisanja se u rastvorima Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona pomera ka nižim pH vrednostima u odnosu na vrednost koja je za dati odnos čvrsto/tečno utvrđena u rastvoru indiferentnog elektrolita KNO₃ iste

koncentracije, što ukazuje da dolazi do specifične sorpcije Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na oba zeolita. Specifična sorpcija sva tri ispitivana jona izraženija je na ZFe u odnosu na NZ.

6. Ispitivanje sorpcije jona olova, kadmijuma i cinka i iz jednokomponentnih rastvora i iz ekvimolarnih smeša jona u dejonizovanoj vodi, pokazalo je da modifikovani zeolit ima značajno veći kapacitet sorpcije svih ispitivanih jona u odnosu na netretirani zeolit. Sorpcioni kapacitet i u jednokomponentnim i u višekomponentnim sistema, na oba ispitivana sorbenta, opada u sledećem nizu: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, pri čemu je u višekomponentnim sistemima sorpcija Pb^{2+} -jona značajno veća u odnosu na sorpciju Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona. Tokom ispitivanja sorpcije utvrđeno je sniženje pH vrednosti rastvora u odnosu na početnu, što ukazuje na postojanje mehanizma specifične sorpcije. Za uklanjanje jona metala ispitivanim sorbentima, odgovoran je i mehanizam jonske izmene sa izmenjivim jonima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) iz strukture ispitivanih sorbenata, kao i precipitacija hidroksida metala.
7. Određivanje adsorpcionih izoterma omogućilo je određivanje maksimalnih kapaciteta sorpcije (0,30 mmol Pb^{2+} /g, 0,05 mmol Cd^{2+} /g i 0,23 mmol Zn^{2+} /g za NZ i 1,0 mmol Pb^{2+} /g, 0,60 mmol Cd^{2+} /g i 0,74 mmol Zn^{2+} /g za ZFe u slučaju jednokomponentnih sistema i 0,19 mmol Pb^{2+} /g, 0,01 mmol Cd^{2+} /g i 0,05 mmol Zn^{2+} /g za NZ i 0,82 mmol Pb^{2+} /g, 0,11 mmol Cd^{2+} /g i 0,21 mmol Zn^{2+} /g za ZFe, u slučaju ekvimolarnih višekomponentnih sistema). Proces sorpcije sva tri jona na oba sorbenta, iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora, najbolje se opisuje Langmir-ovim modelom, što ukazuje da su hemisorpcioni mehanizmi dominantni u procesu uklanjanja Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona iz vodenih rastvora primenom ZFe i NZ.
8. XPS analiza je pokazala da su dominantni mehanizmi sorpcije jona olova i kadmijuma površinski mehanizmi, odnosno specifična sorpcija i/ili precipitacija hidroksida, dok je jonska izmena zastupljenija u slučaju sorpcije jona cinka.
9. Proučavanje uticaja vremena kontakta na kapacitet sorpcije pri 3 različite polazne koncentracije jona metala iz ekvimolarnih višekomponentnih sistema je pokazalo da se kinetika sorpcije najbolje opisuje modelom pseudo-drugog reda. Parametri koji utiču na zastupljenost unutar-čestične difuzije pri sorpciji jona iz višekomponentnih rastvora su: koncentracija jona, afinitet sorbenta prema određenom jonu i kapacitet sorpcije sorbenta. Kada se uporedi sorpcija jednog jona na dva sorbenta različitog sorpcionog kapaciteta,

unutar-čestična difuzija će biti zastupljena u sorpciji pri nižim koncentracijama polaznog rastvora u slučaju sorpcije na sorbentu manjeg kapaciteta. Pored toga, unutar-čestična difuzija je prisutna pri nižim koncentracijama ispitivanog višekomponentnog rastvora za jone za koje sorbent ima manji afinitet nego u slučaju sorpcije jona za koji sorbent ima veći afinitet.

10. Sorpcija ispitivanih jona se povećava sa porastom temperature, što govori da je sorpcija endoterman proces. Negativne vrednosti Gibss-ove energije sorpcije koje su sve negativnije sa porastom temperature, ukazuju da je sorpcija Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona na ispitanim sorbentima spontan proces koji je favorizovan na povišenim temperaturama, što je još jedan dokaz zastupljenosti mehanizama hemisorpcije.
11. Zanimljivo mala desorpcija ispitivanih jona metala sa oba sorbenta u dejonizovanoj vodi je potvrdila postojanje veoma jakih veza između oba sorbenta i ispitivanih jona metala, odnosno dominantno prisustvo hemisorpcionih mehanizama u interakciji Pb^{2+} -, Cd^{2+} - i Zn^{2+} -jona i NZ i ZFe.
12. Ispitivanje sorpcije jona kadmijuma i cinka iz ekvimolarnih dvokomponentnih rastvora u dejonizovanoj i komunalnoj otpadnoj vodi pokazalo je da modifikovani zeolit ima veći kapacitet sorpcije za oba ispitivana jona u odnosu na netretirani zeolit, kao i da je sorpcioni kapacitet za uzorke NZ i ZFe prema oba ispitivana jona manji u rastvorima u komunalnoj otpadnoj vodi u odnosu na rastvore u dejonizovanoj vodi.
13. Pri sorpciji jona olova, kadmijuma i cinka iz ekvimolarnog trokomponentnog rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi, selektivnost NZ i ZFe opada u nizu: $Pb^{2+} \gg Zn^{2+} > Cd^{2+}$, pri čemu je količina sorbovanih Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona mnogo manja nego iz dvokomponentnih rastvora ovih jona.
14. Proces sorpcije Pb^{2+} -, Zn^{2+} - i Cd^{2+} -jona iz višekomponentnih rastvora u komunalnoj otpadnoj vodi na prirodnom i modifikovanom zeolitu najbolje se opisuje Langmir-ovim modelom, kao i u slučaju sorpcije iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora u dejonizovanoj vodi.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da je gvožđe(III)-modifikovani zeolit efikasno i ekonomično sredstvo za uklanjanje jona dvovalentnih metala iz prirodnih i otpadnih voda.

9. LITERATURA

- [1] H. Merrikhpour, M. Jalali, Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions, *Clean Technologies and Environmental Policy* 14 (2012) 845–855.
- [2] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.
- [3] B.A. Shah, C.B. Mistry, A.V. Shah, Sequestration of Cu(II) and Ni(II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetics and column dynamics, *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 172-184.
- [4] W.S.W. Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochemical Engineering Journal* 39 (2008) 521–530.
- [5] S. Mahdavi, M. Jalali, A. Afkhami, A Heavy metals removal from aqueous solutions by Al₂O₃ nanoparticles modified with natural and chemical modifiers, *Clean Technologies and Environmental Policy* 17 (2015) 85-102.
- [6] A.M. El-Kamash, A.A. Zaki, M. Abed, El Geleel, Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *Journal of Hazardous Materials B127* (2005) 211–220.
- [7] K.S. Hui, C.Y.H. Chao, S.C. Kot, Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *Journal of Hazardous Materials B127* (2005) 89–101.
- [8] E. A. Ayuso, A.G. Sanchez, X. Querol, Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, *Water Research* 37 (2003) 4855–4862.
- [9] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake, *Journal of Colloid and Interface Science* 261 (2003) 49–54.

- [10] M.A. Stylianou, M.P. Hadjiconstantinou, V.J. Inglezakis, K.G. Moustakas, M.D. Loizidou, Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 575–581.
- [11] A.E. Kurtoglu, G. Atun, Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite, *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 62–70.
- [12] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste, *Water Research* 36 (2002) 2304–2318.
- [13] M.M. Krsmanović, Uticaj intoksikacije teškim metalima (Cu, Cd, Pb) na aktivnost oksido-reduktaza sa Mo kao mikroelementom, *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Univerzitet u Nišu, Niš (2013).
- [14] A. Gunay, E. Arslankaya, Is.l Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 362–371.
- [15] T. Sahan, D. Ozturk, Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology, *Clean Technologies and Environmental Policy* 16 (2014) 819–831.
- [16] B. Dalmacija, J. Agbaba, Zagađujuće materije u vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, *Prirodno-matematički fakultet*, Novi Sad (2008).
- [17] I. Smičiklas, Uticaj fizičko-hemijskih svojstava hidroksiapatita i uslova sorpcije na imobilizaciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} , *Doktorska disertacija*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2007).
- [18] M. Prasad, H.Y. Xu, S. Saxena, Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 221–229.
- [19] V.J. Inglezakis, M.A. Stylianou, D. Gkantzou, M.D. Loizidou, Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents, *Desalination* 210 (2007) 248–256.

- [20] A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere* 56 (2004) 91–106.
- [21] T. Vukićević, Toksični efekti kadmijuma, *Acta Medica Medianae* 51(4) (2012) 65-70.
- [22] D. Mohan, C.U. Pittman J. Philip, H. Steele, Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solution on Kraft lignin-a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (2006) 489–504.
- [23] R.S. Nikolić, J.M. Jovanović, G.M. Kocić, T.P. Cvetković, S.R. Stojanović, T.D. Anđelković, N.S. Krstić, Praćenje efekata izloženosti olovu i kadmijumu u radnoj i životnoj sredini preko parametara standardne biohemijske analize krvi i aktivnosti endonukleaza jetre, *Hemijska Industrija* 65 (4) (2011) 403–409.
- [24] R.A. Goyer, Mechanisms of lead and cadmium nephrotoxicity, Department of Pathology, University of Western Ontario, London, Ontario, N6A 5C1 (Canada), *Toxicology Letters*, 46 (1989) 153-162.
- [25] P.W. Wentz: Chelation Therapy: Conventional Treatments, Burlington, NC: Advance for Administrators of the Laboratory, LabCorp 2000.
- [26] A.M. Veselinović, Uticaj dijamagnetnih dvovalentnih jona metala na autooksidaciju vicinalnih trihidroksilnih fenolnih jedinjenja u vodenim rastvorima, Doktorska disertacija Prirodno-matematički fakultet, Departman hemija, Univerzitet u Nišu, Niš (2014).
- [27] ATSDR. Toxicological profile for cadmium. Atlanta, GA. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999.
- [28] D.L.D. Mitić, Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Departman hemija, Univerzitet u Nišu, Niš (2014).
- [29] S. Wang, E. Ariyanto, Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 25–31.

-
- [30] A. Dimirkou, Uptake of Zn^{2+} ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples, *Water Research* 41 (2007) 2763–2773.
- [31] A. Dimirkou, M.K. Doula, Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} removal from drinking water, *Desalination* 224 (2008) 280–292.
- [32] E. Katsou, S. Malamis, M. Tzanoudaki, K.J. Haralambous, M. Loizidou, Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems, *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 773–786.
- [33] G. Venkatesan, U. Senthilnathan, S. Rajam, Cadmium removal from aqueous solutions using hybrid eucalyptus wood based activated carbon: adsorption batch studies, *Clean Technologies and Environmental Policy* 16 (2014) 195–200.
- [34] Z. Aksu, A.I. Tatlı, O. Tunc, A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal* 142 (2008) 23–39.
- [35] Y. Liu, Y.J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and Purification Technology* 61 (2008) 229–242.
- [36] G. Bayramoglu, B. Altintas, M.Y. Arica, Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 339–346.
- [37] S. Lazarević, Proučavanje Uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita, *Doktorska disertacija*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2012).
- [38] V. Marjanović, Pročavanje sorpcije hroma (VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima, *Doktorska disertacija*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2012).
- [39] H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. Van der Meeren, W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere* 53 (2003) 655–665.

- [40] M.E. Argun, Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 587–595.
- [41] M.E. Argun, D. Guclu, M.Karatas, Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1079–1084.
- [42] M. Z. Šljivić-Ivanović, Istrživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2012).
- [43] V.C.T. Costodes, H. Fauduet, C. Porte, A. Delacroix, Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Materials* B105 (2003) 121–142.
- [44] M.V. Dinu, E.S. Dragan, Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 157–163.
- [45] W. Liu, J. Zhang, C. Zhang, Y. Wang, Y. Li, Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 677–684.
- [46] Dj. Stojaković, J. Hrenović, M. Mazaj, N. Rajić, On the zinc sorption by the Serbian natural clinoptilolite and the disinfecting ability and phosphate affinity of the exhausted sorbent, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 408–415.
- [47] A.K. Bhattacharya, T.K. Naiya, S.N. Mandal, S.K. Das, Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 529–541.
- [48] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research* 18 (1984) 1501–1507.
- [49] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 115–124.

- [50] Y.S Ho. Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials* 136 (3) (2006) 681-689.
- [51] N.J. Coleman, D.S. Brassington, A. Raza, A.P. Mendham, Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 A tobermorite, *Waste Management* 26 (2006) 260-267.
- [52] S. Deng, Y.P. Ting, Fungal Biomass with Grafted Poly(acrylic acid) for Enhancement of Cu(II) and Cd(II) Biosorption, *Langmuir* 21 (2005) 5940-5948.
- [53] L.M. Cozmuta, A.M. Cozmuta, A. Peter, C. Nicula, H. Tutu, D. Silipas, E. Indrea, Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies, *Journal of Environmental Management* 137 (2014) 69-80.
- [54] M.F. Sawalha, J.R.P. Videia, J.R. Gonzalez, M.D. Gardea, J.L.G. Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *The Journal of Chemical Thermodynamics* 39 (2007) 488–492.
- [55] S. Đorđević, V. Dražić, *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1987).
- [56] S. Đorđević, *Fizička hemija 2*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (1981).
- [57] A. Despić, *Osnove elektrohemije 2000*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (2003).
- [58] N. Meunier, J. Laroulandie, J.F. Blais, R.D. Tyagi, Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions, *Bioresource Technology* 90 (2003) 255–263.
- [59] M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš, Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, *Applied Clay Science* 43 (2009) 33–40.
- [60] W. Stumm, J.J. Morgan, *The Solid–Solution Interface*, Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, Wiley Interscience, Hoboken, NJ, 1996.

-
- [61] C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Water Research* 35 (2001) 605-612.
- [62] C.A. Coles, R.N. Yong, Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments, *Engineering Geology* 85 (2006) 19-25.
- [63] C. Nguyen, D.D. Do, The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description, *Carbon* 39 (2001) 1327–1336.
- [64] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309-314.
- [65] J.C. Crittenden, R.R. Trussell, D.W. Hand, K.J. Howe, G. Tchobanoglous, *Water Treatment: Principles and Design*, John Wiley & Sons, Inc. 2005.
- [66] X. Yang, S. Yang, S. Yang, J. Hu, X. Tan, X. Wang, Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 86–93.
- [67] H.T. Fan, X. Fan, J. Li, M. Guo, D. Zhang, F. Yan, T. Sun, Selective Removal of Arsenic(V) from Aqueous Solution Using A Surface-Ion-Imprinted Amine-Functionalized Silica Gel Sorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (14) (2012) 5216–5223.
- [68] X.E. Shen, X.Q. Shan, D.M. Dong, X.Y. Hua, G. Owensc, Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to as-grown and oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science* 330 (2009) 1–8.
- [69] Y. Liu, Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data* 54 (2009) 1981–1985.
- [70] J. Zhang, N. Burke, S. Zhang, K. Liu, M. Pervukhina, Thermodynamic analysis of molecular simulations of CO₂ and CH₄ adsorption in FAU zeolites, *Chemical Engineering Science* 113 (2014) 54–61.

-
- [71] E. Sabah, M. Majdan, Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite, *Journal of Food Engineering* 91 (2009) 423–427.
- [72] D.H. Everett, IUPAC, Manual of symbol and terminology for physico–chemical quantities and units, appendix, definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, Part I, *Pure and Applied Chemistry* 31 (1972) 577-638.
- [73] H. Ghobarkar, O. Schiif, U. Guth, Zeolites-from kitchen to space, *Progress in Solid State Chemistry* 27 (1999) 29-73.
- [74] M.H. Karaoglu, S. Zor, M. Ugurlu, Biosorption of Cr(III) from solutions using vineyard pruning waste, *Chemical Engineering Journal* 159 (2010) 98–106.
- [75] B.M. Babić, S.K. Milonjić, M.J. Polovina, B.V. Kaludierović, Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon* 37 (1999) 477–481.
- [76] L.I. Vico, Acid–base behaviour and Cu^{2+} and Zn^{2+} complexation properties of the sepiolite/water interface, *Chemical Geology* 198 (2003) 213– 222.
- [77] P.K. Chaturvedi, C.S. Seth, V. Misra, Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite), *Chemosphere* 64 (2006) 1109-1114.
- [78] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978.
- [79] *Handbook of Natural Zeolites*, Ed. V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, Bentham Science Publishers, 2012.
- [80] P. Payra, P.K. Dutta, *Zeolites: A Primer, Part I*, The Ohio State University, Columbus, Ohio, U.S.A., 2003.
- [81] R.L. Virta, U.S. Geological survey minerals yearbook—2009, *Zeolites* [Advance release], 2010.
- [82] D.E.W. Vaughan, Contributions of R.M. Barrer to zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis* 170 (2007) 87-95.

- [83] UEICh, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 28. - 5th Ed. - Weinheim: VCH, 1996.
- [84] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [85] A.H. Ayman, Zeolite-encapsulated transition metal chelates: synthesis and characterization, *Reviews in Inorganic Chemistry* 34 (2014) 153-175,
- [86] C. Colella, W.S. Wise, The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals, *Microporous and Mesoporous Materials* 189 (2014) 4–10.
- [87] <http://www.iza-online.org/>
- [88] Ath. Godelitsas, Th. Armbruster, HEU-type zeolites modified by transition elements and lead, *Microporous and Mesoporous Materials* 61(2003) 3–24.
- [89] V.J. Inglezakis, The concept of capacity in zeolite ion-exchange systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 68–79.
- [90] W. Loewenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, *American Mineralogist* 39 (1954) 92-96.
- [91] E.C. Hass, P.G. Mezey, P.J. Plath, A non-empirical molecular orbital study on loewenstein's rule and zeolite composition, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 76 (1981) 389-399.
- [92] T. Motsi, N.A. Rowson, M. J. H. Simmons, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *International Journal of Mineral Processing* 92 (2009) 42–48.
- [93] R. Egashira, S. Tanabe, H. Habak, Adsorption of heavy metals in mine wastewater by Mongolian natural zeolite, *Procedia Engineering* 42 (2012) 49 – 57.

-
- [94] K.R. Reddy, T. Xie, S. Dastgheibi, Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 282–292.
- [95] C. Farm, Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment—column studies, *The Science of the Total Environment* 298 (2002) 17–24.
- [96] P. Wu, Y.S. Zhou, Simultaneous removal of coexistent heavy metals from simulated urban stormwater using four sorbents: A porous iron sorbent and its mixtures with zeolite and crystal gravel, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 674–680.
- [97] S.K. Pitcher, R.C.T. Slade, N.I. Ward, Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites, *Science of the Total Environment* 334–335 (2004) 161–166.
- [98] F.A. Mumpton, La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proceeding of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 96 (1999) 3463-3470.
- [99] C. Colella, Natural zeolites and environment, Chapter 27, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168 (2007) 999–1035.
- [100] M. Rehakova, S. Cuvanova, M. Dzivak, J. Rimar, Z. Gavalova, Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 397–404.
- [101] M. Li, X. Zhu, F. Zhu, G. Ren, G. Cao, L. Song, Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water, *Desalination* 271 (2011) 295–300.
- [102] W.Y. Shia, H.B. Shaoa, H. Li, M.A. Shaoa, S. Dua, Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 1–6.
- [103] P. Misaelides, Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous and Mesoporous Materials* 144 (2011) 15–18.

- [104] E.H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paajanen, Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 416–422.
- [105] M.R. Awual, T. Yaita, T. Taguchi, H. Shiwaku, S. Suzuki, Y. Okamoto, Selective cesium removal from radioactive liquid waste by crownether immobilized new class conjugate adsorbent, *Journal of Hazardous Materials* 278 (2014) 227–235.
- [106] Z. Xue, Z. Li, J. Ma, X. Bai, Y. Kang, W. Hao, R. Li, Effective removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions by mesoporous LTA zeolite, *Desalination* 341 (2014) 10–18.
- [107] V. Sivasankar, T. Ramachandramoorthy, Water softening behaviour of sand materials—Mimicking natural zeolites in some locations of Rameswaram Island, India, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 24–32.
- [108] A.R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J.M. Sasaki, L. R. D. da Silva, Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 34–39.
- [109] P. Putanov, *Uvod u heterogenu analizu*, Izdavačko preduzeće Prosveta d.d., Beograd, 1995.
- [110] A. Kovačević, *Deterdženti bez fosfata – napredak za okoliš*, Centar za ekologiju i energiju, Tuzla, 2012.
- [111] V.S. Milojević, Lj.B. Nikolić, G. Nikolić, J. Stamenković, Uticaj dužine makromolekulskog lanca natrijum-poliakrilata na sekundarna svojstva pranja praškastih deterdženata, *Hemijska Industrija* 67 (1) (2013) 35–40.
- [112] H. Chen, X. Li, G. Zhao, H. Gu, Z. Zhu, Free radical mechanism investigation of the side-chain alkylation of toluene with methanol on basic zeolites X, *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 1726–1732.
- [113] B. Yılmaz, A. Ucar, B. Oteyaka, V. Uz, Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement, *Building and Environment* 42 (2007) 3808–3815.

- [114] G.B. Reddy, D.A. Forbes, R. Phillips, J.S. Cyrus, J. Porter, Demonstration of technology to treat swine waste using geotextile bag, zeolite bed and constructed wetland, *Ecological Engineering* 57 (2013) 353–360.
- [115] H. Huang, D. Xiao, R. Pang, C. Han, L. Ding, Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization, *Chemical Engineering Journal* 256 (2014) 431–438.
- [116] M.K. Doula, A. Ioannou, The effect of electrolyte anion on Cu adsorption/desorption by clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Materials*, 58 (2003) 115-130.
- [117] Y.F. Zhou, R.J. Haynes, Sorption of Heavy Metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes: Significance to Use of Wastes as Low-Cost Adsorbents and Immobilizing Agents, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40 (2010) 909–977.
- [118] M. Kragović, A. Daković, Ž. Sekulić, M. Trgo, M. Ugrina, J. Perić, G. D. Gatta, Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified Zeolite, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3667–3673.
- [119] D. Feng, C. Aldrich, H. Tan, Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates, *Hydrometallurgy* 56 (2000) 359-368.
- [120] M.K. Doula, Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form, *Water Research* 43 (2009) 3659 – 3672.
- [121] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A. P. Terzyk, J. Namiesnik, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 21–28.
- [122] N.C. Brady, *The Nature and Properties of Soils*, 10th ed., Macmillan & Co, New York, (1990) 216–218.
- [123] M. Doula, A. Ioannou, A. Dimirkou, Copper Adsorption and Si, Al, Ca, Mg, and Na Release from Clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science* 245 (2002) 237–250.

- [124] E.R.J. Nightingale, Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. Department of Chemistry, University of Nebraska, 1959.
- [125] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (1991) 2995–2999.
- [126] H. Merrikhpour, M. Jalali, Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite, *Clean Technologies and Environmental Policy* 15 (2013) 303-316.
- [127] S.K. Ouki, M. Kavannagh, Treatment of metal-contaminated waste waters by use of natural zeolites. *Water Science and Technology* 39 (1999) 115–122.
- [128] M. Vidal, M.J. Santos, T. Abrao, J. Rodriguez, A. Rigol, Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma* 149 (2009) 189–198.
- [129] M.A.A. Sayed, M.S. Khater, Removing Cadmium and lead From Wastewater Using Natural Zeolite Isotherm models, *Middle East Journal of Applied Sciences* 3 (2013) 98-104.
- [130] S.K. Ouki, M. Kavannagh, Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management & Research* 15 (1997) 383–394.
- [131] H. Leinonen, J. Lehto, Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Management & Research* 19 (2001) 45–57.
- [132] S. Wang, T. Terdkiatburana, M.O. Tad'e, Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 64–70.
- [133] P. Castaldi, L. Santona, S. Enzo, P. Melis, Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations, *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 428–434.
- [134] R. Petrus, J. Warchol, Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems, *Water Research* 39 (2005) 819-830.

- [135] O. Oter, H. Akcay, Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II), *Water Environment Research* 79(3) (2007) 329-35.
- [136] M.K. Doula, Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite – Fe oxide system, *Water Research* 40 (2006) 3167-3176.
- [137] H.K. Beyer, Dealumination Techniques for Zeolites, Molecular Sieves, Vol. 3, Springer -Verlag Berlin Heidelberg 2002.
- [138] S.Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 11–24.
- [139] G.E. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyanyan, L. Akhalbedashvili, N. Kekelidzec, R. Gevorkyand, H. Yeritsyane, H. Sargsyan, Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece, *Applied Clay Science* 24 (2003) 79– 91.
- [140] Y.G. Basabe, I.R. Iznaga, L.-C. de Menorval, P. Llewellyn, G. Maurin, D.W. Lewis, R. Binions, M. Autie, A.R.R. Salvador, Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization, *Microporous and Mesoporous Materials* 135 (2010) 187–196.
- [141] S. D. Matijašević, A.S. Daković, D.A. Ileš, A. Z. Milićević, Adsorpcija uranil-jona na modifikovanim klinoptilolitima, *Hemijska industrija* 63 (2009) 407–414.
- [142] J.K.A. Dapaah, L. Andalaluna, T. Kobayashi, Enhancement of Catalytic Activity of Natural Zeolites by Surface Modification for 1-Buten Izomerization, *Memoirs of Muroran Institute of Technology* 47 (1997) 89-95.
- [143] H. Valdés, R. F. Tardón, C. A. Zaror, Role of surface hydroxyl groups of acid-treated natural zeolite on the heterogeneous catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters, *Chemical Engineering Journal* 211–212 (2012) 388–395.

- [144] B. Chamnankid, C. Ratanatawanate, K. Faungnawakij, Conversion of xylose to levulinic acid over modified acid functions of alkaline-treated zeolite Y in hot-compressed water, *Chemical Engineering Journal* 258 (2014) 341–347.
- [145] N. Bektaş, S. Kara, Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies, *Separation and Purification Technology* 39 (2004) 189–200.
- [146] L. Ćurković, Cerjan-Stefanović, T. Filipan, Metal ion exchange by natural and modified zeolites, *Water Research* 31 (6) (1997) 1379-1382.
- [147] S. Çoruh, The removal of zinc ions by natural and conditioned Clinoptilolites, *Desalination* 225 (2008) 41–57.
- [148] A.M. Radulović, Uticaj inkluzija na fazne transformacije mrežnih alumosilikata, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, Beograd (2013).
- [149] H. Liu, T. Shen, T. Li, P. Yuan, G. Shi, X. Bao, Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature, *Applied Clay Science* 90 (2014) 53–60.
- [150] X. Zeng, QH. Fang, YW Liu, Effect of thermal activation energy on dislocation emission from an elliptically blunted crack tip, *Physica B* 447 (2014) 15–18.
- [151] V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuzma, V.P. Zakordonskiy, L.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, M.B. Kalytovsk, Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (2003) 183–196.
- [152] B. Tomazović, T. Ćeranić, G. Sijarić, The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1, *Zeolites* 16 (1996) 301-308.
- [153] B. Tomazović, T. Ćeranić, G. Sijarić, The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 2, *Zeolites* 16 (1996) 309-312.

- [154] R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza, Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 330 (2008) 35–41.
- [155] H. Kazemian, M.H. Mallah, Removal of chromate ion from contaminated synthetic water using MCM-41/ZSM-5 composite, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 5 (2008) 73-77.
- [156] J. Lina, Y. Zhanb, Z. Zhub, Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 384 (2011) 9– 16.
- [157] Y.H. Zhan, Z.L. Zhu, J.W. Lin, Y.L. Qiu, J.F. Zhao, Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite, *Journal of Environmental Sciences* 22 (2010) 1327–1334.
- [158] M.K. Doula, Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity, *Chemosphere* 67 (2007) 731–740.
- [159] M.B. Baskan, A. Pala, Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite, *Desalination* 281 (2011) 396–403.
- [160] Z. Li, J.S. Jean, W.T. Jiang, P.H. Chang, C.J. Chen, L. Liao, Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 318–323.
- [161] Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, J. Xu, Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III), *Desalination* 277 (2011) 121–127.
- [162] S. Jevtić, I. Arčon, A.Rečnik, B. Babić, M. Mazaj, J. Pavlović, D. Matijašević, M. Nikšić, N. Rajić, The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions, *Microporous and Mesoporous Materials* 197 (2014) 92–100.

- [163] J.P. Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, A.R. Overweg, A. Doménech, A. Ribera, I.W.C.E. Arends, Physicochemical characterization of isomorphously substituted FeZSM-5 during activation. *Journal of Catalysis* 207 (2002) 113–126.
- [164] I.O. Ali, A.M. Hassan, S.M. Shaaban, K.S. Soliman, Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb^{2+} onto unmodified and surfactant-modified zeolite, *Separation and Purification Technology* 83 (2011) 38–44.
- [165] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite, *Advances in Colloid and Interface Science* 140 (2008) 114–131.
- [166] O. Gok, A. Ozcan, B. Erdem, A.S. Ozcan, Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 317 (2008) 174–185.
- [167] Y. Li, Q.Y. Yue, B.Y. Gao, Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 455–461.
- [168] M. Kragović, A. Daković, M. Marković, J. Krstić, G.D. Gatta, N. Rotiroti, Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite, *Applied Surface Science* 283 (2013) 764–774.
- [169] L.G. Hortigüela, J.P. Pariente, R. García, Y. Chebude, I. Díaz, Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking Water, *Separation and Purification Technology* 120 (2013) 224–229.
- [170] T. Stanić, A. Daković, A. Živanović, M. Tomašević-Čanović, V. Dondur, S. Milićević, Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolitic tuff, *Environmental Chemistry Letters* 7 (2009) 161–166.
- [171] C.S. Jeon, K. Baek, J.K. Park, Y.K. Ohc, S.D. Lee, Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 804–808.

- [172] Z. Li, W. T. Jiang, J. S. Jean, H. Hong, L. Liao, G. Lv, Combination of hydrous iron oxide precipitation with zeolite filtration to remove arsenic from contaminated water, *Desalination* 280 (2011) 203–207.
- [173] U. Schwertmann, R.M. Cornell, 1991. *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization*. VCH Verlags-gesellschaft mbH, Germany.
- [174] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373–380.
- [175] BC Lippens, De Boer JH. Studies on pore systems in catalysts V. The t method, *Journal of Catalysis* 4 (1965) 319–23.
- [176] A. Singer, Palygorskite and sepiolite group minerals, *Minerals in soil Environments*, Soil Science Society of America, USA (1989) 829–872.
- [177] S.K. Milonjić, A.Lj. Ruvarac, M.V. Šušić, The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions, *Termochimica Acta* 11 (1975) 261-266.
- [178] Lj. Čerović, S. Milonjić, Lj. Kostić-Gvozdrenović, Intrinsic equilibrium constants of β -silicon carbide obtained from surface charge data, *Journal of American Ceramical Society*, 78 (1995) 3093-3096.
- [179] Lj. Čerović, S. Milonjić, Dj. Bahloul-Hourlier, B. Doucey, Surface properties of silicon nitride powders, *Colloids Surface, A: Physicochemical & Engineering Aspects* 197 (2002) 147–156.
- [180] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, (1995).
- [181] R. Apiratikul, P. Pavasant, Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 245–258.

- [182] U. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer, R. Schulin, Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, *Water Research* 39 (2005) 3287-3297.
- [183] H. Faghihian, M. Ghannadi Marageh, H. Kazemian, The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater, *Applied Radiation and Isotopes* 50 (1999) 655-660.
- [184] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [185] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [186] A. Derkowski, W. Franus, H.W. Nowicki, A. Czimerova, Textural properties vs CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature, *International Journal of Mineral Processing* 82 (2007) 57-68.
- [187] E. Kouvelos, K. Kesore, T. Steriotis, H. Grigoropoulou, D. Bouloubasi, N. Theophilou, S. Tzintzos, N. Kanelopoulos, High pressure N_2/CH_4 adsorption measurements in clinoptilolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 99 (2007) 106-111.
- [188] U. Kuila, M. Prasad, Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales, *Geophysical Prospecting* 61 (2013) 341-362.
- [189] J. R. Conder, C. L. Young, *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [190] Kiselev, Y. Yashin, *Gas-Adsorption Chromatography*, Plenum Press, 1969.
- [191] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [192] S. Brunauer, S. Deming, L. Deming, P. Emmett, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.

- [193] C. B. Williamham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, Vapor pressures and boiling points of some paraffins, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons, *Journal of Research of the National Bureau of Standards (U.S.)* 35 (1945) 219.
- [194] D.R. Stull, Vapor pressure of pure substances, *Industrial & Engineering Chemistry* 39 (1947) 517-540.
- [195] D. W. Scott, Tetrahydrofuran: Vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressures, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2 (1970) 833-837.
- [196] P.H. Emmett, S. Brunauer, The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts, *Journal of the American Chemical Society* 59 (1937) 1553-1564.
- [197] S. Lazarević, M. Mihajlović-Kostić, I. Janković-Častvan, Đ. Janačković, R. Petrović, Inverse gas chromatography applied in the evaluation of the surface properties of zeolite and zeolite modified by iron oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, podnet.
- [198] R.M. Barrer, A. Sikand, Sorption of hydrocarbons and water in silanated and unsilanated partial H-forms of zeolite Y, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 75 (1979) 2221-2234.
- [199] N.B. Caballero, M. Zuriaga, M.A. Carignano, P. Serra, Molecular kinetics of solid and liquid CHCl₃, *Chemical Physics Letters* 585 (2013) 69–73.
- [200] C.Y. Tang, Q.S. Fu, D. Gao, C.S. Criddle, J.O. Leckie, Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces, *Water Research* 44 (2010) 2654 – 2662.
- [201] B. Babic, S. Milonjic, M. Polovina, S. Cupic, B. Kaludjerovic, Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth, *Carbon* 40 (2002) 1109–1115.

- [202] S. Lazarevic, I. Jankovic-Castvan, D. Jovanovic, S. Milonjic, Dj. Janackovic, R. Petrovic, Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science* 37 (2007) 47–57.
- [203] P. Castaldi, L. Santona, C. Cozza, V. Giuliano, C. Abbruzzese, V. Nastro, P. Melis, Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations, *Journal of Molecular Structure* 734 (2005) 99-105.
- [204] Lj. Bogunović, D.Vasović, D.Poleti, M.Popović, S.Stević, Praktikum opšte hemije II deo, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd,1996.
- [205] A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, B. de Gennaro, M. de Gennaro, C. Colella, A. Chlopecka, D.C. Adriano, NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials* 37 (2000) 337-343.
- [206] M. Trgo, J. Perić, N. V. Medvidović, A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead – modified zeolite-clinoptilolite systems, *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 938-945.
- [207] J. Warchol, R. Petrus, Modeling of heavy removal dynamics in clinoptilolite packed beds, *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 29-39.
- [208] E. Malliou, M. Loizidou, N. Spyrellis, Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite, *The Science of the Total Environment* 149 (1994) 139-144.
- [209] M. Angove, J.D. Wells, B.B. Johnson, The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on Goethite, *Journal of Colloid and Interface Science* 211 (1999) 281-290.
- [210] A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini, Cadmium removal from single and multi-metal ($Cd+Pb+Zn+Cu$) solutions by sorption on hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science* 317 (2008) 402-408.
- [211] M.T. Mihajlović, S.S. Lazarević, I.M. Janković-Častvan, B.M. Jokić, Đ.T. Janačković, R.D. Petrović, A comparative study of the removal of lead, cadmium and zinc ions from

- aqueous solutions by and Fe(III)-modified zeolite, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly / CICEQ*, 20 (2014) 283-293.
- [212] Š.C. Stefanović, N.Z. Logar, K. Margeta, N.N. Tušar, I. Arčon, K. Maver, J. Kovač, V. Kaučič, Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (2007) 251–259.
- [213] N. Rajic, Đ. Stojakovic, S. Jevtic, ZN Logar, J. Kovac, V. Kaucic, Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *Journal of Hazardous Materials* 172, (2009), 1450–1457.
- [214] A. K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials B122* (2005) 161–170.
- [215] L. Remenarova, M. Pipiska, E. Florkova, M. Hornik, M. Rozloznik, J. Augustin, Zeolites from coal fly ash as efficient sorbents for cadmium ions, *Clean Technologies and Environmental Policy* 16 (2014) 1551-1564.
- [216] C. Luo, Z. Tian, B. Yang, L. Zhang, S. Yan, Manganese dioxide/ iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal, *Chemical Engineering Journal* 234 (2013) 256–265.
- [217] M.N. Sarvi, T.B. Bee, C.K. Gooi, B.W. Woonton, M.L. Gee, A.J. O'Connor, Development of functionalized mesoporous silica for adsorption and separation of dairy proteins, *Chemical Engineering Journal* 235 (2014) 244-251.
- [218] M. Mihajlović, Ispitivanje uticaja zeolita na kvalitet komunalnih otpadnih voda, Međunarodna konferencija „Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad“, Čačak (2012) 102-105.
- [219] M. Mihajlović, R. Petrović, Ispitivanje uticaja zeolita na sadržaj pojedinih teških metala u komunalnim otpadnih vodama, Međunarodna konferencija „Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad“, Subotica (2013) 50-54.

- [220] M.T. Mihajlović, S.S. Lazarević, I.M. Janković-Častvan, J. Kovač, B.M. Jokić, Đ.T. Janačković, R.D. Petrović, Kinetics, thermodynamics, and structural investigations on the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} from multicomponent solutions onto natural and Fe(III)-modified zeolites, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(2015) 407-419.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марија Михајловић-Костић, дипл.инж.технологије

број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

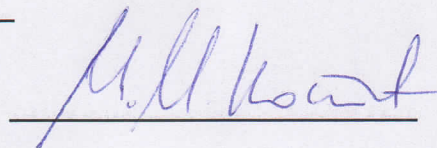
Сорпција јона олова, кадмијума и цинка из водених раствора на природном и

модификованом зеолиту

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 18.01.2016. године



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марија Михајловић-Костић, дипл.инж.технологије

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада Сорпција јона олова, кадмијума и цинка из водених раствора на
природном и модификованом зеолиту

Ментор др Рада Петровић, редовни професор

Потписани/а Марија Михајловић-Костић, дипл.инж.технологије

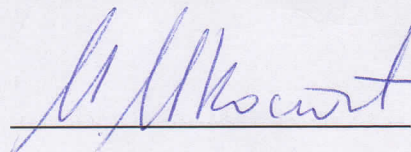
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 18.01.2016. године



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Сорпција јона олова, кадмијума и цинка из водених раствора на природном и

модификованом зеолиту

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

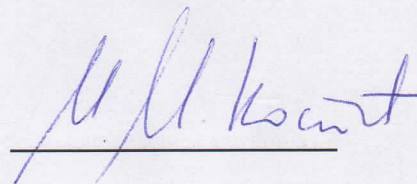
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____ 18.01.2016. године _____



M. M. Kostić

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.