

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Vesna M. Marjanović

**PROUČAVANJE SORPCIJE HROMA(VI)
IZ VODENIH RASTVORA NA
FUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Vesna M. Marjanović

**STUDY OF CHROMIUM(VI) SORPTION
FROM AQUEOUS SOLUTIONS
ON THE FUNCTIONALIZED SEPIOLITE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

Mentor:

Dr Rada Petrović, red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta,
Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

1. Dr Đorđe Janačković, red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu
2. Dr Antonie Onjia, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“
3. Dr Jelena Miladinović, van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu
4. Dr Jelena Rogan, docent Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____

Doktorska disertacija je urađena na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Mentoru, prof. dr Radi Petrović izražavam najdublju zahvalnost na nesebičnom prenošenju znanja iz naučne oblasti rada, kao i na izuzetnom razumevanju i prijateljskom odnosu.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Đorđu Janačković, dr Antoniu Onjia, prof. dr Jeleni Miladinović i prof. dr Jeleni Rogan na ukazanom poverenju, pomoći u izradi ovog rada, dragocenim konsultacijama i korisnim sugestijama.

Svim kolegama i saradnicima Katedre koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada se zahvaljujem.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici, suprugu Milutinu i sinu Bojanu, na pomoći i razumevanju, bez čega bih sa mnogo više teškoća završila ovaj rad.

PROUČAVANJE SORPCIJE HROMA(VI) IZ VODENIH RASTVORA NA FUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA

Rezime

Predmet ove disertacije je proučavanje sorpcije anjonskih vrsta hroma(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima iz vodenih rastvora, na 298 K. Prirodni, kiselinski aktivirani i termokiselinski aktivirani sepioliti su funkcionalizovani kovalentnim vezivanjem (3-merkaptopropil)trimetoksi-silana i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksi-silana za silanolne grupe na površini sepiolita. Funkcionalizacija je dokazana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije, rendgenske difrakcione analize, infracrvene spektroskopske analize, diferencijalno-termijske analize, adsorpciono-desorpcionih izoterma azota i određivanja tačke nultog naelektrisanja, pH_{tnn} . Utvrđeno je da je struktura polaznog materijala sačuvana tokom funkcionalizacije. Adsorpcione izoterme su ukazale da je kapacitet adsorpcije funkcionalizovanog kiselinski aktiviranog sepiolita veći nego kapaciteti adsorpcije funkcionalizovanih prirodnog i termokiselinski aktiviranog sepiolita, za sve ispitivane početne pH-vrednosti rastvora. Efikasnost adsorpcije na funkcionalizovanim sepiolitima je poboljšana sniženjem pH-vrednosti rastvora. Aminosilanima funkcionalizovani sepioliti imaju veći sorpcioni kapacitet nego merkaptosilanima funkcionalizovani sepioliti na svim ispitivanim početnim pH-vrednostima i naročito pri početnoj $pH = 2,0$. Maksimalni sorpcioni kapaciteti hroma(VI) su ~ 60 mg/g aminosilaniziranog kiselinski aktiviranog sepiolita, ~ 55 mg/g aminosilaniziranog termokiselinski aktiviranog sepiolita i ~ 37 mg/g aminosilaniziranog prirodnog sepiolita, pri početnoj pH-vrednosti 2,0; dok su maksimalni sorpcioni kapaciteti $\sim 8,0$ mg Cr(VI) po g merkaptosilaniziranog kiselinski aktiviranog sepiolita i $\sim 2,8$ mg Cr(VI) po g merkaptosilaniziranog termokiselinski aktiviranog sepiolita, pri početnoj pH-vrednosti 3,0 i $\sim 2,7$ mg Cr(VI) po g merkaptosilaniziranog prirodnog sepiolita, pri početnoj pH-vrednosti 2,0. Proces adsorpcije na aminosilaniziranim sepiolitima, pri početnoj pH-vrednosti 2,0, se može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Pri svim ispitivanim početnim pH-vrednostima rastvora, rezultati sorpcionih eksperimenata za sve aminosilanizirane sepiolite su dobro opisani Freundlich-ovim modelom, a Dubinin-Radushkevich-ev model uspešno može opisati rezultate sorpcionih eksperimenata za sve merkaptosilanizirane sepiolite. Vrednosti

termodinamičkih parametara ukazuju da je proces adsorpcije spontan i pretežno fizičke prirode.

Ključne reči:

Hrom(VI), Adsorpcija, Sepiolit, Kiselinski aktiviran sepiolit, Termokiselinski aktiviran sepiolit, Funkcionalizacija, [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoksi-silan, (3-Merkaptopropil)trimetoksi-silan

Naučna oblast: HEMIJA I HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

UDK 66.081 : 546.76 : 621.78.063 : 679.91

STUDY OF CHROMIUM(VI) SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON THE FUNCTIONALIZED SEPIOLITE

Abstract

The subject of this dissertation is the study of sorption of anionic species of chromium(VI) on the functionalized sepiolites from aqueous solution at 298 K. Natural, acid activated and thermo-acid activated sepiolites were functionalized by covalent grafting (3-mercaptopropyl)trimethoxy-silane and [3-(2-aminoethylamino)propyl]-trimethoxy-silane to the silanol groups onto the sepiolite surface. Functionalization was proved by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, differential thermal analysis, nitrogen adsorption-desorption, and the point of zero charge, pH_{pzc} , determinations. It has been established that the structure of parent material was preserved during the functionalization. The adsorption isotherms suggested that the adsorption capacity of the functionalized acid activated sepiolite was higher than that of the functionalized natural and thermo-acid activated sepiolites, for all investigated initial solution pH values. Adsorption efficiency of the functionalized sepiolites was improved by decreasing solution pH value. The amine-silane functionalized sepiolites showed a higher adsorption capacity than the mercapto-silane functionalized sepiolites at all studied initial pH values, especially at the initial pH = 2.0. The maximum chromium(VI) removal was: ca. 60 mg/g of amine-silane functionalized acid activated sepiolite, ca. 55 mg/g of amine-silane functionalized thermo-acid activated sepiolite and ca. 37 mg/g of amine-silane functionalized natural sepiolite, at an initial pH of 2.0; while, the maximum Cr(VI) removal was ca. 8.0 mg Cr(VI) per g of mercapto-silane functionalized acid activated sepiolite and ca. 2.8 mg Cr(VI) per g of mercapto-silane functionalized thermo-acid activated sepiolite, at initial pH 3.0, and ca. 2.7 mg Cr(VI) per g of mercapto-silane functionalized natural sepiolite, at initial pH 2.0. The adsorption process onto amine-silane functionalized sepiolites, at initial pH value of 2.0, followed pseudo-second-order kinetics. At all investigated initial solution pH values, equilibrium data for all amine-silane functionalized sepiolites fitted well to the Freundlich model, and Dubinin-Radushkevich model can successfully describe the equilibrium data for all mercapto-silane functionalized sepiolites. The

values of the thermodynamic parameters indicate a spontaneous adsorption process of a prevalently physical nature.

Keywords:

Chromium(VI), Adsorption, Sepiolite, Acid activated sepiolite, Thermo-acid activated sepiolite, Functionalization, [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxy-silane, (3-Mercaptopropyl)trimethoxy-silane

Academic Expertise: CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

UDK 66.081 : 546.76 : 621.78.063 : 679.91

SADRŽAJ

UVOD	1
TEORIJSKI DEO	6
1. HROM I JEDINJENJA HROMA	7
1.1. HROM	7
1.2. JEDINJENJA HROMA	10
2. OSNOVI PROCESA SORPCIJE KAO METODE UKLANJANJA HROMA(VI) IZ VODENIH RASTVORA	19
2.1. SORPCIJA NA ČVRSTIM SORBENTIMA	19
2.1.1. MEHANIZMI SORPCIJE	21
2.1.2. KINETIKA SORPCIJE	26
2.1.3. MODELI ADSORPCIONIH IZOTERMI	30
2.1.4. TERMODINAMIKA SORPCIJE.....	34
3. SORPCIJA HROMA(VI) NA RAZLIČITIM SORBENTIMA	36
3.1. SORPCIJA NA AKTIVNIM UGLJEVIMA	37
3.1.1. SORPCIJA Cr(VI) NA KOMERCIJALNO DOSTUPNIM AKTIVNIM UGLJEVIMA.....	40
3.1.2. SORPCIJA Cr(VI) NA SINTETIZOVANIM AKTIVNIM UGLJEVIMA	43
3.2. SORPCIJA NA POLJOPRIVREDNIM I INDUSTRIJSKIM SPOREDNIM PROIZVODIMA I OTPACIMA	46
3.3. SORPCIJA NA ORGANSKIM SMOLAMA, VLAKNIMA I GELOVIMA	51
3.4. SORPCIJA NA BIOSORBENTIMA	52
3.5. SORPCIJA NA NANOČESTIČNIM MATERIJALIMA	56
3.6. SORPCIJA NA OKSIDIMA	58
3.7. SORPCIJA NA HIDROTALCITIMA	58

3.8. SORPCIJA NA NEMODIFIKOVANIM I ORGANOMODIFIKOVANIM GLINAMA.....	65
3.8.1. SORPCIJA NA NEMODIFIKOVANIM GLINENIM MINERALIMA	65
3.8.2. SORPCIJA NA ORGANOMODIFIKOVANIM GLINENIM MINERALIMA	68
3.9. SORPCIJA NA ORGANOSILANIMA FUNKCIONALIZOVANIM SILIKATNIM MATERIJALIMA.....	75
4. SORPCIJA NA PRIRODNIM I MODIFIKOVANIM SEPIOLITIMA	79
4.1. STRUKTURA, SORPCIONA SVOJSTVA I PRIMENA PRIRODNIH SEPIOLITA	79
4.1.1. SORPCIJA ANJONA NA PRIRODNIM SEPIOLITIMA.....	82
4.2. SORPCIONA SVOJSTVA KISELINSKI I BAZNO AKTIVIRANIH SEPIOLITA.....	87
4.2.1. KISELINSKI AKTIVIRANI SEPIOLITI.....	87
4.2.2. BAZNO AKTIVIRANI SEPIOLITI.....	93
4.3. SORPCIJA NA TERMIČKI AKTIVIRANIM SEPIOLITIMA	95
4.4. SORPCIONA SVOJSTVA SEPIOLITA FUNKCIONALIZOVANIH POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA.....	99
4.4.1. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA KATJONSKIM POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA.....	99
4.4.2. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA ANJONSKIM POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA.....	103
4.4.3. SORPCIONA SVOJSTVA SEPIOLITA FUNKCIONALIZOVANIH KATJONSKIM POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA.....	105
4.5. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA KOVALENTNIM VEZIVANJEM ORGANOSILANA	108

5. KARAKTERISTIKE SEPIOLITA KORIŠĆENIH	
U EKSPERIMENTALNOM RADU	113
5.1. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE.....	113
5.2. HEMIJSKI SASTAV	114
5.3. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD).....	114
5.4. INFRACRVENA ANALIZA (FT-IR).....	115
5.5. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA ANALIZA (DTA).....	116
5.6. GUSTINA.....	117
5.7. SPECIFIČNA POVRŠINA I RASPODELA VELIČINA PORA	117
5.8. TAČKA NULTOG NAELEKTRISANJA	119
EKSPERIMENTALNI DEO	122
6. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA	123
6.1. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA ORGANOSILANIMA	123
6.1.1. FUNKCIONALIZACIJA MERKAPTO-SILANOM	123
6.1.2. FUNKCIONALIZACIJA AMINO-SILANOM.....	123
6.2. KARAKTERIZACIJA FUNKCIONALIZOVANIH SEPIOLITA.....	124
6.2.1. MORFOLOGIJA ČESTICA	124
6.2.2. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD)	124
6.2.3. INFRACRVENA ANALIZA (FT-IR)	124
6.2.4. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA ANALIZA (DTA)	124
6.2.5. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE I	
RASPODELE VELIČINA PORA	125
6.2.6. ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA	125
6.3. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM I	
FUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA	125
6.3.1. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM	
SEPIOLITIMA.....	126
6.3.2. SORPCIJA Cr(VI) NA FUNKCIONALIZOVANIM	
SEPIOLITIMA.....	127

7. PRIKAZ EKSPERIMENTALNIH REZULTATA	128
7.1. REZULTATI KARAKTERIZACIJE ORGANOSILANIZIRANIH SEPIOLITA.....	128
7.1.1. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE	128
7.1.2. REZULTATI RENDGENSKE DIFRAKCIJNE ANALIZE (XRD)	129
7.1.3. REZULTATI INFRACRVE NE ANALIZE (FT-IR).....	131
7.1.4. REZULTATI DIFERENCIJALNO-TERMIJSKE ANALIZE (DTA).....	132
7.1.5. REZULTATI ODREĐIVANJA SPECIFIČNE POVRŠINE I RASPODELE VELIČINA PORA	133
7.1.6. ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA	137
7.2. REZULTATI ISPITIVANJA SORPCIJE Cr(VI) NA SEPIOLITIMA	140
7.2.1. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA	140
7.2.2. SORPCIJA Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA	142
7.2.3. KINETIKA SORPCIJE Cr(VI) NA AMINOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA	149
8. DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA	152
8.1. KARAKTERIZACIJA ORGANOSILANIZIRANIH SEPIOLITA	152
8.2. MEHANIZMI Cr(VI) SORPCIJE	159
8.2.1. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA	159
8.2.2. SORPCIJA Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA	161
8.3. PRIMENLJIVOST MODELA ADSORPCIONIH IZOTERMI NA REZULTATE SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA	169
8.3.1. IZOTERME SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA.....	169

8.3.2. ODREĐIVANJE PARAMETARA SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA PREMA MODELIMA ADSORPCIONIH IZOTERMI	173
8.4. ODREĐIVANJE TERMODINAMIČKIH PARAMETARA SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA	181
8.5. PRIMENLJIVOST KINETIČKIH MODELA NA BRZINU SORPCIJE Cr(VI) NA AMINOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA.....	183
8.6. POREĐENJE REZULTATA SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA I NA DRUGIM SORBENTIMA	186
9. ZAKLJUČAK.....	190
LITERATURA	193

UVOD

Hrom prisutan u životnoj sredini vodi poreklo od matične stene, odnosno supstrata na kojem je zemljište formirano kao geohemijskog izvora i iz antropogenih izvora (industrije, energetike, topionica i rudnika). Iz antropogenih izvora u životnu sredinu hrom najčešće dospeva preko industrijskih otpadnih voda jer se koristi za hromiranje, za dobijanje legura čelika, legura sa niklom, bakrom, manganom i drugim metalima, za zaštitu drveta, za štavljenje kože, proizvodnju magnetnih traka, pigmenata, električne i elektronske opreme, u tekstilnoj, fotografskoj i industriji stakla. Mobilnost hroma, njegova dostupnost živim organizmima kao i njegovi toksični efekti zavise od oksidacionog stanja u kome se nalazi. U životnoj sredini najstabilniji oblici hroma su Cr(III) i Cr(VI). Trovalentni hrom je nutritivno esencijalan jer je u tragovima bitan element u metabolizmu sisara. Kao dodatak insulinu, odgovoran je za smanjenje nivoa glukoze u krvi i koristi se za kontrolisanje nekih tipova šećerne bolesti. Takođe je ustanovljeno da smanjuje nivo holesterola u krvi. Iako je trovalentni hrom esencijalan element za ljude i životinje, ipak je toksičan ako se unese u organizam u većim količinama, dok je za biljke toksičan samo ako je prisutan u vrlo visokim koncentracijama. Šestovalentni hrom je veoma toksičan za žive organizme, jer deluje kao jako oksidaciono sredstvo i potencijalno je kancerogen. Kao jak oksidant, šestovalentni hrom kod ljudi može izazvati opekotine i gnojenje kože i sluzokože i iritacije gornjih disajnih puteva. Na koži nastaju čirevi koji teško zaceljuju. Kod osetljivih osoba brzo dovodi do senzitivizacije i alergijskih reakcija respiratornog trakta i oštećenja nosne sluzokože. Apsorbuje se kroz pluća i preko gastrointestinalnog trakta. Apsorpcija može dovesti do oštećenja pluća, želuca, jetre i bubrega. Nakon gutanja javljaju se teški simptomi u gastrointestinalnom traktu: krvava dijareja, povraćanje, grčevi, cirkulatorni kolaps, nesvestica, nastajanje methemoglobina.

Trovalentni hrom je termodinamički najstabilnije oksidaciono stanje hroma pod redukcionim uslovima. U vodenom rastvoru trovalentnog hroma, pri $\text{pH} < 3,0$, prevladava jonski oblik Cr^{3+} . Pri $\text{pH} > 3,5$, hidroliza vodenog rastvora trovalentnog hroma daje hidroksilne vrste Cr(III): $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, od kojih je jedino $\text{Cr}(\text{OH})_3$ u čvrstom stanju, u obliku amorfnog taloga. Rastvorljivost Cr(III) se smanjuje pri $\text{pH} > 4,0$ a pri $\text{pH} > 5,0$ potpuno se taloži. Šestovalentni hrom je stabilniji u

oksidacionom uslovima, pri višoj pH. U vodenom rastvoru, zavisno od pH-vrednosti sredine i koncentracije, Cr(VI) se javlja u obliku hromatne kiseline, H_2CrO_4 i njenih soli, hromata, CrO_4^{2-} i hidrogenhromata, $HCrO_4^-$ ili u obliku dihromata, $Cr_2O_7^{2-}$. Pri pH-vrednostima manjim od približno 1,0 prevladava H_2CrO_4 . $HCrO_4^-$ je dominantan oblik Cr(VI) za pH između 1,0 i 6,0, dok je CrO_4^{2-} dominantan oblik za pH-vrednosti veće od približno 6,0. Pri niskim pH-vrednostima i visokim koncentracijama hroma, $Cr_2O_7^{2-}$ je dominantna vrsta Cr(VI).

Dok se hidroksilne vrste trovalentnog hroma slabo rastvaraju u vodi i dobro sorbuju na negativno naelektrisanim česticama zemljišta, pa su manje pokretne pod ambijentalnim uslovima, anjonske vrste šestovalentnog hroma su veoma pokretljive zbog velike rastvorljivosti u vodi i slabe sorpcije, pa se mogu lako prenositi kroz životnu sredinu. Stoga je, da bi se smanjio negativan uticaj na ekosistem i zdravlje ljudi, neophodno ukloniti višak šestovalentnog hroma iz industrijskih efluenata pre njihovog ispuštanja u vodoprijemnik.

Konvencionalan postupak uklanjanja šestovalentnog hroma iz industrijskih otpadnih voda zasniva se na hemijskoj redukciji Cr(VI) do Cr(III) i njegovom taloženju u obliku hidroksida, $Cr(OH)_3$ koji je vrlo malo rastvorljiv u vodi pri neutralnoj i višim pH-vrednostima sredine. Međutim, nakon ovog postupka Cr(VI) se ne može regenerisati. Pošto je primena jedinjenja šestovalentnog hroma u industrijskim procesima veoma rasprostranjena, razmatrane su nove metode, kao što su izmena jona, reverzna osmoza, filtracija i koagulacija, kojima se, pored uklanjanja iz efluenata, omogućava i regeneracija Cr(VI). Međutim, ove metode pored toga što su skupe, odlikuju se i relativno malom efikasnošću, velikom potrošnjom energije i nastajanjem sporednih, toksičnih proizvoda.

Osnovne prednosti sorpcije, kao alternative prethodno navedenim metodama su niska cena, jednostavno izvođenje i velika efikasnost uklanjanja Cr(VI), čak i iz razblaženih vodenih rastvora. Aktivni ugalj je najčešće korišćen sorbent u tehnologiji vode i otpadnih voda. Međutim, pošto je aktivni ugalj veoma skup, neselektivan sorbent koji relativno slabo sorbuje Cr(VI), poslednjih godina intenzivna istraživanja su usmerena na ispitivanje mogućnosti selektivne sorpcije šestovalentnog hroma pomoću jeftinih sorbentata, kao što su različiti glineni minerali, zeoliti i biološki materijali.

Zbog velike rasprostranjenosti u zemljištu i sedimentima, niske cene i velike specifične površine, glineni minerali su ispitivani kao mogući sorbenti šestovalentnog hroma. Međutim, istraživanja su pokazala da se anjonske vrste šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora vrlo slabo sorbuju na glinenim mineralima, prevashodno zbog negativnog naelektrisanja površine glinenih minerala u vrlo širokom opsegu pH-vrednosti vodene sredine. Da bi se povećao afinitet prema anjonima šestovalentnog hroma, glineni minerali su na različite načine funkcionalizovani, čime im je značajno povećan sorpcioni kapacitet prema šestovalentnom hromu. Analizom literaturnih podataka utvrđeno je da do sada nije ispitivana sorpcija šestovalentnog hroma iz vodenog rastvora primenom sepiolita, niti je vršena funkcionalizacija sepiolita radi dobijanja sorbenta za šestovalentni hrom. Poslednjih nekoliko decenija velika pažnja u literaturi je posvećena primeni sepiolita za sorpciju organskih i neorganskih jona i molekula, ali do sada se sepiolit nije primenjivao za sorpciju anjonskih vrsta šestovalentnog hroma.

Sepiolit je vlaknast, nebubreći glineni mineral, velike poroznosti i velike specifične površine. Prema hemijskom sastavu predstavlja hidratizirani magnezijum-silikat, formule $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gde je $n = 6 - 8$. Struktura sepiolita se sastoji od naizmenično raspoređenih strukturnih blokova i kanala, koji se pružaju duž vlakana u pravcu *c*-ose. Svaki strukturni blok je izgrađen od dva tetraedarska silikatna sloja i centralnog oktaedarskog sloja magnezijuma. Nakon svakih šest silikatnih tetraedara dolazi do inverzije pravca ivičnog tetraedra, što dovodi do formiranja kanala u strukturi. U kanalima su smešteni molekuli zeolitske vode, kao i molekuli koordinirane vode koji stabilizuju strukturu. Karakteristična struktura sepiolita koja se odlikuje postojanjem kanala, odnosno velika specifična površina, omogućava sorpciju kako na kristalografskim ravnima, tako i u kanalima i primenu sepiolita za sorpciju iz gasne i tečne faze. Pored toga što se primenjuje kao sorbent, sepiolit se koristi kao reološki aditiv, nosač katalizatora i u industriji boja i guma.

Sorpciona svojstva sepiolita se mogu poboljšati kiselinskom aktivacijom, čime se povećava specifična površina, poroznost i broj silanolnih grupa koje su raspoređene kako na spoljašnjoj površini tako i u kanalima strukture i predstavljaju aktivna mesta za sorpciju. Međutim, kao i kod ostalih glinenih minerala, površina sepiolita je u širokom intervalu pH-vrednosti negativno naelektrisana, što praktično onemogućava sorpciju anjona. Da bi se ovaj prirodni glineni mineral mogao koristiti za sorpciju anjonskih vrsta

šestovalentnog hroma iz vodene sredine, neophodno je promeniti karakter površine, što se može postići procesima funkcionalizacije adsorpcijom kvaternarnih amonijum-jona ili amina i kovalentnim vezivanjem organosilana za površinske silanolne grupe. Zahvaljujući velikoj gustini silanolnih grupa na površini prirodnog i u različitoj meri kiselinski aktiviranih sepiolita, površina sepiolita se može funkcionalizovati reakcijama kondenzacije između površinskih silanolnih grupa i alkoksi grupa organosilana opšte formule $R'-(CH_2)_3-SiX_3$, u kojoj je X alkoksi grupa (obično metoksi, $-OCH_3$, ili etoksi, $-OC_2H_5$) i R' reaktivna vinil ($-HC=CH_2$), amino ($-NH_2$) ili merkpto ($-SH$) grupa. Ovi postupci funkcionalizacije površine su primenjivani za neke glinene minerale i materijale na bazi SiO_2 .

Predmet ovog rada je proučavanje sorpcije Cr(VI)-aniona na prirodnom, kiselinski aktiviranom i funkcionalizovanim sepiolitima.

Sepiolit je funkcionalizovan kovalentnim vezivanjem površinskih silanolnih grupa sepiolita i organosilana, jer se na taj način uspostavljaju jače veze između modifikatora i površine sepiolita nego u slučaju adsorpcije kvaternarnih amonijum-jona ili amina. Imajući u vidu da se kiselinskom aktivacijom povećava specifična površina i broj silanolnih grupa na površini sepiolita, pretpostavljeno je da će se polazeći od kiselinski aktiviranih sepiolita dobiti sorbenti većeg stepena funkcionalizacije i većeg sorpcionog kapaciteta za anjonske vrste šestovalentnog hroma.

Prirodni i u različitoj meri kiselinski aktivirani sepioliti su funkcionalizovani primenom dva različita organosilana: (3-merkaptopropil)trimetoksisilana i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- proučavanje uticaja funkcionalizacije prirodnih i kiselinski aktiviranih sepiolita na fizičko-hemijska svojstva dobijenih sorbenata;
- proučavanje sorpcije šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora na uzorcima sepiolita pri različitim početnim pH-vrednostima, određivanjem kapaciteta sorpcije i dominantnog mehanizma sorpcije;
- ispitivanje slaganja eksperimentalnih rezultata sorpcije šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima i teorijskih modela adsorpcionih izoterma pri različitim početnim pH-vrednostima;

- ispitivanje kinetike sorpcije šestovalentnog hroma na funkcionalizovanim sepiolitima;
- određivanje termodinamičkih parametara sorpcije šestovalentnog hroma na funkcionalizovanim sepiolitima.

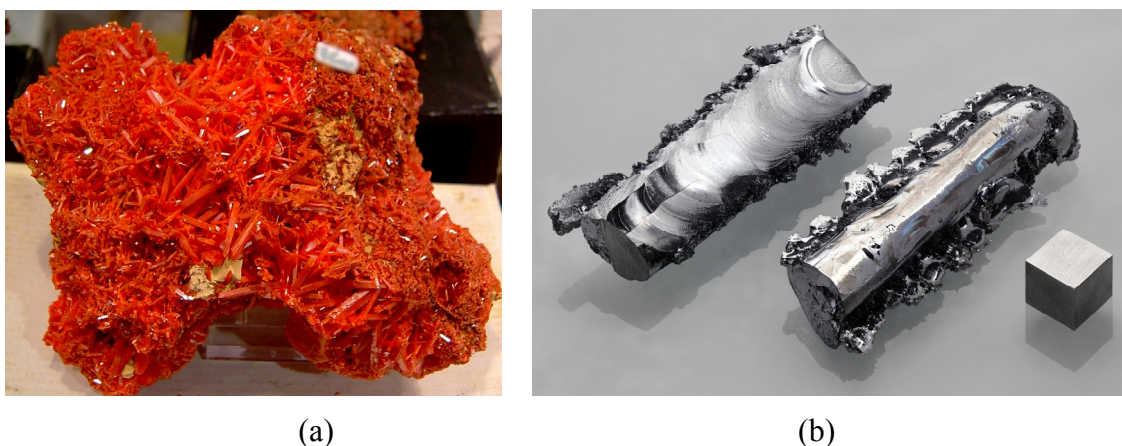
Sposobnost funkcionalizovanih sepiolita da sorbuju anjone šestovalentnog hroma iz vodene sredine je od potencijalnog značaja za uklanjanje ovih toksičnih zagađujućih komponenti iz industrijskih efluenata, površinskih i podzemnih voda i ukazuje na mogućnost značajne primene sepiolita u oblasti zaštite životne sredine.

TEORIJSKI DEO

1. HROM I JEDINJENJA HROMA

1.1. HROM

Mineral hroma poznat pod imenom krokoit (olovo-hromat, PbCrO_4) otkrio je francuski hemičar Leman, 1766. godine. Nazvao ga je sibirskim crvenim olovom. Čisti hrom iz ovog minerala izdvojio je francuski hemičar Louis Nicolas Vauquellin, 1797. godine. Ime hrom (prema grčkoj reči *chroma* – χρωμα, što znači boja) mu je dato, jer su mu jedinjenja uglavnom obojena različitim bojama.



Slika 1. (a) Mineral krokoit, Tasmanija; (b) Prečišćen hrom i kocka metalnog hroma veličine 1cm^3 .

Atom hroma, Cr (latinski *chromium*) ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, koja određuje njegovu pripadnost 6. grupi Periodnog sistema elemenata. Poznato je 26 izotopa hroma čiji se maseni brojevi nalaze između 42–67, od kojih su izotopi 50, 52, 53 i 54 postojani i daju prosečnu relativnu atomsku masu hroma 51,9961.

Tabela 1. Fizičke osobine hroma [1]

Prostorna struktura	Metalni radijus (nm)	Tačka topljenja ($^{\circ}\text{C}$)	Tačka ključanja ($^{\circ}\text{C}$)	Gustina (g/cm^3)
Prostorno centrirana kocka	0,127	1920	2665	7,18

Fizičke osobine hroma su prikazane u tabeli 1, a hemijske osobine u tabeli 2 [1]. Hrom je teški metal, velike mehaničke otpornosti, koji je plastičnim deformacijama na hladno veoma teško obraditi. U čistom stanju postojan je prema vazduhu i vodi. Ne reaguje sa vodonikom, a sa kiseonikom, halogenima i nizom drugih nemetala (S, N, C, B, Si) reaguje samo na visokim temperaturama.

Tabela 2. Energije jonizacije, koeficijent elektronegativnosti i standardni redoks potencijal hroma [1]

Energije jonizacije (eV)					Koeficijent elektronegativnosti	Standardni redoks-potencijal E^{θ} (V)
I	II	III	IV	V		
6,76	16,49	30,95	49,6	73	1,6	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ $-0,41$ Cr^{3+}/Cr $-0,71$ Cr^{2+}/Cr $+0,90$

Hrom se u prirodi nalazi uglavnom u vezanom i vrlo retko u nativnom stanju kao metalni hrom. Tragovi jona hroma daju zelenu boju smaragdu, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ i crvenu boju rubinu, Al_2O_3 . Jedan je od manje rasprostranjenih elemenata. Po zastupljenosti u zemljinoj kori hrom je 17. (oko 0,03 mas. %), a prema zastupljenosti u stenama je 21. element. U morskoj vodi se njegova koncentracija procenjuje na oko $2 \cdot 10^{-4}$ ppm. Glavna ruda iz koje se hrom industrijski dobija je hromit, teorijskog sastava FeCr_2O_4 (zapravo kompleksni oksid $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) ali koja praktično sadrži manje ili veće količine MgO , Al_2O_3 i SiO_2 i ima strukturu spinela. Manje korišćeni izvori hroma su rude krokoit, PbCrO_4 , loperit, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, magneziohromit, MgCr_2O_2 i hromna zemlja, Cr_2O_3 . Glavna nalazišta hromita su u Južnoj Africi (sa 96% od ukupnih svetskih rezervi), Kazahstanu, Filipinima, Iranu, Indiji i Turskoj, a u Evropi – u Finskoj, Albaniji i Makedoniji. Od 1990, svetska proizvodnja hromita je u stalnom usponu.

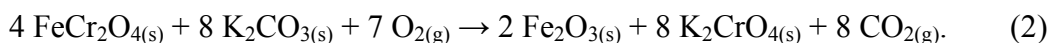
Redukcijom hromita koksom u električnim pećima nastaje ferohrom, legura gvožđa i hroma:



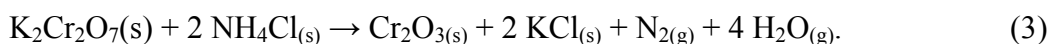
Ferohrom se upotrebljava u metalurgiji za dobijanje različitih legura s hromom. Postoje dve vrste takvih legura. Čelik s malom količinom hroma (do 1 mas. %) ima veliku tvrdoću i čvrstoću. Čelik s velikom količinom hroma (do 30 mas. %), tzv.

nerđajući čelik, ističe se vrlo velikom otpornošću prema koroziji. Za hemijsku industriju naročito su važni nerđajući Cr–Ni čelici s različitim sadržajem hroma i nikla. Jedna od najpoznatijih vrsta takvog čelika ima 18 mas. % Cr i 8 mas. % Ni.

Elementarni hrom se dobija zagrevanjem hromita i kalijum-karbonata u atmosferi vazduha:



Rastvaranjem u vodi odvaja se rastvorljivi kalijum-hromat od nerastvorljivog gvožđe(III)-oksida. Zakišeljavanjem dobijenog rastvora i kristalizacijom dobija se kalijum-dihromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Zagrevanjem smese kalijum-dihromata i amonijum-hlorida dobija se hrom(III)-oksid:



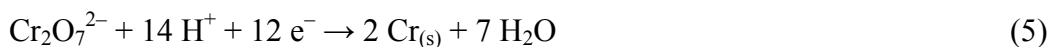
Rastvaranjem u vodi, rastvorljivi kalijum-hlorid razdvaja se od nerastvorljivog hrom(III)-oksida.

Čist hrom(III)-oksid redukuje se zatim aluminijumom:



Elementarni hrom je veoma tvrd, srebrnobeke boje, s plavkastom nijansom a poliranjem se postiže visoki sjaj. Iako ima negativan standardni redoks-potencijal, hrom je iznenađujuće otporan prema kiselinama. Ne rastvara se u hladnoj, koncentrovanoj HNO_3 , ni u carskoj vodi. Sporo se rastvara u razblaženoj hlorovodoničnoj i razblaženoj sumpornoj kiselini, ali rastvaranje postaje brzo ako se upotrebi topla HCl i topla koncentrovana H_2SO_4 . Rastvorljivost hroma u kiselinama se smanjuje ako duže stoji na vazduhu ili se kratko vreme potopi u azotnu kiselinu. Ovu otpornost hrom ima zahvaljujući pasivizirajućem oksidnom sloju koji se lako stvara na njegovoj površini. Nepasiviziran hrom je jako redukciono sredstvo. Pasivizirajući sloj može se, pod određenim uslovima, periodično stvarati i degradirati. Pasivnost hroma u azotnoj kiselini je veća od pasivnosti bilo kog drugog metala. Zbog tih osobina elementarni hrom se upotrebljava za prevlačenje drugih metala (hromiranje) da bi se oni zaštitili od korozije i da bi dobili dekorativan izgled. U tom cilju, hrom se elektrolitičkim putem

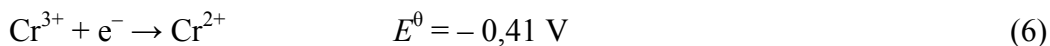
nanosi na metal koji treba hromirati. Kao elektrolit služi rastvor $K_2Cr_2O_7$ i H_2SO_4 u vodi, a katodna redukcija dihromata može se prikazati jednačinom:



1.2. JEDINJENJA HROMA

Iako u jedinjenju $K_6Cr(CN)_6$ hrom može imati oksidaciono stanje 0, smatra se da u jedinjenjima hrom ima oksidaciona stanja +II, +III, +IV, +V i +VI. Od praktičnog značaja su jedinjenja hroma u kojima se nalazi u oksidacionim stanjima +III i +VI. Jedinjenja hroma oksidacionih stanja +IV i +V su vrlo retka, dok su jedinjenja u kojima je hrom u oksidacionom stanju +II nepostojana. Oksid odnosno hidroksid hroma sa oksidacionim stanjem +II ima bazni karakter, sa oksidacionim stanjem +III amfoteran karakter, a sa oksidacionim stanjem +VI kiseo karakter.

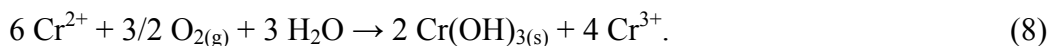
Oksidaciono stanje +II hrom ima u Cr^{2+} -jonu, odnosno plavo obojenom akva kompleksu, $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$. Ovaj jon nije stabilan i lako se oksiduje vazduhom. Prema potencijalu parcijalne redoks-jednačine:



i H^+ -jon iz vode može da oksiduje Cr^{2+} u Cr^{3+} prema jednačini:



ali je ova reakcija vrlo spora. Zbog toga je Cr^{2+} -jon jedno od najjačih redukcionih sredstava u vodenim rastvorima. Rastvor Cr^{2+} -jona može potpuno ukloniti kiseonik iz gasova:



Ako se vodenim rastvorima Cr^{2+} -jona doda baza, taloži se žuti talog hrom(II)-hidroksid:



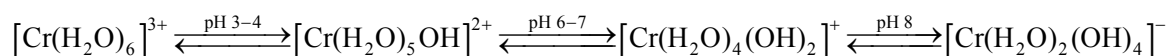
koji se vrlo brzo oksiduje kiseonikom iz vazduha do Cr(OH)₃. Hrom(II)-hidroksid ima isključivo bazna svojstva i rastvara se samo u kiselinama. Time nastaju razne hrom(II)-soli koje su nestabilne i vazдушnim kiseonikom se oksiduju do hrom(III)-jedinjenja.

Zbog slabe rastvorljivosti, najstabilnija hrom(II)-so je hrom(II)-acetat, koja se upotrebljava za pripremanje drugih hrom(II)-jedinjenja. Sva hrom(II)-jedinjenja su jaka redukciona sredstva.

Postoje brojni hrom(II)-kompleksi sa koordinacionim brojem 6, geometrijom oktaedra i ligandima koji se koordiniraju preko azota (amonijak, cijanid, hidrazin itd.).

U životnoj sredini trovalentni hrom je dominantan oblik hroma, a njegova zastupljenost, koncentracija i vrste određeni su brojnim fizičkim i hemijskim procesima (hidrolizom, redoks reakcijama, reakcijama kompleksiranja i drugim). Trovalentni hrom gradi najveći broj jedinjenja, koja su pod redukcionim uslovima termodinamički najstabilnija.

Vrste i aktivnost hrom(III)-jona u vodenom rastvoru zavise od pH-vrednosti rastvora (slika 2) [2].

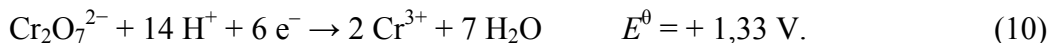


Slika 2. Cr(III) vrste prisutne u vodenom rastvoru u zavisnosti od pH-vrednosti rastvora [2].

Hrom(III)-jon, zelene boje, odnosno njegov hidratizirani $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -jon, ljubičastosive boje mogu se smatrati karakterističnim predstavnicima ovog stanja oksidacije. Rastvoreni Cr(III), u odsustvu kompleksirajućih sredstava i u zavisnosti od vrednosti pH rastvora, se nalazi u obliku $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i kao proizvod njegove hidrolize. Cr^{3+} -jon pokazuje kisele osobine i usled hidrolize lako se uklanja proton iz koordinirane vode $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -jona. Kiselost ovog heksaakva-jona je približno jednaka kiselosti sirćetne kiseline ($\text{p}K_a = 4$). Broj molekula vode asociranih za Cr^{3+} -jon opada dok broj hidroksilnih (OH^-) jona raste sa porastom pH-vrednosti rastvora (slika 2). Na pH-vrednostima do 3,0 dominantna vrsta je $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, koja je u ravnoteži sa $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ vrstom za pH-vrednosti u intervalu od 3,0 do 4,0. U intervalu pH od 4,0 do 6,0 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ je dominantna vrsta, dok je u intervalu pH od 6,0 do 7,0 ova vrsta u ravnoteži sa $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$. Od pH-vrednosti 7,0 do 8,0 dominantna

vrsta je $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ a na pH-vrednostima višim od 8,0 dominira $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ [2].

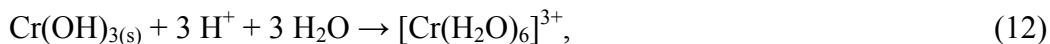
Cr^{3+} -jon najčešće se dobija redukcijom dihromata, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ u kiseloj sredini:



Hrom(III)-hidroksid, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, kao zelenosivi talog se dobija kada se na rastvor koji sadrži Cr^{3+} -jon deluje nekom bazom:



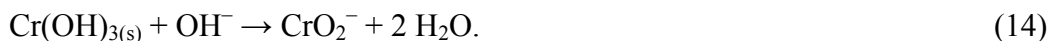
Ovaj hidroksid ima amfoterna svojstva, pa rastvaranjem u kiselinama daje odgovarajuće hrom(III)-soli:



a rastvaranjem u bazama daje smaragdno zelene ortohromit-jone, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$:



ili metahromit-jone, CrO_2^- :

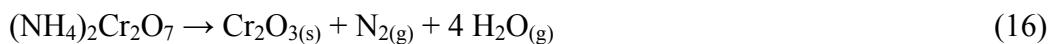


Metahromit-joni, CrO_2^- se izvode od hromaste ili hromitne kiseline, HCrO_2 . Hrom(III)-hidroksid ne gradi soli sa slabim bazama.

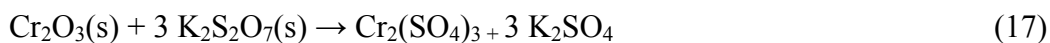
Zagrevanjem, $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ lako gubi vodu i prelazi u hrom(III)-oksid:



Hrom(III)-oksid, Cr_2O_3 je najstabilniji oksid hroma, zelene boje. Upotrebljava se kao pigment „hromovo zelenilo“ za pravljenje masnih boja i za bojenje stakla. Ima strukturu korunda i nerastvorljiv je u vodi, a ako je prethodno žaren nerastvoran je i u kiselinama. Hrom(III)-oksid se najčešće laboratorijski dobija zagrevanjem amonijum-dihromata:



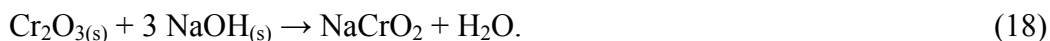
Žaren Cr_2O_3 topljenjem sa kalijum-disulfatom daje u vodi rastvoran hrom(III)-sulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:



koji se iz rastvora u kome je prisutan i kalijum-sulfat izdvaja u obliku tamnoljubičastih kristala dvojne soli, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, poznate kao hromna stipsa. Hromna stipsa se primenjuje u bojarstvu i za štavljenje kože. Dva tipa hrom(III)-sulfata mogu iskristalirati iz vodenog rastvora: ljubičasti sa 18 ili 9 molekula vode i zeleni sa 6 molekula vode. Osim ovih sulfata, iz vodenog rastvora može se dobiti amorfni zeleni hrom(III)-sulfat s nedefinisanim količinom vode. Anhidrovan hrom(III)-sulfat se primenjuje za štavljenje kože.

Najznačajnije hrom(III)-soli sa oksidacionim sredstvima su perhlorat i nitrat. Hrom(III)-perhlorat iz vodenog rastvora kristališe sa šest molekula vode, $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ i vrlo je rastvorljiv u vodi. Iz vodenih rastvora hrom(III)-nitrat kristališe sa devet molekula vode, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Topljenjem Cr_2O_3 sa alkalnim hidroksidima nastaju meta-hromiti:

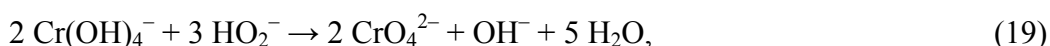


Ako se topljenje izvodi u prisustvu oksidacionih sredstava, onda se umesto zeleno obojenih hromita dobijaju žuto obojeni hromati.

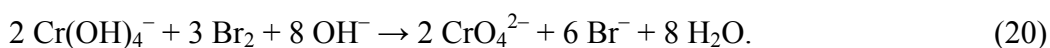
Hrom(III)-jon je jaka kiselina koja obrazuje veliki broj relativno stabilnih kompleksnih jedinjenja. Sva ta jedinjenja imaju koordinacioni broj šest, karakterističnu boju i, kao posledicu d^2sp^3 hibridizacije, oktaedarsku prostornu građu. Tako zagrevanjem vodenog rastvora koji sadrži ljubičastosivi hidratizani $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -jon i hloridni-jon, zbog zamene jednog a potom i drugog molekula vode hloridnim-jonima, boja rastvora se menja u svetlozelenu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, a potom u tamnozelenu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Najveću i veoma stabilnu grupu kompleksa gradi Cr^{3+} -jon sa molekulima amonijaka formule $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ gde se jedan ili više molekula amonijaka može zameniti drugim ligandima, kao što su molekuli vode, halogeni- ili hidroksilni-joni. Od tiocijanato-kompleksa najzanimljivija je amonijum-diamintetratiocijanatohromat(III), $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, čija kristalizacija se obavlja iz alkohola, a upotrebljava se u analitičkoj hemiji.

Postojanje izolovanog Cr(VI)-jona je nemoguće. Njegova hemija se zasniva na građenju jakih kovalentnih veza između hroma i kiseonika ili halogena. Skoro sva Cr(VI)-jedinjenja, izuzev CrF₆, sadrže kiseonik i predstavljaju potencijalna oksidaciona sredstva. Najvažniji predstavnici hroma oksidacionog stanja +VI jesu hromat-jon, CrO₄²⁻ i dihromat-jon, Cr₂O₇²⁻.

Hromat-jon se lako dobija u laboratorijskim uslovima oksidacijom hromit-jona vodonik-peroksidnim-jonom:



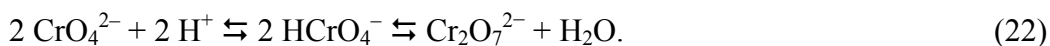
ili bromnom vodom u baznoj sredini:



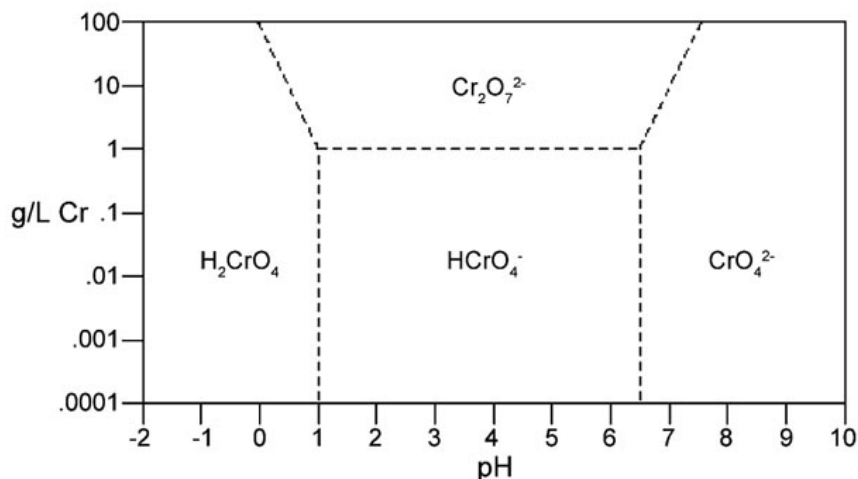
Osim toga, pri topljenju čvrstog hrom(III)-oksida sa alkalijama i nekim oksidacionim sredstvom dolazi takođe do stvaranja hromata:



Hromat-jon je žute boje i ima tetraedarsku strukturu, sa dužinom Cr–O veza od 0,166 nm. Dodatkom kiseline rastvorima hromata, žuta boja rastvora menja se u narandžastu boju zbog stvaranja dihromat-jona. Naime, joni hromata (CrO₄²⁻) su slabe baze, i na niskim pH-vrednostima formiraju HCrO₄⁻ (pK_a = 6,49) i eventualno H₂CrO₄ (pK_a = 0,74), koji su u ravnoteži sa narandžastim dihromat-jonom (Cr₂O₇²⁻), datom jednačinom 22:



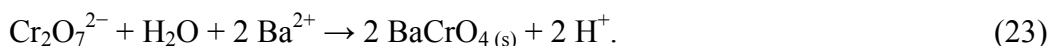
U jako kiseljoj sredini, moguća je (i dalja) polimerizacija i nastajanje tri- i tetrahromat-jona (Cr₃O₁₀²⁻ i Cr₄O₁₃²⁻). Položaj ravnoteže, odnosno oblik u kome će se nalaziti hrom(VI) određen je pH-vrednošću rastvora i koncentracijom hroma(VI) u rastvoru (slika 3).



Slika 3. Oblici šestovalentnog hroma u zavisnosti od koncentracije hroma i pH-vrednosti rastvora [2].

Na osnovu ravnoteže date jednačinom 22 i slike 3, za rastvore čije vrednosti pH su manje od 1,0, hrom(VI) se nalazi u obliku hromatne kiseline. Za rastvore kod kojih je $1,0 < \text{pH} < 6,0$ i koncentracija hroma(VI) manja od približno 1 g/dm^3 , hidrogenhromatni-jon je dominantan oblik hroma(VI). Dihromat-jon, koji nastaje kondenzacijom hidrogenhromatnih-jona, stvara se kada koncentracija hroma(VI) prelazi približno 1 g/dm^3 . U kiselim rastvorima sa visokim koncentracijama hroma(VI), dihromatni-jon je dominantna vrsta hroma(VI). Ako se rastvoru dihromata doda baza, ravnoteža prikazana jednačinom 22 se pomera u levo, odnosno narandžasta boja dihromata prelazi u žutu boju hromata. U baznim rastvorima jedini stabilan oblik hroma(VI) je hromat-jon [2].

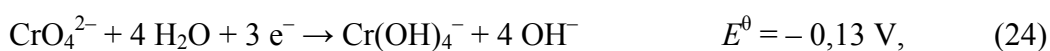
Hromati alkalnih metala se rastvaraju u vodi. Vodeni rastvori hromata alkalnih metala usled hidrolize reaguju bazno. Hromat barijuma i hromati teških metala se ne rastvaraju u vodi. Na osnovu ravnoteže date jednačinom 22 moguće je iz neutralnog rastvora dihromata dodavanjem pogodnog jona, na primer Ba^{2+} -jona istaložiti nerastvorljiv hromat:



Pošto se ovom reakcijom oslobađaju H^+ -joni, na ovaj način se ne može istaložiti PbCrO_4 koji se rastvara u kiselinama. Da bi se istaložio PbCrO_4 , potrebno je da u rastvoru bude prisutna baza, na primer acetat-jon, koji može vezati H^+ -jone nastale reakcijom. Hromati barijuma i olova se upotrebljavaju kao žuti pigmenti.

Dihromati se bolje rastvaraju u vodi od hromata. Pod istim uslovima rastvorljivost natrijum-dihromata, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ u vodi je veća od rastvorljivosti kalijum-dihromata, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Međutim, rastvorljivost nehigroskopskog kalijum-dihromata na $100\text{ }^\circ\text{C}$ je 20 puta veća nego na $0\text{ }^\circ\text{C}$, pa se prekrizacijom iz vodenih rastvora lako može dobiti u vrlo čistom stanju, zbog čega se mnogo koristi u hemijskim laboratorijama, a naročito u analitičkoj hemiji.

Na osnovu potencijala parcijalne redoks-jednačine date jednačinom 10, dihromat-jon u kiseljoj sredini je vrlo jako oksidaciono sredstvo. Nasuprot dihromat-jonu, hromat-jon je u baznoj sredini vrlo slabo oksidaciono sredstvo:



pa se time objašnjava lako dobijanje hromata oksidacijom hromita vodonik-peroksidnim-jonom ili bromnom vodom u baznoj sredini.

Redukcijom hromata (CrO_4^{2-}) takođe se mogu dobiti hrom(V)-joni (CrO_4^{3-}) koji se u vodenom rastvoru disproporcionišu na Cr(III) i Cr(VI). Šestovalentni hrom se iz baznog rastvora hromata uvođenjem vodonik-peroksida može prevesti u crveni peroksohromat-jon, CrO_8^{3-} u kome je hrom petovalentan.

Hrom(VI)-oksid, CrO_3 se laboratorijski dobija ako se zasićenom rastvoru kalijum-dihromata dodaje koncentrovana sumporna kiselina. Pri tome najpre nastaju različiti poli-hromati, usled dehidratacionog delovanja sumporne kiseline, da bi kao krajnji proizvod dehidratacije i kondenzacije iskristalisali crvenosmeđi kristali CrO_3 . Hrom(VI)-oksid, anhidrid hromatne ili hromne kiseline, H_2CrO_4 se slabo rastvara u koncentrovanoj sumpornoj kiselini, ali veoma dobro se rastvara u vodi i izuzetno je jak otrov.

Vodeni rastvor hrom(VI)-oksida (hromatna ili hromna kiselina) je jako oksidaciono sredstvo, pa se mora cediti kroz staklenu vunu, a ne kroz filter papir, jer energično oksiduje organske supstance, pa reakcija može biti veoma burna i praćena pojavom plamena. Za razliku od hromata koji su postojani, hromatna kiselina je postojana samo u vodenom rastvoru. Sa alkoholima gradi estre hromne kiseline, koji su eksplozivne supstance.

Dihromatna (dihromna ili bihromna) kiselina, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ može da se posmatra kao adicijono jedinjenje hromne kiseline, H_2CrO_4 i hrom(VI)-oksida, CrO_3 ili kao

jedinjenje koje nastaje oduzimanjem molekula vode iz dva molekula hromne kiseline. Za razliku od dihromata (bihromata), dihromna kiselina nije poznata kao slobodna, već samo u rastvoru.

Mešanjem zasićenog vodenog rastvora dihromata i koncentrovane sumporne kiseline u istim zapreminskim odnosima, dobija se tzv. hrom-sumporna kiselina koja se koristi za čišćenje laboratorijskog posuđa.

U analitičkoj hemiji dokazna reakcija za šestovalentni hrom je reakcija obrazovanja peroksodihromata, $\text{Cr}_2\text{O}_{12}^{2-}$ karakteristične plave boje koji nastaje kada se kiselim rastvorima dihromata doda rastvor vodonik-peroksida:



Da bi se sprečio raspad peroksodihromata, koristi se njihova stabilnost u etru, pa se zakišljen vodeni rastvor vodonik-peroksida, kome je dodat etar, izmućka s rastvorom dihromata. Sloj etra je obojen intenzivnom plavom bojom od prisutnog peroksodihromatnog-jona.

Kompleksna Cr(VI)-jedinjenja, zbog jakih oksidacionih osobina Cr(VI)-jona, su relativno retka. Dokazano je da postoje oksihalidi, CrO_2X_2 u kojima X može biti veliki broj anjonskih grupa (NO_3^- , ClO_4^- , FSO_3^- , N_3^- itd.).

U životnoj sredini hrom se može naći u oksidacionom stanju +III, Cr(III) i oksidacionom stanju +VI, Cr(VI). Trovalentni hrom je sastojak mnogih enzima i smatra se esencijalnim mikroelementom, jer je ljudskom organizmu neophodan u malim količinama. Stimuliše aktivnost insulina i tako pomaže metabolizam šećera. Takođe, pomaže da se kontrolišu nivoi masnoće i holesterola u krvi, a time smanjuje rizik od infarkta. Trovalentni hrom se nalazi u većim količinama u namirnicama životinjskog porekla, posebno školjkama, jajima, mesu, siru, ali i u pečurkama, celom zrnu žitarica, kvascu, kafi, čaju, vinu, začinima.

Dok je trovalentni hrom u vrlo visokim koncentracijama toksičan samo za biljke, a manje toksičan ili netoksičan za životinje, šestovalentni hrom je veoma toksičan i ima kancerogeno i mutageno dejstvo na sve žive organizme.

Jedinjenja šestovalentnog hroma izazivaju kod ljudi iritaciju kože i sluzokože. Akutni iritativni efekti ispoljavaju se na očima i gornjim delovima disajnih puteva. Pri dugotrajnom delovanju iritaciju prati rinoreja, ulceracije i nekroza donjeg prednjeg dela

nosne pregrade, koja se završava perforacijom. Uz iritativne efekte ili nezavisno od njih razvijaju se alergijske manifestacije u vidu kontaktnog dermatitisa i profesionalne astme. Kao sistemski efekti šestovalentnog hroma opisane su ulcerativne promene na želucu, dvanestopalačnom crevu, debelom crevu i rektumu (hromna enteropatija), zatim promene u jetri i bubrezima. Dugotrajna inhalacija jedinjenja šestovalentnog hroma povećava rizik od karcinoma disajnih organa (paranzalnih šupljina, grkljana, pluća) [3].

U životnu sredinu šestovalentni hrom uglavnom dospeva kroz različite industrijske efluente. Sadržaj šestovalentnog hroma u otpadnoj vodi odnosno u površinskim i podzemnim vodama, uglavnom zavisi od aktivnosti industrije.

Hrom(VI)-jedinjenja imaju dobru rastvorljivost i zahvaljujući toj osobini veoma su mobilna u životnoj sredini. Međutim, Cr(VI) se lako redukuje do Cr(III) zahvaljujući elektron-donorima kao što su organska jedinjenja i neorganska redukciona sredstva koja su prisutna u vodi, atmosferi i zemljištu.

Maksimalno dozvoljena koncentracija i Cr(VI) i Cr(III) u vodama I i II klase je $0,1 \text{ mg/dm}^3$, a u vodama III i IV klase $0,1 \text{ mg/dm}^3$ Cr(VI) i $0,5 \text{ mg/dm}^3$ Cr(III) [4]. Maksimalno dozvoljena koncentracija ukupnog hroma u vodi za piće je $0,05 \text{ mg/dm}^3$ [5]. Ukupan hrom se definiše zbog teškoća pri analiziranju samo Cr(VI).

2. OSNOVI PROCESA SORPCIJE KAO METODE UKLANJANJA HROMA(VI) IZ VODENIH RASTVORA

Usavršeno je više metoda za uklanjanje hroma(VI) iz vodenih rastvora. Najčešće primjenjivane metode su: hemijsko taloženje, jonska izmena, ultrafiltracija, flotacija, elektrokoagulacija, ekstrakcija, elektrohemijsko taloženje, reverzna osmoza, elektrodijaliza, sorpcija, evaporacija, cementacija, produvanje vazduha, produvanje vodene pare i flokulacija. Hemijsko taloženje je tradicionalno najviše korišćena metoda. Od hemijskih taložnih procesa, koji obuhvataju taloženje hidroksida, sulfida, karbonata i fosfata, najviše korišćena metoda za uklanjanje hroma je redukcija Cr(VI) do Cr(III) u kiseloj sredini čija pH-vrednost je približno 2,0 i naknadno taloženje hidroksida hroma Cr(III) povećavanjem pH-vrednosti sredine do 9,0 – 10,0 upotrebom kreča [2]. Nedostatak procesa taloženja je nastajanje taloga, čije deponovanje predstavlja problem za životnu sredinu. Najbolji rezultati se postižu primenom jonske izmene, reverzne osmoze, filtracije i elektrokoagulacije, ali ove metode su neekonomične zbog visokih operativnih troškova [6 – 9].

Sorpcija na odgovarajućim sorbentima se pokazala kao praktična, efikasna i ekonomski opravdana metoda za uklanjanje zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora i za razdvajanje sorbovanih vrsta u cilju dalje analize ili regeneracije. Pravilnim projektovanjem i vođenjem sorpcionog procesa moguće je dobiti prečišćenu vodu visokog kvaliteta. Poslednjih godina sve više se proučava metoda uklanjanja hroma(VI) iz vodenih rastvora sorpcijom na čvrstim sorbentima mineralnog, organskog ili biološkog porekla, od kojih su najznačajniji aktivni ugalj, zeoliti, gline, industrijski sporedni proizvodi, poljoprivredni otpad, biomasa, polimerne organske smole i makroporozni polimeri.

2.1. SORPCIJA NA ČVRSTIM SORBENTIMA

Adsorpcija je proces spontanog povećanja koncentracije neke od komponenti heterogenog sistema na granici dodira faza u odnosu na unutrašnjost faza. Razlikuju se adsorpciju na površini tečnosti (na granici tečnost/gas i tečnost/tečnost) i adsorpciju na čvrstoj površini (granica faza čvrsto/gas i čvrsto/tečnost) [10]. Povećanje koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na dodirnoj površini između čvrste faze i faze sa kojom je čvrsta faza u kontaktu predstavlja adsorpciju na čvrstoj fazi. Adsorpcija čistih tečnosti

na dodirnoj površini sa čvrstom fazom naziva se autoadsorpcija. Autoadsorpcijom se menja koncentracija tečnosti u graničnom sloju u odnosu na zapreminu tečne faze i dovodi do promena fizičkih osobina tečnosti, kao što su gustina i viskoznost.

Supstanca koja je vezana za površinu čvrste faze naziva se adsorbovana faza ili adsorbat, a supstanca za čiju površinu je vezan adsorbat naziva se adsorbent. Pojava adsorpcije (latinski *adsorptio* što znači koncentrisanje molekula gasa na čvrstoj površini) se razlikuje od pojave apsorpcije (latinski *absorptio* što znači primanje u sebe) koja za razliku od adsorpcije nije isključivo površinska pojava. Međutim, u slučajevima kada je ove procese teško ili nemoguće razlikovati, koriste se izrazi – sorpcija odnosno sorbent i sorbat [11].

Najvažnije osobine čvrstog sorbenta su hemijski sastav, struktura, specifična površina i poroznost. Po hemijskoj prirodi sorbenti mogu biti organski i neorganski, a prema poreklu prirodni ili sintetički [12]. Najčešće korišćeni su ugljeni materijali velike površine (aktivni ugljevi), silikatni i alumosilikatni sorbenti, organski polimeri, prirodnog ili sintetičkog porekla, kao i teško rastvorni sulfati, fosfati i karbonati. Struktura sorbenta može biti kristalna, amorfnna ili kombinovana. 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 ne utiču na sorpcione procese. Prema dimenzijama pore se dele na [10]:

(1) Makropore, čiji prečnik je > 50 nm, dok se specifična površina makroporoznih tela kreće od 0,5 do 2 m²/g. Makropore imaju ulogu transportnih kanala, a sorpcija u njima je zanemarljiva.

(2) Mezopore, čiji prečnik je od 2 do 50 nm, a specifična površina mezoporoznih tela je od 10 do 500 m²/g.

(3) Mikropore, čiji prečnik je reda veličine molekula ili jona koji se sorbuju (< 2 nm), dok je specifična površina mikroporoznih tela > 500 m²/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.

Sorpcija se karakteriše količinom, odnosno masom sorbovane supstance po jedinici mase sorbenta, q_e (mol/kg, mmol/g ili mg/g) ili po jedinici površine sorbenta (mol/m^2). Svaki čvrst sorbent ima određeni broj aktivnih mesta na kojima može da se veže sorbat. Broj mesta na sorbentu koja su pokrivena sorbatom u odnosu na ukupan broj mesta koja mogu da vežu sorbat naziva se stepen pokrivenosti i obeležava se sa θ . Ako sorpcija može da se vrši samo do formiranja monosloja sorbata, onda maksimalna količina sorbovane supstance, q_m odgovara slučaju kada je količina sorbovanih čestica u ravnotežnom stanju, q_e jednaka broju aktivnih mesta. Stepen pokrivenosti se izračunava prema izrazu:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} \quad (26)$$

2.1.1. MEHANIZMI SORPCIJE

Sorpcija se zasniva na fizičkim ili hemijskim interakcijama čestica (sorbata i sorbenta) koje pripadaju različitim fazama, na granici dodira faza. U tabeli 3 dati su neki kriterijumi na osnovu kojih je moguće odrediti tip sorpcije, mada ni jedan od njih nije dovoljno pouzdan da bi se mogao primeniti u svim slučajevima [13].

Fizička sorpcija se zasniva na nespecifičnim elektrostatičkim interakcijama, uspostavljanju specifičnih interakcija, 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 dugog dometa između suprotno naelektrisanih čestica koje su direktno proporcionalne proizvodu njihovih naelektrisanja, a obrnuto proporcionalne kvadratu rastojanja između njihovih centara [1]. Specifična sorpcija obuhvata stvaranje jonskih parova i građenje površinskih kompleksa između čestica sorbata i aktivnih mesta na površini čvrstog sorbenta. Četiri tipa van der Waals-ovih sila učestvuju u ostvarivanju van der Waals-ovih veza: (1) elektrostatičko privlačenje molekula koji imaju permanentni dipol i koji su orijentisani jedni prema drugima tako da se suprotno naelektrisani krajevi molekula nalaze jedni naspram drugih; (2) međudejstvo između permanentnog dipola polarnog molekula i indukovano dipola nepolarnog molekula, koji nastaje kada permanentni dipol svojim električnim poljem pomeri

elektronski oblak nepolarnog molekula u odnosu na njegovo jezgro, čime nastaje dipol koji iščezava kada prestane dejstvo električnog polja; (3) disperzione ili London-ove sile između privremeno nastalog dipola u jednom molekulu i indukovanog dipola u drugom molekulu; (4) odbojne međumolekulske sile zbog međusobnog odbijanja popunjenih molekulskih orbitala. Energija van der Waals-ovih veza kreće se od 1 do 40 kJ/mol. Svoj doprinos fizičkoj sorpciji daju i vodonične veze, kao veze elektrostatičkog privlačenja između suprotno naelektrisanih krajeva polarnih molekula u kojima je vodonični atom kovalentno vezan za atom elementa koji ispoljava veliku elektronegativnost (fluor, kiseonik, azot, hlor, sumpor, ugljenik), pa elektronski par koji obrazuje vezu, skoro u celosti pripada atomu velike elektronegativnosti, dok vodonični atom skoro kao ogoljen proton predstavlja pozitivno naelektrisan pol polarnog molekula. Energije vodonične veze kreću se od 20 do 40 kJ/mol, ali za razliku od van der Waals-ovih veza vodonična veza ima određenu orijentaciju [14].

Energija koja se oslobodi pri fizičkoj sorpciji je mala. Ona se oslobađa 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 da bi se na kraju sorbovale u stepenu koji se naziva akomodacija. Fizička sorpcija može biti reverzibilan proces.

Hemisorpcija uključuje prenos elektrona između sorbenta i sorbata i građenje hemijskih veza na samom površinskom sloju, pa su ovi procesi često ireverzibilni. Zbog specifičnosti hemijskih veza, hemisorpcija se odvija samo do formiranja monosloja sorbata, za razliku od fizičke sorpcije gde je moguće formiranje više slojeva. Ako se sorpcija odigrava u više slojeva, prvi može biti vezan za površinu ili fizičkim ili hemijskim vezama, a drugi i ostali slojevi moraju biti vezani fizički [10].

Kada se sorpcija odvija iz višekomponentne tečne faze (rastvora), pravilnim izborom rastvarača i sorbenta može se pospešiti sorpcija rastvorene komponente na površinu čvrstog sorbenta. Na proces sorpcije na čvrstoj površini sorbenta iz rastvora utiču: (1) priroda sorbata i priroda sorbenta, (2) razvijenost površine sorbenta, (3) struktura, oblik, veličina, polarnost i sposobnost disocijacije čestica sorbata, (4) pH-vrednost rastvora i (5) temperatura [10].

Tabela 3. Konvencionalni kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije [13]

Kriterijum	Fizička sorpcija	Hemisorpcija
Standardna entalpija sorpcionog procesa	Niska vrednost; tipične vrednosti oko 20 kJ/mol	Visoka vrednost; tipične vrednosti oko 200 kJ/mol
Zavisnost od temperature	Značajna je samo na niskim temperaturama (nižim od temperature ključanja sorbata)	Odigrava se u širokom opsegu temperatura (i na temperaturama znatno višim od temperature ključanja sorbata)
Debljina sloja	Moguća je jednoslojna i višeslojna	Moguća je samo jednoslojna
Disocijacija sorbovanih molekula	Nema disocijacije	Može doći do disocijacije
Brzina uspostavljanja ravnoteže i reverzibilnost procesa	Brz povratan proces	Brzina hemisorpcije je manja nego fizičke sorpcije; nepovratan proces
Energija aktivacije	Niska vrednost	Visoka vrednost; zavisi od stepena pokrivenosti površine
Hemijska srodnost sorbata i sorbenta	Nije potrebna	Potrebna
Učešće elektrona	Nema prenošenja elektrona, mada može doći do polarizacije sorbata	Prenošenje elektrona dovodi do formiranja veza između sorbata i površine sorbenta

Prema prirodi sorbata, sorpcija iz rastvora se deli na: (1) sorpciju neutralnih molekula (neelektrolita) i (2) sorpciju jona (elektrolita) [11].

Iz rastvora neelektrolita na površinu sorbenta mogu se vezati i rastvarač i rastvorena supstanca, pa se među njima javlja konkurencija za sorpciona mesta u površinskom sloju. Količina rastvorene supstance sorbovane na sorbentu raste sa porastom molekulske mase rastvorene supstance. Međutim, u slučajevima kada je sorbent visokodisperzan i sitnoporozan, zbog sternih efekata važi obrnuto pravilo.

Za sorpciju pri kojoj se jedna jonska vrsta iz rastvora elektrolita bolje vezuje na površinu sorbenta nego ostale vrste jona koristi se izraz selektivna jonska sorpcija. Selektivnost sorpcije jona je prouzrokovana prirodom čvrste površine, kao i razlikama u naelektrisanju i radijusu jona. Nezavisno od sastava čvrste faze, polivalentni joni se bolje sorbuju od monovalentnih, a joni istog naelektrisanja sorbuju se različito u za-

visnosti od jonskih radijusa. Joni većeg radijusa sorbuju se bolje zbog toga što slabije solvatišu (hidratišu), jer solvatacioni (hidratacioni) sloj oko jona utiče na 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.

Sorpcija jona na površinu sorbenta iz rastvora elektrolita se odvija zahvaljujući nespecifičnim elektrostatičkim interakcijama, specifičnim interakcijama i hemisorpciji. Pošto su joni nosioci naelektrisanja njihova sorpcija je praćena pojavom električnog polja u oblasti površinskog sloja. Ukoliko se na površini sorbenta odigrava sorpcija jona istog znaka, površina postaje naelektrisana. Joni u graničnom sloju rastvora teže da se što više približe površini čvrstog sorbenta, koja nosi naelektrisanje suprotnog znaka. U neposrednoj blizini naelektrisane površine pod uticajem nespecifičnih elektrostatičkih privlačnih sila dolazi do akumulacije jona suprotnog znaka i pojave dvojnog električnog sloja. Ako u dvojnog sloju deluju samo elektrostatičke sile, joni iz rastvora mogu se približiti površini sorbenta, samo toliko, koliko dozvoljavaju njihovi solvatni (hidratni) slojevi. U dvojnog sloju dolazi do raspodele naelektrisanja i to u dva paralelna sloja. Ako se sloj naelektrisanja na strani čvrste površine shvati kao njena površina, a sloj naelektrisanja sa strane rastvora poistoveti sa centrima solvatisanih (hidratisanih) jona, tada rastojanju ovih paralelnih slojeva odgovara rastojanje jednako polovini prečnika solvatisanog (hidratisanog) jona. Ravan povučena kroz centre jona u dvojnog sloju predstavlja tzv. spoljnu Helmholtz-ovu ravan. Oblast između površine sorbenta i spoljne Helmholtz-ove ravni predstavlja kompaktni deo dvojnog sloja ili Helmholtz-ov sloj. Svi joni potrebni da neutrališu naelektrisanja na površini sorbenta nalaze se u rastvoru: jedan deo ovih jona čini spoljnu Helmholtz-ovu ravan, a drugi deo jona se nalazi uz ovu ravan, ali sve više nesređen kako raste rastojanje od spoljne Helmholtz-ove ravni i to usled slabljenja elektrostatičkih sila i sve većeg uticaja toplotnog kretanja molekula rastvarača i jona u rastvoru. Ovi manje uređeni joni suprotnog znaka od naelektrisanja površine sorbenta čine difuzni deo dvojnog sloja. Teoriju difuznog dela dvojnog sloja dali su Gouy i Chapman, dok se Stern-ova dopuna teorije o dvojnog sloju odnosi na prvi sloj naelektrisanja uz površinu sorbenta u rastvoru koji treba shvatiti kao kompaktni sloj [11].

Po Gouy-Chapman-Stern-ovoj teoriji pokazalo se da debljina difuznog sloja zavisi neposredno od jonske jačine rastvora. Za razblažene rastvore elektrolita debljina difuznog dela dvojnog sloja može iznositi više desetina nanometara, ali već za rastvore molarne koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, debljina difuznog dela dvojnog sloja približava se debljini kompaktnog dela dvojnog sloja, koja iznosi svega oko $0,5 \text{ nm}$. Pri velikim vrednostima jonske jačine rastvora može se približno uzeti, da se ceo dvojni sloj može prikazati kao kompaktni deo dvojnog sloja ili Helmholtz-ov sloj.

Od površine sorbenta do spoljne Helmholtz-ove ravni potencijal linearno opada. Pad potencijala kroz difuzni deo dvojnog sloja, tzv. elektrokinetički ζ - potencijal, predstavlja razliku potencijala između spoljne Helmholtz-ove ravni i unutrašnjosti rastvora.

Merenje elektrokinetičkog potencijala je korišćeno za opisivanje površinskih svojstava čvrstih sorbenata u kontaktu sa rastvorom elektrolita [11].

Bitna karakteristika sistema čvrst sorbent – vodeni rastvor elektrolita je izoelektrična tačka, pH_{iet} (engleski *isoelectric point*, pH_{iep}). Ova veličina je određena pH-vrednošću vodenog rastvora pri kojoj je elektrokinetički ζ - potencijal celog koloidnog sistema jednak nuli, što znači da su koloidne čestice u celini elektoneutralne i da se ne kreću u električnom polju. Vrednost pH_{iet} je eksperimentalno moguće odrediti metodama merenja ζ - potencijala (elektroforeza, elektroosmoza, merenje potencijala strujanja ili potencijala sedimentacije) [15].

Pored izoelektrične tačke, važno svojstvo sorbenta je tačka nultog naelektrisanja, pH_{tnn} (engleski *point of zero charge*, pH_{pzc}). Tačka nultog naelektrisanja, pH_{tnn} se definiše kao ona pH-vrednost vodenog rastvora elektrolita pri kojoj je gustina površinskog naelektrisanja čvrste faze, σ_0 jednaka nuli.

Ukoliko je pH-vrednost vodenog rastvora elektrolita jednaka pH_{tnn} , tada je broj naelektrisanih centara na površini sorbenta jednak nuli. Moguće je da pri pH_{tnn} postoji određen broj naelektrisanih centara, ali je broj pozitivno naelektrisanih centara jednak broju negativno naelektrisanih centara. Ako je pH-vrednost vodenog rastvora elektrolita niža od pH_{tnn} , površina čvrste faze je pozitivno naelektrisana kao posledica sorpcije H^+ -jona iz rastvora. Ukoliko je pH-vrednost vodenog rastvora elektrolita viša od pH_{tnn} , površina je negativno naelektrisana usled sorpcije OH^- -jona iz rastvora ili disocijacije površinskih hidroksilnih grupa. U oba slučaja nastalo pozitivno ili negativno naelektrisanje površine se kompenzuje kontra-jonima u oblasti dvojnog električnog sloja.

Tačka nultog naelektrisanja zavisi od niza osobina same čvrste faze: kristaliničnosti čvrste faze, prisustva primesa, stehiometrije, specifične površine, površinske gustine aktivnih centara i dr. koje su posledica uslova i načina sinteze. Za određivanje tačke nultog naelektrisanja najčešće se koriste metoda potenciometrijske titracije i uravnotežavanje uzorka sa rastvorima elektrolita različitih koncentracija.

Tačka nultog naelektrisanja se može izjednačiti sa izoelektričnom tačkom samo ako ne postoji specifična sorpcija kontra-jona na površini čvrste faze, odnosno ukoliko je nastajanje dvojnog električnog sloja između čvrste faze i rastvora elektrolita uslovljeno nespecifičnim Coulomb-ovim elektrostatičkim interakcijama.

Specifična sorpcija jona pomera tačku nultog naelektrisanja i izoelektričnu tačku prema suprotnim pH-vrednostima. Specifična sorpcija katjona pomera tačku nultog naelektrisanja ka nižim, a izoelektričnu tačku ka višim pH-vrednostima, odnosno u slučaju specifične sorpcije anjona pomera tačku nultog naelektrisanja ka višim a izoelektričnu tačku ka nižim pH-vrednostima.

Specifičnom sorpcijom katjona odnosno anjona na površini sorbenta smanjuje se broj raspoloživih mesta za sorpciju H^+ -jona odnosno OH^- -jona. Na taj način u vodenom rastvoru će ostati višak H^+ -jona (pri specifičnoj sorpciji katjona) ili višak OH^- -jona (pri specifičnoj sorpciji anjona), što vodi sniženju odnosno povećanju pH-vrednosti, a time i sniženju odnosno povećanju pH_{tnn} .

Nasuprot tome, specifičnom sorpcijom katjona odnosno anjona, izoelektrična tačka se pomera ka višim odnosno ka nižim pH-vrednostima, jer je potrebno dodati određenu količinu OH^- -jona odnosno H^+ -jona, kako bi se vezali za specifično sorbovane katjone odnosno anjone i doprineli da koloidne čestice opet u celini budu elektroneutralne [15].

2.1.2. KINETIKA SORPCIJE

Sorpcija je ravnotežan proces. Uspostavljanje ravnoteže između rastvora sorbata i čvrstog sorbenta može trajati od nekoliko sekundi do nekoliko časova, ali postoje i slučajevi kada uravnotežavanje traje znatno duže, naročito ako se radi o sorpciji na poroznim čvrstim sorbentima. Iskorišćenje maksimalanog kapaciteta sorbenta zavisi od brzine sorpcionog procesa i vremena kontakta između rastvora sorbata i sorbenta.

Brzinu sorpcije mogu kontrolisati sledeći stupnjevi:

(1) difuzija sorbata iz zapremine rastvora prema površini sorbenta (zapreminska difuzija);

(2) difuzija sorbata kroz granični sloj (tečan film) koji se nalazi uz površinu sorbenta, do površine sorbenta (spoljna ili filmska difuzija);

(3) interakcija sorbata sa aktivnim mestima na površini sorbenta pri kojoj dolazi ili do hemisorpcije (uspostavljanja jakih sorbat-sorbent interakcija) ili do fizičke sorpcije (uspostavljanja slabih sorbat-sorbent interakcija), kada je moguće odvijanje i procesa desorpcije.

Kod poroznih čvrstih sorbenata, nakon prolaska kroz granični sloj, sorbat sa površine sorbenta polako difunduje kroz tečnost koja se nalazi u porama (unutarčestična difuzija ili difuzija kroz pore) i sorbuje se na aktivna mesta na unutrašnjoj površini sorbenta [10].

Bilo koji od ovih stupnjeva ili njihova kombinacija mogu kontrolisati ukupnu brzinu sorpcionog procesa. Prema nekim studijama, brzina sorpcije jona metala na neorganskim materijalima je kontrolisana ili difuzijom u filmu ili difuzijom u čestici [16, 17]. Difuzija u filmu je obično ograničavajući stupanj za brzinu sorpcije u sistemima koji imaju: (1) slabo mešanje, (2) niske koncentracije sorbata, (3) sitno dispergovan sorbent i (4) veliki afinitet sorbata prema sorbentu. Nasuprot ovom, unutarčestična difuzija je stupanj koji određuje brzinu sorpcije za one sisteme koji imaju: (1) visoku koncentraciju sorbata, (2) dobro mešanje, (3) krupno dispergovan sorbent i (4) mali afinitet sorbata prema sorbentu [2].

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.

Izrazima od 27 do 30 prikazane su jednačine kinetičkih modela prvog reda [18–24]:

Jednačina Annadurai i Krishnan-ova

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e t} \quad (27)$$

Natarajan i Khalaf-ova jednačina

$$\log \frac{c_i}{c_t} = \frac{k_1}{2,303} t \quad (28)$$

Lagergren-ova jednačina

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (29)$$

Bhattachara i Venkobachar-ova jednačina

$$\log \left[1 - \frac{c_i - c_t}{c_i - c_e} \right] = \frac{k_1}{2,303} t \quad (30)$$

gde su: k_1 (min^{-1}) – konstanta brzine prvoga reda za sorpcioni proces, q_e (mg/g) – ravnotežna količina sorbata sorbovana na sorbentu, q_t (mg/g) – količina sorbata sorbovana u vremenu t , c_i (mg/dm^3) – početna koncentracija sorbata u rastvoru, c_t (mg/dm^3) – koncentracija sorbata u rastvoru u vremenu $t = t$, c_e (mg/dm^3) – ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru. Na osnovu eksperimentalnih podataka, korišćenjem jednačina 27 – 30 mogu se odrediti konstanta brzine prvoga reda za sorpcioni proces, k_1 i ravnotežna količina sorbata sorbovana na sorbentu, q_e . Vrednost k_1 zavisi od početne koncentracije sorbata i obično opada sa povećanjem početne koncentracije sorbata u rastvoru.

Preciznije određivanje vrednosti q_e u mnogim sorbat-sorbent interakcijama je otežano, jer se nakon početnog brzog „odgovora“, proces hemisorpcije vrlo sporo odvija i teško je utvrditi da li je ravnoteža postignuta ili ne. U takvim slučajevima, moguće je, čak i posle dugog vremena interakcije, da je sorbovana količina još uvek znatno manja od stvarne ravnotežne sorbovane količine [17]. Za mnoge sorpcione procese, Lagergren-ov model pseudo prvog reda je pogodan samo za početnih 20 do 30 min interakcije, i ne odgovara za ukupno vreme kontakata. Ako se Lagergren-ova jednačina ne uklapa dobro u ukupno ispitivanom opsegu vremena interakcije [17], tada se može pretpostaviti da se proces sorpcije odvija prema mnogo složenijem mehanizmu od onoga koji predviđa jednostavna kinetika prvog reda.

Kinetički model pseudo-drugog reda za sorpcioni proces može se prikazati izrazom [16–21, 23, 24]:

$$\frac{d q_t}{d t} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (31)$$

gde q_e (mg/g) i q_t (mg/g) imaju isto značenje kao u modelu prvog reda, a k_2 (g/(mg min)) je konstanta brzine pseudo-drugog reda. Razdvajanjem promenljivih:

$$\frac{d q_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 d t$$

i integraljenjem dobijenog izraza 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, prikazan izrazom 32:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (32)$$

koji daljim preuređivanjem daje linearan oblik jednačine pseudo-drugog reda, prikazan izrazom 33:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (33)$$

Zavisnost t/q_t od t je pravolinijska i iz njenog nagiba i odsečka na ordinati mogu se odrediti q_e i k_2 . Konstanta k_2 zavisi od uslova pod kojima se sorpcioni proces odvija, kao što su vrednost pH rastvora, početna koncentracija sorbata, temperatura itd. Vrednost konstante k_2 opada sa povećanjem početne koncentracije sorbata. Pri većoj početnoj koncentraciji sorbata, duže vreme je potrebno za uspostavljanje ravnoteže i vrednost k_2 opada.

Početna brzina sorpcije, h (mg/(g min)), uz uslov $t \rightarrow 0$ prema modelu pseudo-drugog reda definisana je izrazom:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (34)$$

Jednačina pseudo-drugog reda se takođe tumači kao posebna vrsta Langmuir-ove kinetike [17]. Ova interpretacija pretpostavlja da je: (1) koncentracija sorbata konstantna u vremenu, i da (2) ukupan broj vezujućih mesta zavisi od ravnotežne količine sorbovanog sorbata. Jedna od prednosti jednačine pseudo-drugog reda je da je

procena vrednosti q_e veoma malo osetljiva na uticaje slučajnih eksperimentalnih grešaka.

Iako modeli prvog i pseudo-drugog reda, kao prosti kinetički modeli, ne opisuju pravu brzinu i mehanizam sorpcionog procesa, ipak značaj dobre korelacije između eksperimentalnih podataka i ovih kinetičkih modela leži u predviđanju i poređenju rezultata [25].

Primenom unutarčestičnog kinetičkog modela [16, 18–21, 23, 24] na rezultate kinetike sorpcije, moguće je predvideti uticaj pojedinih stupnjeva sorpcionog procesa na ukupnu brzinu sorpcije. Model unutarčestične difuzije se prikazuje izrazom:

$$q_t = k_d t^{1/2} + I \quad (35)$$

gde se parametar I odnosi na debljinu graničnog sloja uz površinu sorbenta, a k_d (mg/(g min^{1/2})) je konstanta brzine unutarčestičnog difuzionog modela. Ako se crtanjem grafika zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ dobija prava linija, tada je unutarčestična difuzija deo sorpcionog procesa. Vrednost konstante k_d se može odrediti iz nagiba pravolinijske zavisnosti. Model dalje predviđa uticaj unutarčestične difuzije na brzinu sorpcionog procesa prema položaju pravolinijske zavisnosti u odnosu na koordinantni početak: (1) ukoliko prava linija prolazi kroz koordinantni početak tada je unutarčestična difuzija stupanj koji određuje brzinu sorpcionog procesa i (2) ukoliko prava linija ne prolazi kroz koordinantni početak, tada zajedno sa unutarčestičnom difuzijom i neki drugi stupanj određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa.

2.1.3. MODELI ADSORPCIONIH IZOTERMI

Kada se uspostavi sorpciona ravnoteža sistema rastvor sorbata – čvrst sorbent, na konstantnoj temperaturi sistema, sorpciona izoterma daje zavisnost između količine supstance sorbovane na sorbentu, q_e i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru, c_e :

$$q_e = f(c_e) \quad (36)$$

Za opisivanje sorpcionih procesa najčešće su korišćeni Langmuir-ov i Freundlich-ov model adsorpcione izoterme [10, 11, 12, 16, 18, 26 – 35]. Oba modela su veoma jednostavna i mogu interpretirati eksperimentalne rezultate u širokom opsegu

koncentracija sorbata. Njihove izoterme se mogu lako transformisati u linearan oblik i parametri se izračunavaju linearnom regresionom analizom. Pored ova dva, često korišćen model za opisivanje sorpcionih procesa je i Dubinin-Radushkevich-ev (D-R) model [18, 35 – 38].

Langmuir-ov model adsorpcione izoterme iz 1918. god. se odnosi na monomolekulsku adsorpciju gasova na čvrstim površinama, u kojoj se molekuli gasa adsorbuju na uniformna mesta na čvrstoj površini, pri čemu adsorbovani molekuli ne stupaju u interakciju [11, 12].

Pri izvođenju modifikovanog Langmuir-ovog modela adsorpcione izoterme za adsorpciju rastvorene supstance iz rastvora na čvrstom adsorbentu usvojena je pretpostavka da se na površini adsorbenta nalazi određen broj aktivnih mesta, koja su energetska identična i od kojih svako može da veže po jednu česticu adsorbata, tako da je adsorpcija nezavisna od stepena pokrivenosti i završava se formiranjem monosloja adsorbata. Prema modelu uzimaju se u obzir samo interakcije između adsorbenta i adsorbata i zanemaruju se lateralne interakcije između čestica adsorbata. Modifikovan Langmuir-ov model adsorpcione izoterme prikazan je izrazom [10]:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (37)$$

U izrazu 37, q_e (mg/g) je ravnotežna količina adsorbata adsorbovana na adsorbentu, c_e (mg/dm³) je ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, q_m (mg/g) je monoslojni adsorpcioni kapacitet adsorbenta i K_L (dm³/mg) je Langmuir-ova konstanta koja se odnosi na afinitet aktivnih mesta prema adsorbatu i predstavlja direktnu meru intenziteta adsorpcionog procesa [26].

Preuređivanjem izraza 37 može se dobiti linearan oblik Langmuir-ove izoterme, prikazan izrazom 38:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (38)$$

Ako je model primenljiv za opisivanje određenog sorpcionog sistema, grafik zavisnosti c_e/q_e od c_e , je prava linija iz čijeg se nagiba i odsečka na ordinati mogu odrediti maksimalni sorpcioni kapacitet, q_m i Langmuir-ova konstanta, K_L . Za slučaj male sor-

pcije, kada samo deo površine sorbenta pokrivaju čestice sorbata opaža se odstupanje od linearnosti. Kod monoslojne sorpcije grafik zavisnosti c_e/q_e od c_e odstupa od linearnosti ukoliko između sorbata i sorbenta postoje specifične interakcije.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_i} \quad (39)$$

gde je c_i (mg/dm^3) početna koncentracija adsorbata u rastvoru. Ravnotežni parametar R_L ukazuje na tip izoterme: ireverzibilna ako je $R_L = 0$, favorizovana ako je $0 < R_L < 1$, linearna za $R_L = 1$ ili nefavorizovana kada je $R_L > 1$ [18, 27, 31 – 34].

Sorpcija rastvorene supstance na čvrstom sorbentu, u slučaju kada površina sorbenta nije energetski homogena i energija sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom, može se opisati modelom Freundlich-ove adsorpcione izoterme, čiji nelinearan oblik je dat izrazom 40, a linearan oblik izrazom 41:

$$q_e = K_f c_e^{1/n} \quad (40)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (41)$$

gde q_e i c_e imaju isto značenje kao u Langmuir-ovoj jednačini, dok se Freundlich-ova empirijska konstanta K_f ($(\text{mg}/\text{g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$) i bezdimenzioni faktor heterogenosti n odnose na adsorpcioni kapacitet i intenzitet adsorpcionog procesa, redom. Crtanjem grafika zavisnosti $\ln q_e$ od $\ln c_e$, 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 sorpcioni kapacitet odnosno afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Bezdimenziona konstanta n ukazuje na energetsku heterogenost površine adsorbenta i predviđa oblik adsorpcione izoterme.

Vrednosti $1/n$ u intervalu $0 < (1/n) < 1$ su karakteristične za sisteme kod kojih je sorpcija smanjena pri nižim koncentracijama sorbata. Porastom koncentracije sorbata raste i slobodna energija za dalju sorpciju, ukazujući da na površini sorbenta postoje aktivna mesta različite energije. Aktivna mesta sa najvećom energijom prva vezuju če-

stice sorbata. Ukoliko je vrednost $1/n$ bliža nuli utoliko je energetska heterogenost površine veća. Sorpciona izoterma je konveksna.

Vrednosti $1/n > 1$ karakteristične su za sisteme kod kojih sorbovane čestice sorbata pospešuju dalju sorpciju. Porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije i porastom broja sorbovanih čestica povećava se jačina veze. Sorpciona izoterma je konkavna.

Pošto Freundlich-ov model za razliku od Langmuir-ovog modela ne predviđa postojanje zasićenja sorbenta, primenljiv je na sisteme kod kojih postoje lateralne interakcije između čestica sorbata i uspešno opisuje procese sorpcije sa više slojeva sorbata na površini čvrstih sorbenata.

Prema D-R modelu sorpcija se odvija u blizini površine sorbenta u prostoru koji je okarakterisan postojanjem serija ekvipotencijalnih površina, koje imaju isti sorpcioni potencijal. Nelinearan i linearan oblik D-R izoterme dati su redom izrazima 42 i 43:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (42)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (43)$$

gde q_e ima već dato značenje, q_m (mg/g) je kapacitet sorpcije teorijskog zasićenja sorbenta, β (mol^2/J^2) je konstanta koja je u korelaciji sa srednjom slobodnom energijom sorpcije po molu sorbata i ε (J/mol), Polanijev potencijal, jednak $RT \ln(1 + (1/c_e))$, gde je R (8,314 J/(mol K)) gasna konstanta i T (K) apsolutna temperatura.

Crtanjem grafika 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) sorpcije mola sorbata iz beskrajno razblaženog rastvora na površini čvrstog sorbenta primenom izraza:

$$E = \frac{1}{(-2\beta)^{1/2}} \quad (44)$$

Primenom D-R modela, na osnovu brojne vrednosti parametra E može se predvideti priroda sorpcionog procesa. Brojna vrednost E između 8 i 16 kJ/mol, ukazuje na

hemisorpciju, dok su vrednosti $E < 8$ kJ/mol karakteristične za fizičku sorpciju [18, 37, 38].

2.1.4. TERMODINAMIKA SORPCIJE

Određivanjem termodinamičkih parametara sorpcionih procesa moguće je predvideti prirodu i moguće mehanizme sorpcionog procesa.

Standardna Gibbs-ova energija (tzv. slobodna energija) sorpcionog procesa, ΔG^θ određuje se primenom izraza [18, 27 – 29, 32, 39]:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_C \quad (45)$$

gde R i T imaju već data značenja, a termodinamička konstanta ravnoteže K_C se može odrediti kao $\lim_{q_e \rightarrow 0} \frac{q_e}{c_e}$, crtanjem zavisnosti $\ln \frac{q_e}{c_e}$ od q_e i ekstrapolacijom za $q_e = 0$. Odsečak pravolinijske zavisnosti na ordinati daje vrednost K_C .

Negativan predznak standardne slobodne energije sorpcionog procesa, ΔG^θ ukazuje da je sorpcija spontan proces, dok su njene vrednosti za fizičku sorpciju od -20 do 0 kJ/mol i za hemisorpciju od -80 do -400 kJ/mol [18, 26, 27].

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 je mala aktivaciona energija (od 5 do 40 kJ/mol) karakteristična za fizičku sorpciju [18, 20]. 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 sa sa povišenjem temperature.

Negativna, odnosno pozitivna vrednost standardne entalpije sorpcije, ΔH^θ ukazuje da je sorpcija egzoterman, odnosno endoterman proces. Vrednosti entalpije fizičke sorpcije je od 20 do 80 kJ/mol [18, 26, 27]. Ovako mala promena entalpije sorpcije je nedovoljna da dovede do kidanja hemijskih veza, tako da čestica koja je fizički sorbovana zadržava svoj identitet, mada može biti deformisana kao rezultat vezivanja za aktivna mesta na površini sorbenta. Pošto se kod hemisorpcije čestice sorbata vezuju za sorbent kovalentnim hemijskim vezama, to su i vrednosti entalpije hemisor-

pcije od 100 do 400 kJ/mol u zavisnosti od prirode sorbenta, uporedive sa energijama kovalentnih veza koje su od 460 do 490 kJ/mol u nekim jedinjenjima [18, 26, 27].

Negativna vrednost standardne entropije sorpcionog procesa, ΔS^θ ukazuje na smanjenje neuređenosti na dodirnoj površini faza, usled gubitka translacionih stepena slobode sorbata na površini sorbenta. Izuzetno, pozitivne vrednosti standardne entropije su moguće ako sorbat disocira pri sorpciji ili ako zadržava visoku pokretljivost na površini [28, 29, 39].

3. SORPCIJA HROMA(VI) NA RAZLIČITIM SORBENTIMA

Brojni prirodni materijali u izvornom obliku ili nakon tretmana, sintetički materijali, otpaci ili sporedni proizvodi industrije i poljoprivrede testirani su i koriste se kao sorbenti zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora. Prednosti i nedostaci primene nekih sorbenata za prečišćavanje otpadnih voda date su u tabeli 4 [40].

Tabela 4. Prednosti i nedostaci komercijalnih aktivnih ugljeva, sintetičkih jonoizmenjivačkih smola i sorbenata na bazi polisaharida

Sorbent	Prednosti	Nedostaci
Aktivni ugalj	Veoma efikasan, porozan sorbent, velike specifične površine. Ima veliku brzinu sorpcije i veliki kapacitet sorpcije. Uklanja širok spektar zagađujućih supstanci pri čemu se dobija efluent visokog kvaliteta.	Skup; cena raste sa povećanjem kvaliteta. Učinak zavisi od vrste upotrebljavanog uglja. Za poboljšanje osobina sorbenta potrebno je koristiti raznovrsne skupe reagense. Neselektivan. Slabo sorbuje hidrofilne supstance. Visoki troškovi reaktivacije. Pri reaktivaciji javljaju se gubici uglja.
Jonoizmenjivačke smole	Efikasan sorbent širokog opsega strukturnih pora i fizičko-hemijskih karakteristika, velike specifične površine, veoma selektivan. Regeneracijom nema gubitaka sorbenta.	Skup. Dobijen iz sirovina na bazi nafte. Osetljiv prema česticama. Učinak zavisi od tipa upotrebljenih smola i od pH-vrednosti sredine. Zbog lošeg kontakta sa zagađujućom materijom u vodenom rastvoru, potrebne su modifikacije radi poboljšanja kvašenja vodom.
Materijali na bazi glukoze	Jeftin prirodni polimer, nije štetan u odnosu na životnu sredinu. Ima veliki afinitet prema metalima. Ima visoku efikasnost i selektivnost pri detoksifikaciji kako veoma razblaženih tako i koncentrovanih rastvora. Dobija se efluent visokog kvaliteta. Ako je potrebno izvesti regeneraciju – ona je jednostavna.	Neporozan sorbent. Sorpcioni kapacitet zavisi od porekla polisaharida i stepena N-acetilacije. Granule su promenljivih karakteristika. Učinak zavisi od pH-vrednosti sredine. Za poboljšanje osobina potrebna je hemijska modifikacija.

Materijali na bazi skroba	Prirodni biopolimer koji je zastupljen u mnogim zemljama i čiji resursi su obnovljivi. Praktičan i ekonomičan. Jednostavan za pripremu upotrebom relativno jeftinih reagenasa. Izvanredno velike sposobnosti bubrenja u vodi. Dobro uklanja širok opseg zagađujućih supstanci. Ima značajnu selektivnost pri različitim koncentracijama zagađujućih supstanci. Primenljiv je u raznovrsnim procesima. Ako je potrebno izvesti regeneraciju – ona je jednostavna.	Mala specifična površina. Poboljšanje sorpcionog kapaciteta zahteva hemijsku modifikaciju. Promenljive karakteristike granula. Korišćenje u sorpcionim kolonama ograničeno je karakteristikama čestica.
---------------------------	--	---

Metoda uklanjanja hroma(VI) primenom sorpcije je relativno nova i malo primenjivana, zato sorpcija primenom aktivnog uglja, organskih smola, vlakana, gelova, biomase, polimernih smola i biopolimernih materijala sve više privlači pažnju. Poslednjih godina se ispituje sorpcija hroma(VI) na jeftinim čvrstim sorbentima, kao što su biološki materijali, sporedni i otpadni industrijski i poljoprivredni proizvodi, glineni minerali i dr. koji su prema sorpcionim kapacitetima uporedivi sa aktivnim ugljevima, ali su dostupniji i jeftiniji u odnosu na njih.

3.1. SORPCIJA NA AKTIVNIM UGLJEVIMA

Početak primene aktivnog uglja doseže daleko u prošlost. Poznato je da su Hindusi u Indiji koristili ćumur za filtraciju pijaće vode, dok su Egipćani koristili karbonizovano drvo kao medicinski sorbent. Aktivni ugalj u prahu je prvo komercijalno proizveden u Evropi početkom 19. veka, upotrebom drveta kao sirovine. Primena aktivnog uglja za tretman vode pri kome je uklanjan ukus i miris kontaminirane vode [2] u Sjedinjenim Državama zabeležena je 1930.

Aktivni ugalj je sirovi oblik grafita sa neiskristalisanom ili amorfnom strukturom koja je veoma porozna. Veličine pora se nalaze u širokoj oblasti od vidljivih naprslina, pukotina do otvora molekularnih dimenzija [2]. Aktivni ugljevi koji su korišćeni u istraživanjima se mogu podeliti na: (1) komercijalno dostupne aktivne ugljeve i (2)

ugljeve koji su sintetizovani od sirovina koje se ne koriste komercijalno za proizvodnju aktivnih ugljeva.

Za proizvodnju aktivnih ugljeva najviše se koriste drvo (130000 tona godišnje), ugalj (100000 tona godišnje), lignit (50000 tona godišnje), kora kokosovog oraha (35000 tona godišnje) i treset (35000 tona godišnje). Međutim, kao sirovine za sintezu aktivnih ugljeva korišćeni su, takođe: drveni ugalj, lignin, koštani ugalj, strugotina, otpaci destilacionog postrojenja fabrike alkohola, čađ, pirinčane ljuske, koštunjavi deo breskve, ribe, otpadni talog veštačkog đubriva, koštice voća, otpaci gume, otpaci guma od točkova, otpaci kože, komunalni otpad, melasa, orahova kora, novinska hartija, koštice masline, kiseli naftni talog, otpaci mlevene pulpe, palmino drvo, naftni koks, klipovi kukuruza, seme suncokreta, juta, žitarice, lišće čaja, zrna kafe, krv, ljudska kosa, kosti, ljuska pamukovog semena, Fulerove zemlje, istrošene Fulerove zemlje i dr. [2, 41].

Sorpciona svojstva aktivnih ugljeva su određena specifičnom površinom, mikro-poroznom strukturom i visokim stepenom površinske reaktivnosti. Polazni materijal i metod aktivacije korišćen za dobijanje aktivnog uglja određuju vrste površinskih funkcionalnih grupa. Na osnovu proučavanja hemije površine uglja došlo se do zaključka da je ona određena uslovima aktivacije i primenjivanom temperaturom. Aktivacija takođe određuje strukturu pora. Makropore, mezopore i mikropore obrazuju veliku specifičnu površinu do 2000 m²/g [2].

Proizvodnja aktivnog uglja obuhvata karbonizaciju i aktivaciju.

Karbonizacija se sastoji od sporog zagrevanja u odsustvu vazduha do temperature pirolize, obično od 500 do 600 °C, pri čemu se uklanjanja najveći deo isparljivih materija.

Tokom aktivacionog procesa, prostor između kristalita se čisti uklanjanjem manje uređenog slabo vezanog ugljeničnog materijala. Kao posledica toga nastaju kanali kroz grafitnu oblast, tj. prostor između elementarnih kristalita, koji zajedno sa pukotinama unutar grafitnih ravni i paralelno sa grafitnim ravnima sačinjavaju poroznu strukturu, sa velikom unutrašnjom slobodnom površinom [2].

Dva tipa aktivacije, fizička i hemijska, polaznom materijalu koji ima relativno malu specifičnu površinu daju poroznu strukturu.

Fizička aktivacija obuhvata tretiranje ugljeva vodenom parom, ugljen-dioksidom ili kiseonikom na temperaturama od 800 do 1000 °C, pri čemu se usavršava poroznost i povećava slobodna površina [2].

Hemijska aktivacija se odvija uvođenjem neorganskih jedinjenja, kao što su hloridi metala, na primer cink-hlorid ili fosforna kiselina pre karbonizacije. Cink-hlorid je veoma široko korišćeno hemijsko sredstvo za dehidrataciju. Ugljevi sa dobro razvijenom mezo- i mikro-poroznom strukturom mogu biti dobijeni uvođenjem cink-hlorida. Aktivacija kalijum-hidroksidom uspešno uvećava slobodnu površinu i zapreminu pora aktivnog uglja [42]. Amonijum soli, borati, kalcijum-oksidi, jedinjenja Fe(II) i Fe(III), mangan(IV)-oksidi, soli nikla, hlorovodonična kiselina, azotna kiselina i sumporna kiselina takođe se koriste za aktivaciju. Ovi hemijski agensi ubrzavaju stvaranje poprečnih veza kojima se postiže struktura veće mehaničke čvrstoće i manja sklonost prema isparavanju i skupljanju tokom zagrevanja na visokim temperaturama.

Osnovna razlika između fizičke i hemijske aktivacije je broj faza potrebnih za aktivaciju i aktivaciona temperatura. Hemijska aktivacija se odigrava u jednoj fazi, dok fizička aktivacija podrazumeva dve faze, karbonizaciju i aktivaciju. Temperature fizičke aktivacije od 800 do 1000 °C su više u odnosu na temperature na kojima se vrši hemijska aktivacija: od 200 do 800 °C.

Prema Steenberg-ovoj klasifikaciji [2], postoji kisela i bazna aktivacija ugljeva:

(1) Ugljevi aktivirani na 200 do 400 °C, zvani L ugljevi, obično na površini imaju kisele okside i snižavaju pH-vrednost rastvora. Oni sorbuju baze i hidrofilni su. Tačka nultog naelektrisanja ove vrste ugljeva nalazi se na niskim pH-vrednostima. Uobičajene pH-vrednosti vode su iznad tačke nultog naelektrisanja. U oblasti pH iznad pH_{tn} površina je negativno naelektrisana i zato ima negativni elektrokinetički potencijal.

(2) Ugljevi aktivirani na 800 do 1000 °C, zvani H ugljevi, imaju bazne okside na površini i povišavaju pH-vrednost rastvora. Oni sorbuju kiseline. Tačka nultog naelektrisanja ove vrste ugljeva nalazi se na visokim pH-vrednostima. Uobičajene pH-vrednosti vode su ispod tačke nultog naelektrisanja. U oblasti pH ispod pH_{tn} površina je pozitivno naelektrisana i zato ima pozitivan elektrokinetički potencijal.

Međutim, hlađenjem H ugljeva u kontaktu sa vazduhom, elektrokinetički potencijal dobija negativnu vrednost zahvaljujući obrazovanju kiselih površinskih oksida.

Kisele grupe na aktivnim ugljevima sorbuju katjone metala [43]. L ugljevi su jače kiseline nego H ugljevi i mnogo efikasnije sorbuju katjone metala. Specifična površina ne mora biti primarni faktor za sorpciju na aktivnom uglju. Velika specifična površina ne znači bezuslovno veliki sorpcioni kapacitet [2] zahvaljujući sledećim uslovima:

(1) Jedino nakvašena površina sorbuje jone. Ukupna slobodna površina je retko celokupna okvašena. (2) Ponekad je materijal koji treba da bude sorbovan suviše veliki da bi ušao u male pore koje čine najveći deo pora slobodne površine. (3) Između slobodne površine i sorbovanih vrsta se ne stvaraju hemijske veze.

Sorpcija jona metala na uglju je mnogo složenija nego sorpcija organskih jedinjenja, jer naelektrisanje jona utiče na brzinu uklanjanja iz rastvora. Sorpcioni kapacitet zavisi od osobina aktivnog uglja, hemijskih osobina sorbata, temperature, pH-vrednosti sredine, jonske jačine, itd.

3.1.1. SORPCIJA Cr(VI) NA KOMERCIJALNO DOSTUPNIM AKTIVNIM UGLJEVIMA

Kao sorbenti hroma iz vodenih rastvora razmatrani su komercijalno dostupni aktivni ugljevi.

Značajan doprinos u ovom pravcu dali su Huang i Wu [2] proučavanjem uklanjanja Cr(VI) iz vodenog rastvora pomoću aktivnog uglja, filtrisorb 400 (Calgon). Pretpostavili su da se odvijaju dve glavne međupovršinske reakcije: sorpcija Cr(VI)-aniona i redukcija Cr(VI) do Cr(III). Cr(III) nastao redukcijom Cr(VI) se lošije sorbovao u odnosu na Cr(VI). Sorpcija Cr(VI) je bila maksimalna pri pH-vrednostima od 5,0 do 6,0. Dominantni oblici Cr(VI)-jona koji se vezuju na površini su HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Veličina čestica uglja i prisustvo cijanida nisu uticale na intenzitet uklanjanja hroma.

Sorpcija Cr(VI) iz vodenih rastvora pomoću laboratorijski dobijenih aktivnih ugljeva velike specifične površine je pokazala da oni imaju veće sorpcione kapacitete nego komercijalni ugljevi [44]. pH-vrednost od približno 3,0 je bila optimalna za Cr(VI) sorpciju. Značajan doprinos sorpciji Cr(VI) daju i mikropore i mezopore, ali je desorpcija lakša sa površine mezopora. Prema tome, regeneracija je bila lakša za ugljeve sa mezoporama.

Park i Jang [45] su proučavali redukciju Cr(VI) aktivnim ugljevima koji su tretirani hlorovodoničnom kiselinom i natrijum-hidroksidom (ACs). Sorpcija i redukcija Cr(VI) zavisi od mikroporoznosti i od vrste funkcionalnih grupa koje se nalaze na površini aktivnog uglja. Šestovalentni hrom se efikasnije sorbovao pomoću kiselinom tretiranih aktivnih ugljeva. Međutim, bazom tretirani aktivni ugljevi nisu bili efikasni sorbenti Cr(VI), verovatno zbog smanjenja specifične površine.

Aggarwal i saradnici [46] su ispitivali sorpciju Cr(VI) na vlaknima aktivnog uglja i na aktivnom uglju u opsegu koncentracija od 20 do 1000 mg/dm³. Ispitivane su površine aktivnog uglja koje su modifikovane oksidacijom azotnom kiselinom, amonijum-persulfatom, vodonik-peroksidom ili gasovitim kiseonikom na 350 °C i potom degazirane na različitim temperaturama. Oksidacijom površina aktivnog uglja postaje negativno naelektrisana. Sorpcija Cr(VI)-jona se smanjivala na oksidovanim ugljevima i rasla pri degazaciji ugljeva. Smanjenje sorpcije Cr(VI) na oksidovanim ugljevima se tumačilo postojanjem kiselih grupa na površini uglja. Povećanje sorpcije Cr(VI) na degaziranim ugljevima se tumačilo uklanjanjem kiselih grupa pri degazaciji ugljeva. Prema tome, kisele površinske grupe su smanjivale sorpciju Cr(VI).

Komercijalni aktivni ugalj je tretiran azotnom kiselinom do obrazovanja površinskih kiseoničnih kompleksa a potom su naknadnim zagrevanjem do približno 873 K u atmosferi azota ovi kompleksi delimično uklonjeni [47]. Analiza je vršena na tri uzorka koji su pokazivali povećanje sorpcije Cr(VI).

Uklanjanje Cr(VI) pomoću komercijalnog granulisanog aktivnog uglja pri šaržnom i kontinualnom načinu rada je ispitivano u radu [48]. Pokazano je da se uklanjanje Cr(VI) iz vode smanjuje sa porastom pH-vrednosti od 4,0 do 7,5. Uklanjanje rastvorenog kiseonika iz sistema poboljšava učinak, iako predtretman aktivnog uglja sredstvom za redukciju ne poboljšava uklanjanje Cr(VI). Iskorišćeni aktivni ugljevi su regenerisani kalijum-dihidrogenfosfatom, pri čemu je ekstrahovan sorbovani Cr(VI), nakon čega je ispiranjem sumpornom kiselinom uklonjen sorbovani Cr(III).

Ispitivanjem uklanjanja Cr(VI) iz vodenog rastvora pomoću aktivnih ugljeva dobijenih od kore kokosovog oraha, drveta i ugljene prašine [49], pokazano je da aktivni ugljevi dobijeni od kore kokosovog oraha i ugljene prašine imaju protonovane hidroksilne grupe na površini ugljeva H-tipa, dok površina aktivnog uglja dobijena od drveta, L-tip uglja, ima jonizovane hidroksilne grupe. Optimalna vrednost pH za sorpciju Cr(VI)

je bila 2,0 za aktivne ugljeve na bazi drveta, dok za aktivne ugljeve dobijene od kore kokosovog oraha i od ugljene prašine, optimalna vrednost pH je bila približno 3,0 do 4,0.

Babel i Kurniawan [50] su ispitivali uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora pomoću ćumura kore kokosovog oraha (CSC) i komercijalnog aktivnog uglja koji je dobio od kore kokosovog oraha (CAC). Površina CSC i CAC je modifikovana oksidacionim sredstvima (sumpornom kiselinom i azotnom kiselinom). Pokazano je da oksidovani sorbenti bolje uklanjaju hrom. Azotnom kiselinom oksidovani CSC i CAC imaju veće sorpcione kapacitete (CSC: 10,88 mg/g, CAC: 15,47 mg/g) nego sumpornom kiselinom oksidovani CSC i CAC (CSC: 4,05 mg/g, CAC: 8,94 mg/g). Pretpostavljeno je da se Cr(VI) iz vode uklanja redukcijom koja zahteva veliku količinu H⁺-jona, pa odlučujuću ulogu u uklanjanju Cr(VI) imaju H⁺-joni. Pošto je pH-vrednost sintetičkih otpadnih voda ispitivanih u ovom radu u opsegu od 5,0 do 6,0, Cr(III)-jon je najviše zastupljen u obliku [Cr(OH)]²⁺, koji je obrazovan hidrolizom Cr³⁺:

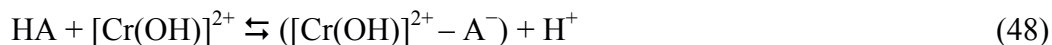


Razmatrana su dva mehanizma koja kontrolišu sorpciju Cr(III) na površini uglja. Prema prvom mehanizmu pretpostavljeno je da se hrom iz vode uklanja izmenom jona koja je prikazana izrazom:



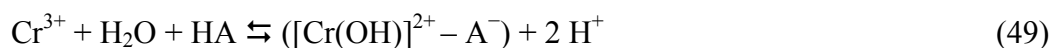
gde (-COOH) predstavlja CSC površinsku funkcionalnu grupu.

Drugi mehanizam koji kontroliše sorpciju Cr(III) podrazumeva građenje kompleksa na površini CSC uglja prema stupnjevima prikazanim izrazima 46 i 48:



gde A predstavlja sorpciono mesto na kiselj površini CSC.

Kombinovanjem izraza 46 i 48 dobija se zbirno izraz 49, koji prikazuje reakciju sorpcije Cr(III):



Mnogi komercijalno dostupni aktivni ugljevi su veoma skupi i samo neki od njih su selektivni u odnosu na hrom(VI). Zato je mnogo jeftinih aktivnih ugljeva dobijeno od

sporednih i otpadnih industrijskih i poljoprivrednih proizvoda i drugih jeftinih polaznih materijala primenom odgovarajućih aktivacionih sredstava i uslova aktivacije i na njima je potom ispitivana sorpcija hroma(VI) iz vodenih rastvora.

3.1.2. SORPCIJA Cr(VI) NA SINTETIZOVANIM AKTIVNIM UGLJEVIMA

Kao sorbenti hroma(VI) iz vodenih rastvora razmatrani su i ugljevi koji su sintetizovani od sirovina koje se ne koriste komercijalno za proizvodnju aktivnih ugljeva.

Jeftini aktivni ugljevi su dobijeni od vlakana kore kokosovog oraha i od kore kokosovog oraha [51, 52]: FAC – aktivni ugalj dobijen od vlakana kore kokosovog oraha, SAC – aktivni ugalj dobijen od kore kokosovog oraha, ATFAC – kiselinom tretiran aktivni ugalj dobijen od vlakana kore kokosovog oraha i ATSAC – kiselinom tretiran aktivni ugalj dobijen od kore kokosovog oraha. Ovi ugljevi su upotrebljeni za uklanjanje šestovalentnog hroma [51]. Takođe je testiran komercijalan aktivan ugalj, ACF dobijen od platna [52]. Optimalna pH-vrednost za sorpciju Cr(VI) je bila 2,0. Langmuir-ov model je bolje fitovao Cr(VI) sorpcione podatke nego Freundlich-ov model. Maksimalni sorpcioni kapaciteti sintetizovanih aktivnih ugljeva na 25 °C prikazani su sledećim nizom: ACF (96,30 mg/g) > FAC (21,75 mg/g) > ATSAC (11,51 mg/g) > ATFAC (9,87 mg/g) > SAC (9,54 mg/g) [51, 52].

Ispitivana je sorpcija Cr(VI) iz vodenih rastvora na aktivnim ugljevima, AC dobijenim od drveta [53]. Testirani su aktivni ugalj tretiran KOH i aktivni ugalj tretiran H₃PO₄ (Acticarbone CXV). Uklanjanje Cr(VI) je bilo maksimalno na pH-vrednosti 3,0 i raslo sa porastom temperature za oba sorbenta. KOH-tretiran aktivni ugalj je imao veći Cr(VI) sorpcioni kapacitet nego Acticarbone aktivni ugalj. Povećana sorpcija pri niskoj pH-vrednosti je posledica neutralizacije negativnog površinskog naelektrisanja viškom vodonikovih-jona. Negativno naelektrisana površina uglja je mogla biti posledica prisustva oksidovanih baznih funkcionalnih grupa, hemisorbovanih u porama površine. Ovo je olakšavalo difuziju hidrogenhromatnih-jona, HCrO₄⁻ i njihovu naknadnu sorpciju. HCrO₄⁻ je dominantan Cr(VI)-anjon u oblasti pH-vrednosti od 1,0 do 4,0. Ovaj jon se prioritarno sorbovao na površini uglja i pod kiselim uslovima, Cr(VI) se mogao redukovati do Cr(III).

Nekoliko aktivnih ugljeva je dobijeno od *Terminalia arjuna* oraha, hemijskom aktivacijom cink-hloridom, koji su potom testirani za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora [54]. Veoma značajan parametar hemijske aktivacije je odnos aktivaciono sredstvo prema polaznoj sirovini. Velika specifična površina ($1260 \text{ m}^2/\text{g}$) je postignuta kada je odnos aktivacionog sredstva prema polaznoj sirovini jednak 3, posle 1 h karbonizacije na $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Podaci su se dobro fitovali Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom. Maksimalna Cr(VI) sorpcija je dostignuta pri vrednosti pH 1,0.

Aktivni ugalj dobijen od kore lešnika, vrste *Corylus avellane* je korišćen za uklanjanje Cr(VI) iz vode [55]. Najbolja Cr(VI) sorpcija je postignuta u opsegu pH-vrednosti od 1,0 do 2,0. Maksimalan sorpcioni kapacitet izračunat primenom Langmuir-ovog modela je bio 170 mg/g za pH-vrednost 1,0. Pod kiselim uslovima Cr(VI) se redukovao u Cr(III). Takođe, Cornelian trešnja (CC), koštica kajsije (AS) i kora badema (ASC) su prevedene u aktivne ugljeve, koji su korišćeni za uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora [56]. Optimalna pH-vrednost vodenog rastvora za sorpciju Cr(VI) na ovim aktivnim ugljevima je bila 1,0.

Ugljevi na bazi strugotine kaučukovog drveta su opisani i korišćeni za sorpciju Cr(VI) [57, 58]. Karthikeyan i saradnici [57] su ispitivali sorpciju Cr(VI) na aktivnom uglju na bazi strugotine kaučukovog drveta, *Hevea brasiliensis*. Uklanjanje Cr(VI) je bilo maksimalno na vrednosti pH 2,0. Langmuir-ova, Freundlich-ova i Temkin-ova izoterma su korišćene za opisivanje sorpcionih ravnotežnih podataka. Maksimalna sorpcija u oblasti kisele sredine, tj. niskih pH-vrednosti, ukazivala je da je sa porastom koncentracije H^+ -jona na površini uglja raslo elektrostatičko privlačenje između površine uglja i hromatnih-jona. Bishnoi i saradnici [58] su zaključili da je povećano uklanjanje hroma pri niskim pH-vrednostima, približno 2,0, pomoću aktivnih ugljeva na bazi strugotine posledica redukcije šestovalentnog u trovalentni hrom.

Casurina equisetifolia lišće je karbonizovano i onda aktivirano sumpornom kiselinom (1:1), fosfatima (10%) ili cink-hloridom (25%) [59]. Različite temperature su primenjivane da bi se dobili ovi aktivni ugljevi, koji se onda korišćeni za uklanjanje Cr(VI). Podaci su fitovani Freundlich-ovim modelom. 65 – 80% sorbovanog hroma se desorbovalo pomoću alkalija koje su korišćene kao desorpciona sredstva. Reciklaža uglja se postizala bez promena sorpcione efikasnosti. Aktivni ugljevi na bazi ljuske pirinča su dobijeni upotrebom kalijum-hidroksida i natrijum-hidroksida kao aktivacionih

sredstava [60]. Ugalj koji je dobijen upotrebom KOH (RHCK) je imao veću specifičnu površinu ($3000 \text{ m}^2/\text{g}$) u odnosu na ugalj dobijen korišćenjem NaOH ($2500 \text{ m}^2/\text{g}$).

Različiti aktivni ugljevi u prahu i u obliku granula, dobijeni od kože, maslinovih koštica, bademove kore primenom različitih aktivacionih procesa [61], korišćeni su za uklanjanje Cr(VI). Sorpcija Cr(VI) je rasla sa porastom pH-vrednosti i porastom početne koncentracije Cr(VI). Za vrednosti $\text{pH} < 1,0$, dominantni mehanizam uklanjanja Cr(VI) je redukcija do Cr(III). Step en sorpcije i redukcije je zavisio od strukture pora i postupka korišćenog za pripremu aktivnih ugljeva. Fizička aktivacija je davala bolje karakteristike aktivnih ugljeva.

Ispitivano je [62] i uklanjanje Cr(VI) pomoću aktivnih ugljeva dobijenih pirolizom/aktivacijom otpadaka guma (TAC), pirolizom strugotine (SPC) i komercijalno dostupnog aktivnog uglja (F400). Piroliza je izvođena zagrevanjem brzinom $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ u toku 2 h do dostizanja temperature pirolize ($900 \text{ }^\circ\text{C}$). Nakon pirolize, proizvod je aktiviran pomoću CO_2 na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 h. Strugotina je pirolizovana na $650 \text{ }^\circ\text{C}$ pod istim uslovima koji su korišćeni za gume. Maksimalna sorpcija je postignuta pri pH-vrednosti 2,0 za sve ugljeve, jer je Cr(VI) sorbovan kao HCrO_4^- koji je dominantna Cr(VI) vrsta između vrednosti pH 1,0 i 4,0. Sorpcioni podaci su fitovani primenom Langmuir-ovog modela.

Cr(VI) je uklanjan iz vodene sredine primenom aktivnog uglja na bazi kravljeg izmeta [63]. Kravlji izmet je karbonizovan i aktiviran tretiranjem koncentrovanom sumpornom kiselinom i zagre van tokom 24 h na $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Na niskim pH-vrednostima, manjim od 3,5, ovaj ugalj je uklanjao približno 90% hroma iz sintetičkih vodenih rastvora koncentracije 5 ppm.

Aktivni ugalj dobijen od grafitne elektode, korišćene za elektrolučno varenje u inertnoj atmosferi je upotrebljen za uklanjanje Cr(VI) i Cr(III) [64]. Ovaj ugalj je selektivno uklanjao anjone šestoalentnog hroma iz rastvora.

Aktivni ugalj dobijen od lignina je korišćen za uklanjanje Cr(VI) [65]. Maseni odnos aktivaciono sredstvo/polazna sirovina i temperatura aktivacije određuju strukturu pora aktivnog uglja. Maseni odnos H_3PO_4 /lignin je bio u intervalu od 1 do 3, dok je aktivaciona temperatura bila između $350 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Odnos H_3PO_4 /lignin približno 2 i temperatura aktivacije oko $425 \text{ }^\circ\text{C}$ su dali doprinos mezoporoznosti i predstavljali najbolje uslove za dobijanje aktivnog uglja kojim se uklanja hrom(VI).

Iako su za tretiranje otpadne vode korišćeni aktivni ugljevi sintetizovani od jeftinih sirovina, ovaj tretman je bio skup jer su bile potrebne velike količine aktivnog uglja, a uz to je potrebno rešavati i probleme koji se javljaju pri regeneraciji sorbenta. Zbog toga su se brojna istraživanja bavila ispitivanjem sorpcije hroma na drugim jeftinim sorbentima.

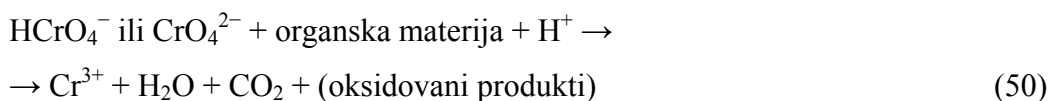
3.2. SORPCIJA NA POLJOPRIVREDNIM I INDUSTRIJSKIM SPOREDNIM PROIZVODIMA I OTPACIMA

Kao sorbenti za uklanjanje šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora korišćeni su poljoprivredni i industrijski sporedni proizvodi i otpaci. Najčešće korišćeni su strugotina drveta, slama, kora kokosovog oraha, bademova kora, kora oraha, pšenične mekinje, pulpa šećerne repe, vuna, plesan, pepeo, šljaka visoke peći, uljni škrljci, otpadni mulj, otpadne gume, otpaci u preradi šećerne trske, otpaci industrije čaja i maslina i dr.

Tamarindus indica seme (TS), drobljena kora kokosovog oraha (CS), bademova kora (AS), lomljena orahova kora (GS) i orahova kora (WS) su korišćeni za uklanjanje Cr(VI) [66]. Sorpcioni kapacitet za šestovalentni hrom se menjao prema sledećem nizu: TS > WS > AS > GS > CS. Sorpcija Cr(VI) pomoću TS je opadala sa porastom vrednosti pH i neznatno je opadala pri većim jonskim jačinama. Desorpcija Cr(VI) sa TS zasićenog šestovalentnim hromom je vršena rastvorom NaOH, dok destilovana voda i rastvor HCl nisu bili efikasni kao desorpciona sredstva. Pretpostavljeno je da se uklanjanje Cr(VI) na TS odvijalo hemisorpcijom, ali nije vršena analiza da li se šestovalentni hrom uklanja sorpcijom Cr(VI) u obliku hromatnih-anjona ili se vrši i redukcija do Cr(III) na niskim pH-vrednostima.

Kora eukaliptusa (EB) je testirana za uklanjanje hroma iz industrijskog efluenta [67]. Maksimalna Cr(VI) sorpcija je iznosila 45 mg/g sorbenta pri koncentraciji 250 mg Cr(VI)/dm³ efluenta na pH-vrednosti 2,0.

Za uklanjanje Cr(VI) korišćen je sorbent dobijen od pulpe šećerne repe koja je modifikovana gvožđe(III)-hidroksidom [68]. Pulpa šećerne repe je saponifikovana, impregnirana gvožđe(III)-hloridom, hidrolizovana i zagrevana. Nakon sorpcije, Cr(VI)-joni su redukovani do Cr(III) pomoću materijala na bazi pulpe šećerne repe. Predloženi mehanizam redukcije Cr(VI)-jona je prikazan jednačinom:



Formaldehidom i sumpornom kiselinom tretirana je strugotina Indian Rosewood, koja nastaje kao otpadak industrije drvene građe, pa je potom primenjivana za sorpciju Cr(VI) iz vodenog rastvora [69]. Maksimalna sorpcija Cr(VI) je postignuta kada je početna pH-vrednost rastvora iznosila 3,0.

Poliakrilamidom modifikovana strugotina kaučukovog drveta, Hevea Brazilianis, je korišćena za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora [70]. Dobijena je empirijska veza na osnovu koje je bilo moguće predvideti procenat uklonjenog Cr(VI) iz vodenog rastvora pri različitim vremenima kontakta sorbent/rastvor sorbata, kada su poznate masa sorbenta i početna koncentracija sorbata. Konkurentski joni su imali mali uticaj na sorpciju Cr(VI). Podaci su fitovani Freundlich-ovim modelom. Ovaj sorbent je uspešno regenerisan primenom 0,2 M rastvora NaOH i 0,5 M rastvora NaCl. Promenljiva sorpcija Cr(VI) je tumačena različitim afinitetima sorbenta prema različitim Cr(VI) vrstama koje su prisutne u kiselim rastvorima ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Za pH-vrednosti preko 8,0 jedina stabilna Cr(VI) vrsta je CrO_4^{2-} . Sa opadanjem pH-vrednosti od 6,0 do 3,0, ravnoteža se pomerala prema dihromatima u skladu sa ravnotežom: $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, datoj jednačinom 22.

Pri nižim pH-vrednostima (pH < 2,5), obrazovale su se $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ i $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ vrste. Izveden je zaključak da je sniženje pH-vrednosti rastvora imalo za posledicu obrazovanje više polimerizovanih oksidnih vrsta Cr(VI). Maksimalan sorpcioni kapacitet je dobio pri pH-vrednosti 3,0 kada su dominantne jonske vrste HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ovo se dovodilo u vezu sa mnogo lakšom zamenom jona HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iz rastvora i Cl^- jona iz perifernih $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ grupa prisutnih u kovalentno vezanom polimeru na površini modifikovane strugotine u odnosu na zamenu jona $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ i $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ sa Cl^- jonima sa površine sorbenta. Sorpcioni kapaciteti su opadali sa porastom temperature.

Za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora ispitivana je i strugotina mango drveta, Mangifera indica, tretirana fosfatima i netretirana [71]. Postignuto je skoro 100% uklanjanje Cr(VI) iz rastvora pri pH-vrednostima nižim od 2,0 i za početne koncentracije Cr(VI) od 8 do 50 mg/dm³, kako putem šaržnog postupka tako i kontinualnim postupkom sa kolonom. Nakon sorpcije Cr(VI) na strugotini modifikovanoj fosfatima,

postignuto je 87% obnavljanje sorbenta primenom 0,01 M rastvora natrijum-hidroksida, kao desorpcionog sredstva.

Sorpcija na poliakrilamidima-modifikovanoj površini jezgra kokosovog oraha je ispitivana za uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora [72]. Funkcionalna $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ grupa se nalazi na kraju poliakrilamidnog lanca vezanog za površinu jezgra kokosovog oraha. Modifikovani sorbent ima povećanu termičku stabilnost i veliku pokretljivost vezanih polimernih lanaca. Maksimalna Cr(VI) sorpcija (99,4%) odnosno maksimalan sorpcioni kapacitet od 12,43 mg/g postignut je pri početnoj koncentraciji Cr(VI) 25,0 mg/dm³ na 30 °C, pH-vrednosti 3,0 i pri koncentraciji sorbenta 2,0 g/dm³. Kinetika Cr(VI) sorpcije je opisana kinetičkim modelom pseudo-drugog reda.

Daneshvar i saradnici [73] su prikazali redukciju Cr(VI) do Cr(III) nakon koje sledi sorpcija Cr(III). Kao sorbent je korišćena sojina kaša. Veoma uspešna redukcija Cr(VI) u Cr(III) se odvijala pri pH < 1,0.

Vuna, maslinova grudva, strugotina, iglice bora, bademova kora, lišće kaktusa i ćumur su primenjvani za uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora [74]. Ispitivan je uticaj pH-vrednosti rastvora, vremena kontakta sorbenta i sorbata, koncentracije Cr(VI), prirode i koncentracije sorbenta na selektivnost i osetljivost procesa sorpcije. Na uklanjanje Cr(VI) iz rastvora na svim sorbentima značajno je uticala početna pH-vrednost. Maksimalno uklanjanje Cr(VI) je postignuto pri početnoj pH-vrednosti približno 2,0. Dominantan oblik Cr(VI) pri ovoj pH-vrednosti je HCrO_4^- . Cr(VI) je sorbovan na svim sorbentima kao HCrO_4^- . Povećanje pH-vrednosti rastvora dovodi do smanjenja koncentracije HCrO_4^- i porasta koncentracija drugih oblika Cr(VI): CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Nakon uravnotežavanja sorbenata sa rastvorom Cr(VI) zapaženo je povećanje pH rastvora u odnosu na početnu pH-vrednost. Povećanje pH-vrednosti rastvora sa povećanjem vremena kontakta sorbenta i rastvora Cr(VI) se objašnjavalo hidrolizom sorbenata u vodi, što je imalo za posledicu stvaranje pozitivno naelektrisanih mesta na površini sorbenata na kojima su se izdvajali HCrO_4^- -joni prema jednačini 51:



Međutim porast pH-vrednosti je bio vrlo mali zbog niskih početnih pH-vrednosti rastvora. U sorpcionim eksperimentima sa Cr(III)-rastvorima na istim sorbentima pod sličnim eksperimentalnim uslovima nije bilo izdvajanja Cr(III) ni na jednom sorbenatu.

Pretpostavljeno je da se Cr(III) nije sorbovalo na $\text{pH} \leq 3,0$ zbog elektrostatičkog odbijanja pozitivnih Cr(III)-jona i pozitivno naelektrisanih aktivnih centara na površini sorbenata.

Sharma i Forster [75] su koristili prah buđi kao biosorbent u koloni za tretman otpadnih voda kontaminiranih Cr(VI). Rezultate su uporedili sa aktivnim ugljem u koloni. Obe kolone su radile pri vrednosti $\text{pH} 2,5$ i protoku $74 \text{ cm}^3/\text{min}$. Sorpcioni kapacitet praha buđi u odnosu na Cr(VI) je iznosio samo 26 mg/g u poređenju sa 76 mg/g za aktivni ugalj. Prah buđi je prouzrokovao malu redukciju Cr(VI) ili se redukcija uopšte nije odvijala i dobijao se efluent sa veoma niskom koncentracijom Cr(III). S druge strane, tokom adsorpcije na aktivnom uglju došlo je do značajne redukcije do Cr(III).

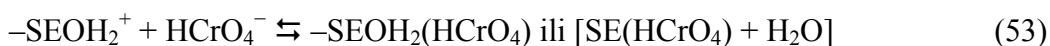
Dupont i Guillon [76] su kao sorbent upotrebljavali lignoceluloznu podlogu dobijenu industrijskim tretmanom pšeničnih mekinja. Vazduhom sušene, grubo sprasene pšenične mekinje (30 g) su tretirane 2 M rastvorom H_2SO_4 (maseni odnos suve materije mekinja i rastvora sumporne kiseline je iznosio $1:1$, mešanjem na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 30 min) do uklanjanja skroba, proteina i šećera. Potom je sledio alkalni tretman primenom $0,5 \text{ M}$ rastvora NaOH (odnos mekinja i rastvora natrijum-hidroksida je iznosio $5:1$, mešanjem na sobnoj temperaturi tokom 24 h) da bi se kasnijom filtracijom uklonila ligninova jedinjenja male molekulske mase. Čvrst ostatak je mešan sa $0,04 \text{ M}$ rastvorom HNO_3 do postizanja protonovanja svih kiselih mesta i potom je vršeno pranje dejonizovanom vodom do postizanja konstantne, približno neutralne pH -vrednosti. Sorpcija Cr(VI) na ovom sorbentu je potrošila veliki broj protona zbog redukcije Cr(VI) u Cr(III). Istovremeno je vršena oksidacija lignina do obrazovanja hidrosilne i karboksilne funkcionalne grupe. Maksimalan sorpcioni kapacitet sorbenta u odnosu na Cr(VI) je iznosio približno 35 mg/g u kiseloj sredini.

Bayat [77] je proučavao uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora koristeći kao sorbente dve vrste pepela: Afsin–Elbistan i Seyitomer. Maksimalna Cr(VI) sorpcija je ostvarena na pH -vrednosti $4,0$ za Afsin-Elbistan pepeo (pri čemu je efikasnost uklanjanja Cr(VI) iznosila $25,46\%$), odnosno na pH -vrednosti $3,0$ za Seitomer pepeo (kada je efikasnost uklanjanja Cr(VI) iznosila $30,91\%$). Značajan uticaj na uklanjanje Cr(VI) imao je sadržaj kreča (u obliku kristalnog CaO) u pepelu. Veća sorpcija Cr(VI) na pepelu je bila pri niskim pH -vrednostima, zbog neutralizacije negativne površine sorbenta

viškom protona, što je omogućilo difuziju dihromat-jona i njihovu sorpciju na površini sorbenta. Nije bilo nagoveštaja da se vršila redukcija Cr(VI) u Cr(III).

Banarjee i saradnici [78] su ispitali Cr(VI) sorpciju na netretiranom i tretiranom pepelu. Pepee je modifikovan 0,1 M rastvorom $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ili 0,1 M rastvorom FeCl_3 . Intenzitet sorpcije Cr(VI) na uzorcima pepela raste u nizu: netretirani pepee < aluminijumom tretirani pepee < gvoždem tretirani pepee. Najzastupljenije površinske funkcionalne grupe koje su učestvovalе u reakcijama građenja površinskih kompleksa su hidroksilne grupe. Površinske hidroksilne grupe su amfoterne i izuzetno reaktivne. Sorpcija Cr(VI) na površinskim hidratiziranim metalnim oksidima se dovodila u vezu sa građenjem kompleksa i reakcijama razmene liganda.

Sorpcija je prikazana sledećim jednačinama:



gde je $-\text{SEOH}$ mesto površinske hidroksilne grupe i SE je Si, Al ili Fe.

Selvaraj i saradnici su istraživali uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora koristeći kao sorbent mulj destilerije [79]. Langmuir-ov sorpcioni kapacitet je iznosio 5,7 mg/g. U kiselim uslovima, protonovana površina sorbenta (tačka nultog naelektrisanja sorbenta, pH_{tn} je 5,9) privlačila je anjonske Cr(VI) vrste. Sa porastom pH-vrednosti sredine iznad tačke nultog naelektrisanja sorbenta, elektrostatičko privlačenje između Cr(VI) vrsta i površine sorbenta je smanjeno, uz odgovarajuće smanjenje sorpcije. Efikasnost sorbenta je takođe testirana tretiranjem realnih efluenata procesa hromiranja.

Tokom proizvodnje aluminijuma pri baznoj ekstrakciji rude boksita nastaje otpadni, crveni mulj. Ovaj otpadni materijal je ispitan kao alternativni sorbent za hrom [80]. Prisustvo jona drugih metala je uticalo na uklanjanje Cr(VI). Izotermni ravnotežni podaci su se dobro fitovali primenom Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela. Ispitivano je i uklanjanje Cr(VI) u koloni, kontinualnim postupkom. Postignuto je i uklanjanje Cr(VI) i regeneracija korišćenog sorbenta u koloni. Maksimalan kapacitet sorpcije Cr(VI) na crvenom mulju iznosio je 22,67 mg/g.

Fathima i saradnici [81] su koristili ostatke životinjske kože nastale tokom procesa prerade kože kao sorbent za uklanjanje hroma iz vodenih rastvora. Ovaj sorbent je imao visok sadržaj proteina. Kao sorbenti za uklanjanje Cr(VI) korišćene su netretirana

i gvoždem tretirana koža. Tretman gvoždem je značajno povećavao Cr(VI) sorpciju. Kapacitet sorpcije gvoždem tretirane kože je iznosio 51 mg Cr(VI)/g sorbenta, što je značajno više u odnosu na 9 mg Cr(VI)/g sorbenta za netretiranu kožu. Primenom rendgen fotoelektronske spektroskopije (XPS) je potvrđeno da je gvožđe ugrađeno u matrice proteina. Promene u XPS spektrima uzoraka su ukazivale da se dihromat vezivao za gvožđe na aktivnim sorpcionim mestima i da je gvoždem tretirana koža uklanjala Cr(VI), bez naknadne redukcije Cr(VI) do Cr(III).

3.3. SORPCIJA NA ORGANSKIM SMOLAMA, VLAKNIMA I GELOVIMA

Za uklanjanje hroma iz vodenog rastvora su ispitivani komercijalno dostupne organske smole i organske smole sintetizovane od sirovina koje se ne koriste komercijalno za njihovu proizvodnju, sintetička vlakna, vlakna aktivnog uglja i gelovi.

Wartelle i Marshall [82] su prevodili mahune soje, otpatke koji nastaju u preradi šećerne trske i osušen kukuruz do funkcionalnih anjonsko izmenjivačkih smola korišćenjem dimetildihidroksietilen uree (DMDHEU) i hlorid-hlorida. Sorpcija hromatnog-jona je ukazivala da su obe modifikacije bile potrebne da bi se postigla velika efikasnost. Sorpcioni kapaciteti poboljšanih polu-proizvoda su iznosili 1,97, 1,61 i 1,12 mmol/g za šećernu trsku, sušeni kukuruz i mahune soje, redom.

Gode i Pehlivan [83] su ispitivali sorpciju Cr(VI) na makroporoznim smolama koje sadrže tercijarne amino grupe (Lewatit MP 62 i Lewatit M 610). Sorpcija Cr(VI) na sorbentima je rasla sa smanjenjem pH-vrednosti rastvora, i imala je blag pad sa povećanjem temperature. Maksimalni sorpcioni kapaciteti: 0,40 mmol Cr(VI)/g za Lewatit MP 62 i 0,41 mmol Cr(VI)/g za Lewatit M 610, postignuti su na pH-vrednosti 5,0. Cr(VI) je sorbovan u obliku hromatnih-jona.

Hrom je sorbovan i na sintetičkim vlaknima poliakrilonitrila modifikovanih aminima (APANFs) [84]. Značajne količine Cr(III) i Cr(VI) vrsta su sorbirane na APANFs. Sorpcioni proces zavisi od pH-vrednosti rastvora. Sorpcija Cr(III) je rasla dok se sorpcija Cr(VI) smanjivala sa porastom pH-vrednosti rastvora. Pretpostavljeno je da se Cr(III) sorbuje formiranjem površinskih kompleksa između atoma azota na površini APANFs i Cr(III) vrsta. Cr(VI) se na APANFs sorbovao formiranjem vodoničnih veza pri visokim pH-vrednostima rastvora, odnosno elektrostatičkim privlačenjem i formiranjem površin-

skih kompleksa na niskim pH-vrednostima rastvora. Površina sorbenta APANFs zasićena Cr(VI) je regenerisana u baznom rastvoru, bez gubitaka sorpcione efikasnosti, dok je regeneracija APANFs zasićena Cr(III) u kiselom rastvoru bila manje efikasna.

Sorpcijom Cr(VI) i Cr(III) na persimmon tannin (PT) gelu [85] efikasno je uklonjen Cr(VI) ali je manja količina Cr(III) uklonjena iz vodenog rastvora. Cr(VI) sorpcija je imala maksimalnu vrednost na pH-vrednosti 3,0. Šestovalentni hrom je sorbovan ili procesom esterifikacije između katehola i HCrO_4^- ili vezivanjem anjona katehola i katjona CrO_2^{2+} .

Nakano i saradnici [86] su ispitivali sorpciju Cr(VI) na kondenzovanom tanin gelu dobijenom od prirodnih polimera koji sadrže mnoge polihidroksifenil grupe. Mehanizam Cr(VI) sorpcije se odvijao kroz četiri stupnja: (1) esterifikacija hromata sa tanin molekulima, (2) redukcija Cr(VI) do Cr(III), (3) obrazovanje karboksilnih grupa oksidacijom tanina i (4) jonska izmena između redukcijom nastalog Cr^{3+} -jona i karboksilnih ili hidroksilnih grupa. Velika potrošnja protona tokom redukcije Cr(VI), dovela je do neutralizacije kiselog Cr(VI)-rastvora, izabrane odgovarajuće početne pH-vrednosti. Karboksilne grupe nastale oksidacijom tanina tokom redukcije Cr(VI) do Cr(III) doprinele su povećanju broja mesta za izmenu redukcijom nastalih Cr^{3+} -jona. Maksimalno uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora, za početnu pH-vrednost rastvora 2,0 iznosilo je 287 mg/g suvog tanin gela, kada je sadržaj vode u gelu bio 0,77%.

3.4. SORPCIJA NA BIOSORBENTIMA

Biosorpcija je sposobnost živih sistema da uklanjaju tragove teških metala iz vodenih rastvora. Izumrla biomasa takođe može sorbovati jone teških metala. Nakon ulaska u ćelijsku strukturu jon teškog metala se sorbuje na vezivna mesta biomolekula. Ovo upijanje je nezavisno od biološkog metabolizma i poznato je kao „biosorpcija“ ili „pasivno upijanje“. Ulaz metala u ćeliju podrazumeva i aktivni metabolizam kada jon metala prolazi kroz ćelijsku membranu u ćeliju. Ovo se naziva „aktivno upijanje“. Kombinacija aktivnog i pasivnog upijanja zove se „bioakumulacija“. Na izumrlim ćelijama odvija se samo pasivan unos metala, dok je kod živih ćelija zastupljen i aktivan i pasivan režim unošenja teških metala.

Biosorpcija hroma iz vodenih rastvora pasivnim vezivanjem za izumrlu biomasu bila je predmet ispitivanja u većem broju radova. Razmatrani su sorpcioni mehanizmi i

poređeni sorpcioni kapaciteti različitih biosorbenta (alge, gljive, bakterije, biljke, drvo, trava, kompost i treset) u odnosu na hrom.

Alge su veliki i raznovrstan skup organizama koji sadrže hlorofil i vrše fotosintezu. Klasifikuju se prema prirodi hlorofila, hemiji ćelijskog zida i bičevima. Sve vrste algi sadrže hlorofil. Međutim, prisustvo fitopigmenata osim hlorofila je karakteristika svake posebne grupe algi.

Gupta i saradnici [87] su proučavali Cr(VI) biosorpciju na biomasi filamentoznih *Spirogyra* vrsta algi. Na osnovu adsorpcione izoterme maksimalno uklanjanje Cr(VI) iznosilo je približno 1,47 g metala/kg suve biomase pri pH-vrednosti 2,0.

Arıca i Bairamoğlu [88] su pratili Cr(VI) biosorpciju na netretiranim, termički i kiselinski tretiranim *Chlamydomonas reinhardtii*. Maksimalna Cr(VI) sorpcija je dobijena pri pH-vrednosti rastvora 2,0. Biosorpcioni kapaciteti prirodnih, termički i kiselinski tretiranih algi su iznosili 18,2, 25,6 i 21,2 mg Cr(VI)/g suvog biosorbenta, redom. Svi biosorbenti su mogli biti regenerisani primenom 0,1 M rastvora NaOH. Pri ponovnoj upotrebi regenerisani biosorbenti su imali do 96% od prvobitnih sorpcionih kapaciteta. Ćelijski zid algi je imao visok sadržaj polisaharida, proteina i drugih komponentata. Ovi bio-makromolekuli sadrže amino, karboksilne, tiol i fosfatne funkcionalne grupe. Pri vrednostima pH 1,0 – 2,0, protonovanjem amino grupa ćelijskog zida povećavao se sorpcioni kapacitet biosorbenata prema Cr(VI)-jonima. Povećano vezivanje Cr(VI)-aniona pri niskim pH-vrednosti tumačilo se elektrostatičkim privlačenjem aniona Cr(VI) i pozitivno naelektrisanih protonovanih amino grupa.

Aravindhan i saradnici [89] su koristili mrke alge *Sargassum wightii* za uklanjanje hroma iz sintetički dobijenih rastvora hroma za štavljenje. Hemijskom modifikacijom algi primenom sumporne kiseline, magnezijum-hlorida i kalcijum-hlorida postignuto je bolje uklanjanje hroma iz rastvora. Sorpcioni rezultati su fitovani primenom Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela. Optimalna pH-vrednost za uklanjanje hroma je bila u intervalu 3,5 – 3,8. Maksimalan sorpcioni kapacitet *Sargassum* vrste je iznosio 35 mg hroma/g alge.

Park i saradnici [90] su ispitivali uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora na protonovanim mrkim algama, *Ecklonia* sp. Kada su otpadne vode koje sadrže Cr(VI) doveđene u kontakt sa ovom biomasom, Cr(VI) je u potpunosti redukovano do Cr(III). Redukovano Cr(III) je ostajao u rastvoru ili je bio delimično vezano za biomasu. Efika-

snost uklanjanja Cr(VI) je iznosila 100% u opsegu pH-vrednosti od 1,0 – 5,0. Pri ovom procesu potrošeno je 1,15 mol protona/mol uklonjenog Cr(VI). Brzina uklanjanja Cr(VI) se povećavala sa smanjenjem pH-vrednosti. Optimalna pH-vrednost pri kojoj je postignuto uklanjanje ukupnog hroma (Cr(VI) i Cr(III)) je rasla sa povećanjem vremena kontakta da bi na kraju postigla vrednost oko 4,0. Cr(VI) redukciju je pratila oksidacija organskih jedinjenja u biomasi. Sorpcioni kapacitet *Ecklonia* sp. je iznosio 4,49 mmol Cr(VI)/g biomase.

Gljive i kvasci akumuliraju značajne količine nehranljivih metala (kadmijum, živu, olovo, hrom, itd.). Seki i saradnici [91] su koristili nemetilski i metilski kvasac (MeYE) za sorpciju Cr(VI)- i As(V)-aniona iz vodenih rastvora. Cr(VI)- i As(V)-anioni su imali beznačajno malu sorpciju na biomasi nemetilskog kvasca pri vrednosti pH približno 7,0, ali je količina sorbovanih metala rasla sa porastom stepena metilacije. Količina sorbovanog Cr(VI) na MeYE je bila približno konstantna pri pH-vrednosti u intervalu od 4,0 – 6,0 i smanjivala se pri rastu pH iznad 6,0.

Kako žive, tako i izumrle ćelije gljiva imaju sposobnost da upijaju toksične metale iz vodenih rastvora. Pošto se gljive koriste u različitim industrijskim procesima fermentacije, ovi procesi mogu da posluže kao ekonomski povoljni izvori biomase za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora.

Prakasham i saradnici [92] su ispitivali Cr(VI) biosorpciju na izumrloj fluidiziranoj i imobilisanoj *Rhizopus arrhizus* biomasi, pri pH-vrednosti 2,0. Sorpcioni kapaciteti na fluidiziranoj i imobilisanoj biomasi su iznosili 11 i 8,63 mg/g, redom.

Deng i Ting [93] su modifikovali *Penicillium chrysogenum* gljivičnu biomasu vezivanjem polietilenimina (PEI) na površinu biomase. Na ovaj način površina adsorbenta je postala pozitivno naelektrisana usled protonovanja površinskih amino funkcionalnih grupa pri niskim pH-vrednostima sredine. Prisustvo PEI na površini biomase je potvrđeno FT-IR i XPS analizama. Zbog velike gustine amino grupa u PEI lancima površina sorbenta je imala pozitivan elektrokinetički potencijal na pH-vrednostima ispod 10,4. Maksimalan sorpcioni kapacitet sorbenta prema Cr(VI)-anionima za vrednosti pH u intervalu 4,3 – 5,5 je iznosio 5,37 mmol/g. XPS analiza je potvrdila prisustvo Cr(III) vrsta na površini biomase za pH-vrednosti u intervalu 2,5 – 10,5, što je ukazivalo da se Cr(VI)-anioni redukuju do Cr(III) tokom sorpcionih procesa. Pretpostavljeno je da se sorpcija odvijala mehanizmima elektrostatičke interakcije, građenja kompleksa i taloženja.

Primenom netretirane i prethodno tretirane gljivične *Neurospora crassa* biomase, Tunali i saradnici [94] su proučavali uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora. Biosorbent su prethodno tretirali termički, natrijum-hidroksidom i sirćetnom kiselinom. Na ovaj način povećao se sorpcioni kapacitet tretiranih u poređenju sa netretiranim biosorbentom. Predtretman sirćetnom kiselinom je dao najbolje rezultate, tj. izazvao je najveće povećanje sorpcionog kapaciteta. Površinsku bioakumulaciju Cr(VI) vrsta su potvrdile FT-IR, SEM i EDAX analize. Nakon desorpcije primenom 10 mM rastvora NaOH biosorbenti su uspešno regenerisani (do 95% od početnog sorpcionog kapaciteta) i mogli su se ponovo primenjivati u pet uzastopnih biosorpcija – desorpcija ciklusa.

Park i saradnici [95] su predložili novi mehanizam za uklanjanje Cr(VI) na izumrloj *A. niger* gljivičnoj biomasi. Dva mehanizma su uključena u proces uklanjanja Cr(VI) iz vodenih rastvora. Prvi mehanizam podrazumevao je redukciju Cr(VI) do Cr(III) u kontaktu sa biomasom koja se pri tom oksidovala. Drugi mehanizam se sastojao od tri koraka: (1) vezivanja Cr(VI)-anjonskih vrsta za pozitivno naelektrisane protonovane amino grupe prisutne u komponentama (hitinu i hitozanu) zidova gljivičnih ćelija; (2) redukcija Cr(VI) do Cr(III) od strane susednih funkcionalnih grupa koje su imale manji redukcionni potencijal nego Cr(VI), (3) oslobađanje redukovanog Cr(III) u vodeni rastvor usled elektrostatičkog odbijanja između pozitivno naelektrisanih grupa i Cr(III)-jona. Pošto u svakom mehanizmu dolazi do potrošnje protona, pH-vrednost rastvora se povećavala tokom procesa. Dakle, snabdevenost protonima određivala je brzinu i efikasnost uklanjanja Cr(VI).

Park i saradnici [96] su takođe proučavali biosorpciju hroma na hemijski tretiranoj *Ecklonia sp.* biomasi mrkih algi. Ova biomasa je bila tretirana kiselinama, bazama, formaldehidom, mravljom kiselinom i drugim hemikalijama. Tretman kiselinama doprineo je da biosorbentu poraste afinitet prema Cr(VI) vrstama i kao rezultat je dao bolje uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora, dok je tretman organskim rastvaračima poboljšao efikasnost uklanjanja ukupnog hroma. FT-IR spektroskopijom je potvrđeno da su amino i karboksilne grupe bile uključene u sorpcioni proces Cr(VI). Metilacija amino grupe značajno je umanjila, dok je aminacija karboksilne grupe značajno povećala sorpciju Cr(VI). Dakle, amino grupa poboljšava uklanjanje Cr(VI). Međutim, esterifikacija karboksilnih grupa i karboksilacija amino grupa usporava uklanjanje Cr(VI). Esterifikacija karboksilne grupe izaziva veći pad brzine sorpcionog procesa nego karboksilacija amino

grupa, što je ukazivalo da karboksilne grupe takođe doprinose uklanjanju Cr(VI), ali slabije u odnosu na amino grupe. Pretpostavljeno je, da se Cr(VI) uklanja iz vodenog rastvora direktnim i indirektnim redukcionim mehanizmima [95]. Amino i karboksilne grupe su učestvovala u indirektnoj redukciji, povećavajući brzinu uklanjanja Cr(VI).

Primeni bakterija za biosorpciju hroma se poklanja velika pažnja zbog sveprisutnosti bakterija, njihove sposobnosti da rastu pod kontrolisanim uslovima i male veličine, usled koje biosorbent ima veliku specifičnu površinu, dok se sorpcioni proces odvija velikom brzinom. Loukidou i saradnici [97, 98] su ispitivali uklanjanje Cr(VI) iz vodenog rastvora pomoću čestica biomase bakterije *Aeromonas caviae*. *Aeromonas caviae*, gram negativna bakterija, izolovana je iz bunara u blizini Soluna. Protonovanjem funkcionalnih grupa (npr. karboksilnih i amino grupa) površina biomase je dobila ukupno pozitivno naelektrisanje na pH = 2,5, što je omogućilo sorpciju negativno naelektrisanih Cr(VI)-jona. Pri optimalnoj pH-vrednosti 2,5 dobijen je maksimalan sorpcioni kapacitet od 284,4 mg/g bakterijske biomase.

Cr(VI) biosorpciju na biomasi šišarki *Pinus sylvestris* istraživali su Uzun i saradnici [99]. Biosorpcija Cr(VI) je rasla kada se pH-vrednosti rastvora smanjivala od 7,0 do 1,0. Autori su pretpostavili da se Cr(VI) sorpcija odvijala mehanizmom vezivanja hromatnih-anjona, a ne kao redukcija Cr(VI) do Cr(III) vrsta.

Gardea-Torresdey i saradnici [100] su proučavali Cr(VI) biosorpciju i moguću redukciju sorbovanih Cr(VI) do Cr(III) vrsta na biomasi *Agave lechuguilla*. Termodinamički parametri (ΔG^θ , ΔH^θ i ΔS^θ) sorpcije, određeni za temperaturni interval 283 – 313 K, ukazivali su da je jedan deo Cr(VI) vezanog za površinske funkcionalne grupe na sorbentu potom redukovan do Cr(III). Parametri Dubinin–Radushkevick-ovog (D-R) modela su ukazivali da se sorpcija Cr(VI) vrsta na biomasi uglavnom odvijala kroz vezivanje Cr(VI) vrsta za površinske funkcionalne grupe.

3.5. SORPCIJA NA NANOČESTIČNIM MATERIJALIMA

Nanočestični materijali su izgrađeni od čestica čija je jedna dimenzija veličine između 100 i 1 nm. Veoma veliki odnos površine prema zapremini, strukturne i zapreminske karakteristike pružaju im mogućnost različite primene. Tokom poslednjih decenija, mnogi nano sorbenti [101 – 103] su proučavani za uklanjanje hroma iz vodenih rastvora.

Hu i saradnici [101] su razvili kombinovani metod sorpcije na nanočesticama i magnetnog razdvajanja za uklanjanje i obnavljanje Cr(VI) iz otpadnih voda. Maghemite nanočestice su pripremane sol – gel metodom [103]. Adsorpciona ravnoteža je bila dosegnuta u toku 15 min i nije zavisila od početne koncentracije hroma. Maksimalna sorpcija je postignuta pri pH-vrednosti 2,5. Sorpcioni podaci su fitovani primenom Freundlich-ove izoterme. Konkurencija uobičajeno koegzistirajućih jona Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- i Cl^- pored Cr(VI)-aniona u vodenom rastvoru je bila neznatna, što je ukazivalo na selektivnost primenjenog sorbenta prema Cr(VI). Maghemite nanočestice su korišćene za šest uzastopnih sorpcija – desorpcija ciklusa. Analiziran je sadržaj hroma u rastvoru i na površini čestice da bi se videlo da li se javlja redoks reakcija tokom sorpcije. Rastvoreni šestovalentni hrom je određivan primenom difenilkarbazidne metode. Potom se koncentracija prisutnog Cr(III) određivala kao razlika koncentracije ukupnog hroma i Cr(VI). Posebno, uzorak vodenog rastvora je ubrizgavan u kolonu ispunjenu anjonskim izmenjivačem visokog kapaciteta gde je Cr(VI) kao CrO_4^{2-} izdvajan a potom ispran odgovarajućim eluentom, rastvorom alkalnih sulfata. Koncentracija Cr(VI) je uvek bila jednaka koncentraciji ukupnog hroma, što je ukazivalo da se oksidaciono stanje hroma(VI) ne menja nakon sorpcije. Ovaj zaključak je bio protivrečan drugom mehanizmu prema kome se Cr(VI) nakon sorpcije redukuje u Cr(III). Nakon Cr(VI) sorpcije na maghemite česticama pri različitim pH-vrednostima, karakterizacija hromom zasićenih čestica je vršena primenom analiza: XRD, XPS i Raman-ove spektroskopije. Analize su potvrdile da se na površini čestica nalazi hrom u šestovalentnom obliku i da, prema tome, do hemijske redoks reakcije Cr(VI) u Cr(III) ne dolazi.

Za uklanjanje Cr(VI) iz sintetičkih otpadnih voda ispitivana je efikasnost modifikovane površine MnFe_2O_4 nanočestica [102]. Modifikovane MnFe_2O_4 nanočestice prečnika 10 nm su dobijene primenom metode koprecipitacije koja je praćena površinskom redoks reakcijom. Vreme uravnotežavanja Cr(VI) vodenog rastvora i modifikovanih MnFe_2O_4 nanočestica je bilo 5 min. Sorpcioni podaci su dobro fitovani Langmuir-ovim modelom. Maksimalna sorpcija, dobijena pri pH-vrednosti rastvora 2,0, iznosila je 31,5 mg Cr(VI)/g modifikovanog MnFe_2O_4 . Pretpostavljeno je da je sorpcioni mehanizam Cr(VI) na modifikovanim MnFe_2O_4 nanočesticama kombinacija elektrostatičkih interakcija i jonske izmene. Ovo je bilo određeno primenom XRD i XPS analiza.

3.6. SORPCIJA NA OKSIDIMA

Boksit je mineral široko korišćen za dobijanje aluminijuma primenom Bayer-ovog procesa. Erdem i saradnici [104] su ispitivali termički tretiran boksit kao sorbent za Cr(VI) iz vodenih rastvora. Maksimalna sorpcija je postignuta na pH-vrednosti 2,0 pri čemu je uklonjeno 64,9% početne količine Cr(VI) iz rastvora. Za pH-vrednost 2,0 površina sorbenta bila je u velikoj meri protonovana, što je favorizovalo sorpciju Cr(VI) u obliku HCrO_4^- .

Tel i saradnici [105] su ispitivali titan(IV)-oksid kristalohidrat za uklanjanje Cr(III) i Cr(VI) pri šaržnom vođenju sorpcionog procesa. Pri pH-vrednosti 2,0 sorbovano je više od 99% Cr(VI), dok je sorbovano manje od 1% Cr(III). Rezultati Cr(VI) sorpcije na kristalohidratu TiO_2 pri pH-vrednosti 2,0 su fitovani pomoću Langmuir-ove izoterme. Maksimalan sorpcioni kapacitet Cr(VI) iznosio je 5 mg/g.

Ispitivana je, takođe, sorpcija Cr(VI) na TiO_2 u prisustvu huminske kiseline [106]. Sorpcioni kapacitet je smanjen, pa se došlo do zaključka da se na površini titan(IV)-oksida javlja konkurentna sorpcija između huminske kiseline i Cr(VI) vrsta za ista sorpciona mesta.

Za uklanjanje jonskih vrsta hroma iz vodenih rastvora sorpcijom primenjivali su se takođe oksidi kao što su silicijum-dioksid i aluminijum-oksid kod kojih su se jonske vrste sorbovale na spoljašnjoj površini čvrstog materijala [107].

3.7. SORPCIJA NA HIDROTALCITIMA

Hidrotalciti (anjonske gline, dvoslojni hidroksidi ili prema engleskom nazivu *layer double hydroxides*, LDHs) se mogu predstaviti hemijskom formulom $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y \text{H}_2\text{O}]^{x-}$ ili skraćeno kao $\text{M}-\text{M}'-\text{A}^{n-}$, gde su katjoni M najčešće Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Zn, a katjoni M' – Al, V, Cr, Fe, Ga, pri čemu je $0,15 \leq x \leq 0,33$. Ovi materijali su izgrađeni od pozitivno naelektrisanih, brucitu sličnih oktaedarskih slojeva i negativno naelektrisanih međuslojnih oblasti, koje sadrže anjone i molekule vode. Pozitivno naelektrisani slojevi sadrže najmanje dva različita katjona metala, oktaedarski koordinirana pomoću hidroksilnih grupa. Pozitivna naelektrisanja LDHs su uravnotežena međuslojnim anjonima, $\text{A}^{n-} = \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$ i SO_4^{2-} , koji su podložni izmeni pa anjonske gline imaju veliki kapacitet izmene anjona. Veliki među-

slojni prostor i veliki kapacitet izmene anjona daju anjonskim glinama karakteristike dobrih izmenjivača jona i sorbenata. Zbog toga su proučavani [108 – 115] kao mogući sorbenti za uklanjanje oksianjona hroma iz vodenih rastvora.

Das i saradnici [108] su proučavali dvoslojne hidrokside (LDHs) koji su imali promenjive količine Al^{3+} , Zr^{4+} i Zn^{2+} ili Mg^{2+} . Kalcinisan i nekalcinisan LDHs su ispitivani za uklanjanje $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i SeO_3^{2-} iz vodenih rastvora. Mešoviti oksidi, $\text{M}^{\text{II}}\text{AlZr}(\text{O})$, dobijeni kalcinacijom na $450\text{ }^\circ\text{C}$, imali su veće sorpcione kapacitete prema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i SeO_3^{2-} nego nekalcinisan uzorci. Pod istim uslovima, sorpcija $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ili SeO_3^{2-} putem jonske izmene u nekalcinisanim LDHs je bila sporija nego u kalcinisanim LDHs, gde je do sorpcije dolazilo nakon dehidratacije. Sorpcioni kapaciteti kalcinisanih LDHs su bili od 16 do 24 mg Cr(VI)/g i od 23 do 29 mg Se(IV)/g. Zamenom Zr^{4+} u LDHs bilo kojim, M^{2+} ili Al^{3+} -jonima, povećavan je kapacitet uklanjanja oksianjona približno 20%.

Ispitivana je Cr(VI) sorpcija pomoću kalcinisanih i nekalcinisanih Mg–Al, Ni–Al i Zn–Cr dvoslojnih hidroksida iz vodenih rastvora [109]. Sorpcija $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pomoću nekalcinisanog LDHs je bila sporija i manje količine su bile uklonjene nego pomoću kalcinisanog LDHs. Cr(VI)-anjoni su se sorbovali na nekalcinisanom LDHs jonskom izmenom dok su kalcinisan LDHs uklanjali Cr(VI) nakon dehidratacije. Kalcinisan Mg–Al LDHs koji sadrži više Al^{3+} je imao veći sorpcioni kapacitet za Cr(VI)-jone. pH-vrednost $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -rastvora nije uticala na sorpciju u slučaju kalcinisanog LDHs. Sorpcija je bila veća kada je korišćen Mg–Al LDHs nego kada su korišćeni Ni–Al i Zn–Cr LDHs. Na regeneraciju sorbenta i oslobađanje sorbata ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) u vodeni rastvor značajno je uticala priroda anjona (CO_3^{2-} ili Cl^-) u vodenom rastvoru, kojima je vršena regeneracija. CO_3^{2-} -joni su bolje menjali odnosno oslobađali $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -jone vršeći regeneraciju sorbenta. Količina i brzina oslobađanja $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ primenom CO_3^{2-} -jona je bila značajno veća nego primenom Cl^- -jona.

Uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora pomoću kalcinisanog hidrotalcita, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ postignut je sorpcioni kapacitet 120 mg Cr/g [110]. Ispitivan je uticaj brzine mešanja, pH-vrednosti rastvora, početne koncentracije hroma, koncentracije sorbenta i temperature na kinetiku sorpcije. Cr(VI)-joni su se bolje sorbovali na hidrotalcitu pri većoj brzini mešanja, nižoj pH-vrednosti rastvora, višoj početnoj koncentraciji hroma i nižoj koncentraciji sorbenta. Obrada kinetičkih sorpcionih podataka je

vršena primenom tri kinetička modela: pseudo-prvog reda, drugog reda i Elovich-ove jednačine. Kinetički model pseudo-prvog reda je najbolje opisivao kinetiku sorpcije. Ravnotežni sorpcioni podaci su bili u dobroj korelaciji sa Freundlich-ovom izotermom. Izračunata energija aktivacije procesa je bila približno 40 kJ/mol.

Carriazo i saradnici su proučavali mehanizam sorpcije hromata na hloridnim-LDHs i oksidima dobijenim kalcinacijom karbonatnih-LDHs, $M-M'-A^{n-}$, gde je $M = \text{Mg}$ ili Zn i $M' = \text{Al}$ i $A^{n-} = \text{Cl}^-$, CO_3^{2-} . Razmatrali su uticaj različitih faktora, kao što su: (1) sastav sloja prvobitnog LDH, (2) početna koncentracija sorbata, (3) način mešanja (mehaničko ili ultrazvučno) sistema u kome se odvija sorpcija, pri $\text{pH} = 9,0$ [111]. Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže i količina sorbovanog hromata na Mg-Al-CO_3^{2-} kalcinisanog na 450°C , $\text{MgAl}/450$ je rasla sa porastom početne koncentracije hromata, međutim ovakvo ponašanje se ispoljavalo i pri proćavanju drugih sorbenata, bez obzira na njihov sastav. Vreme uspostavljanja sorpcione ravnoteže kod svih kalciniranih anjonskih glina, u slučaju mehaničkog mešanja, iznosilo je 24 h, bez obzira na početnu koncentraciju hromata u rastvoru (od $7,7 \cdot 10^{-4}$ do $1,5 \cdot 10^{-4}$ M). Kada se u sistemu primenjivalo ultrazvučno mešanje, ravnoteža se uspostavljala nakon 5 minuta, a sorbovane količine hromata su bile iste kao i u slučaju mehaničkog mešanja. Ovi rezultati su ukazivali da je primenom ultrazvučnog mešanja za uspostavljanje sorpcione ravnoteže dovoljno samo 5 min, čime se znaćajno skraćuje vreme sorpcije.

Kod hloridnih nekalciniranih anjonskih glina, $M-M'-\text{Cl}^-$, sa $M = \text{Mg}$ ili Zn i $M' = \text{Al}$, za visoke početne koncentracije hromata vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže je bilo čak 7 dana, moguće zbog toga što se u nekalciniranim sistemima sorpcija uglavnom odvijala mehanizmom izmene hloridnih-jona hromatnim-jonima, koja je veoma spora kada je mešanje u sistemu mehaničko. Međutim, kada je sistem sa hloridnim-LDHs podvrgnut ultrazvućnom mešanju, sorbovana kolićina hromata, nakon petominutnog mešanja, imala je stalnu vrednost, a kolićine sorbovanog hromata za različite početne koncentracije bile su slične kolićinama koje su dobijene za iste uzorke koji su mehanićki mešani 7 dana.

Izoterme sorpcije hromata na kalciniranim sorbentima $\text{MgAl}/450$ i $\text{ZnAl}/450$ odgovarale su L-tipu, što je ukazivalo da su se hromati prioritetno sorbovali, ali je sorpcija opadala sa porastom koncentracije sorbata, zbog toga što je opadala površinska koncentracija sorpcionih mesta. Na osnovu toga je zaključeno da se sorpcija odvijala na

određenim centrima površine sorbenta. Kalcinirani uzorak ZnAl/450 u odnosu na MgAl/450 je imao manju vrednost specifične površine, pa zbog toga je imao i manji sorpcioni kapacitet. Međutim, sorpcioni kapacitet MgAl/450 je bio četiri puta veći u odnosu na sorpcioni kapacitet ZnAl/450, dok je specifična površina MgAl/450 bila dva puta veća u odnosu na specifičnu površinu ZnAl/450. Manji sorpcioni kapacitet ZnAl/450 u odnosu na MgAl/450, pored manje specifične površine ZnAl/450 mogao je takođe biti posledica samo delimičnog obnavljanja slojevite strukture i obrazovanja kristala ZnO, nakon kalcinacije, dok se kod kalciniranih MgAl/450 uzoraka slojevita struktura potpuno obnavljala.

Pri sorpciji hromata na Mg–Al–Cl⁻ i Zn–Al–Cl⁻ zabeleženi su takođe L-tipovi izoterma. Sorbovane količine hromata na posmatranim anjonskim glinama su bile manje u odnosu na teorijske vrednosti kapaciteta izmene anjona, AEC, ovih sorbenata. Sorpcioni kapaciteti Mg–Al–Cl⁻ i Zn–Al–Cl⁻ su bili 1,43 mmol g⁻¹ (69% AEC) i 1,23 mmol g⁻¹ (65% AEC), redom, dok su kapaciteti kalciniranih sorbenata bili još manji.

Niske vrednosti količine sorbovanih hromata su se dovodile u vezu sa konkurentskom sorpcijom karbonatnih-anjona, koji nastaju rastvaranjem ambijentalnog CO₂, i hidroksilnih-anjona prisutnih u sistemu na pH = 9,0. Međutim, kod hloridnih-LDHs sorpcija se ipak nije odvijala isključivo na spoljnoj površini sorbenta mehanizmom elektrostatičkog privlačenja pozitivno naelektrisanih centara površine i oksianjona hromata, jer bi u tom slučaju hloridni-LDHs, zbog male specifične površine, imao mnogo manji sorpcioni kapacitet u odnosu na onaj koji je određen [111, 112]. Sorpcija se verovatno odvijala prema mehanizmu u kome se pored hromatnih-anjona u međuslojeve adsorbenta ugrađuju i karbonatni i hidroksilni-anjoni, ali tako da se u jednom međusloju nalazi ista vrsta anjona [111].

Kod kalciniranih sorbenata, s obzirom da je sorpcioni kapacitet rastao s porastom specifične površine uzoraka, pretpostavljalo se da se sorpcija hromata uglavnom odvijala na površini sorbenta mehanizmom elektrostatičkog privlačenja.

Uklanjanje hromata primenom kalcinisanog i nekalcinisanog Mg–Al–CO₃²⁻ su analizirali i Álvarez-Ayuso sa saradnicima. Sorpcioni kapacitet hroma bio je u oblasti od 0,3 mmol g⁻¹ do 2,26 mmol g⁻¹, zavisno od međuslojnog anjona, molarnog odnosa Mg/Al i temperature kalcinacije [113].

Preporuka autora bila je da se sorpcija hromata na LDHs sorbentima vrši u sistemima čija je pH-vrednost niža od 9,0, jer pod tim uslovom, zbog smanjene konkurentne sorpcije karbonatnih i hidroksilnih-anjona, sorpcija se vrši kako mehanizmom elektrostatičkog privlačenja na površini sorbenta, tako i mehanizmom izmene jona [111].

Tzou i saradnici su analizirali sorpciju hromata na $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+\text{Cl}^- \cdot y\text{H}_2\text{O}$, jednom od jedinjenja u LDHs grupi. Hidroksidni slojevi $\text{Li}-\text{Al}-\text{Cl}^-$ sadrže gusto pakovane OH^- -jone u kojima Al^{3+} zauzimaju 2/3 oktaedrijskih praznina, dok pozitivno naelektrisanje slojeva proizilazi od jona Li^+ smeštenih u prazne oktaedrske šupljine. Gustina površinskog naelektrisanja $\text{Li}-\text{Al}-\text{Cl}^-$ (približno $+4 \text{ nm}^{-2}$) može se porediti sa gustinom površinskog naelektrisanja $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{A}^{n-}$, pa je očekivano da su im i sorpcioni kapaciteti u odnosu na anjone zagađujućih supstanci takođe poredivi [114].

Tzou i saradnici su ispitivali brzinu sorpcije hromata iz vodenih rastvora na $\text{Li}-\text{Al}-\text{Cl}^-$ pri $\text{pH} = 4,0$ u zavisnosti od temperature. Sorpcija hromata na $\text{Li}-\text{Al}-\text{Cl}^-$ je bio brz proces koji je mogao biti završen tokom 5 do 30 min na bilo kojoj temperaturi od 10 do 90 °C. Pozitivno naelektrisani hidroksidni slojevi u strukturi $\text{Li}-\text{Al}-\text{Cl}^-$ su prvobitno bili uravnoteženi međuslojnim Cl^- -anjonima, koji su tokom sorpcije zamenjeni hromatima. Pošto su, na $\text{pH} = 4,0$, hromati pretežno prisutni u obliku HCrO_4^- , joni Cl^- su menjani jonima HCrO_4^- u odnosu jedan prema jedan. Održavanje pH-vrednosti sistema na $\text{pH} = 4,0$ sprečavalo je rastvaranje CO_2 i umetanje karbonatnih-anjona u međuslojeve LDHs. Koncentracija oslobođenog Cl^- u rastvoru dostizala je maksimalnu vrednost tokom prvih 10 min, međutim količina sorbovanih hromata nije odgovarala količini oslobođenih Cl^- i ova neslaganja su bila veća pri višim temperaturama.

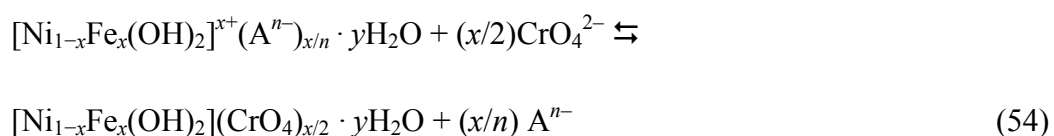
Tokom sorpcije, pored porasta koncentracije Cl^- -jona, uočen je i porast koncentracije Li^+ -jona u rastvoru. Naime, oslobađanjem Li^+ iz LDHs strukture opadalo je pozitivno naelektrisanje u hidroksidnim slojevima i zbog toga su se oslobađali sorbovani hromati, kao i preostali hloridni-joni iz međuslojeva strukture. Sa porastom temperature, rasla je brzina oslobađanja Li^+ i postajala uporediva sa brzinom sorpcije hromata. Drugim rečima, oslobađanje Li^+ sprečava izmenu anjona, odnosno uklanjanje hromata iz vode. Količina oslobođenog Li^+ rasla je sa vremenom i sa porastom temperature. Skoro celokupna količina Li^+ iz strukture je oslobođena u rastvor na 90 °C, samo nakon 15 min. Prema tome, čak i ako je oslobađanje strukturnog Li^+ nepogodno,

Li–Al–Cl⁻ može još uvek biti efikasan sorbent za hromate na nižim temperaturama, gde je inhibirano oslobađanje Li.

Porast temperature rezultirao je smanjenjem sorpcionog kapaciteta. Nakon što je sorpcija hromata dostigla maksimalnu vrednost (3,81 mmol g⁻¹ na 10 °C, 3,60 mmol g⁻¹ na 25 °C, 3,23 mmol g⁻¹ na 60 °C, 2,92 mmol g⁻¹ na 90 °C) deo sorbovanih hromata je potom desorbovan i brzina desorpcije je takođe zavisila od temperature (na 10 °C 8,7% sorbovanog hromata je desorbovano nakon 24 h, na 25 °C oko 13% sorbovanog hroma je otpušteno nakon 24 h, na 60 °C oko 56% sorbovanog hroma je desorbovano nakon 12 h, na 90 °C čak do 86% sorbovanog hromata je otpušteno u vodeni rastvor nakon 6 h).

Li–Al–Cl⁻ je sintetizovan reakcijom Al(OH)₃ sa koncentrovanim rastvorom LiCl i može postati termodinamički nestabilan u razblaženom rastvoru, odnosno, oslobađanje Li⁺ može se javljati kada su LDH čestice u kontaktu sa vodenim rastvorima koji sadrže nisku koncentraciju Li⁺. Nakon sorpcije hromata, oslobađanje hromata iz korišćenog sorbenta i regeneracija sorbenta se postizalo oslobađanjem Li⁺ iz strukture. Ovaj proces jednostavno se postizao korišćenjem tople vode za tretiranje korišćenog sorbenta i nikakve dodatne hemikalije nisu bile potrebne.

Prema Prasanna i saradnicima, anjonske gline sa katjonima prelaznih metala (Ni²⁺ i Fe³⁺) u pozitivnim slojevima imale su manji proizvod rastvorljivosti u poređenju sa anjonskim glinama sa katjonima Mg²⁺ i Ca²⁺ [115]. Za uklanjanje hromata u obliku hromatnog anjona CrO₄²⁻ birane su gline sa Cl⁻ i NO₃⁻-anjoni, opšte formule [Ni_{1-x}Fe_x(OH)₂](Aⁿ⁻)_{x/n} · yH₂O. Pretpostavili su da se izmena anjona odvija prema jednačini:



Kapacitet sorpcije hromata, prema ovim autorima [115] zavisio je od: (1) pozitivnog naelektrisanja hidroksidnog sloja, *x*; (2) sklonosti ka otpuštanju „odlazećeg“ jona, Aⁿ⁻; i (3) termodinamičke stabilnosti anjonske gline kod koje je došlo do zamene „odlazećeg“ jona, Aⁿ⁻ hromatnim anjonom CrO₄²⁻.

(1) Prirodni oblici anjonskih glina imaju vrednosti *x* = 0,25 i *x* = 0,33. Poređenjem sorpcionih kapaciteta hromatnih jona, CrO₄²⁻ na nitratnim anjonskim glinama, Ni–Fe–NO₃⁻ sa različitim vrednostima pozitivnog naelektrisanja hidroksidnog slo-

ja, x , nađeno je da gline kod kojih je $x = 0,25$ ($1,80 \text{ mmol g}^{-1}$) imaju za 46% veći kapacitet u odnosu na gline sa $x = 0,33$ ($1,20 \text{ mmol g}^{-1}$). Manji kapacitet sorpcije hromata na Ni-Fe-NO_3^- sa $x = 0,33$ objašnjen je povećanjem elektrostatičkog privlačenja između anjona, NO_3^- i pozitivno naelektrisanih slojeva hidroksida. Maksimalan sorpcioni kapacitet CrO_4^{2-} na Ni-Fe-Cl^- je iznosio $1,595 \text{ mmol g}^{-1}$, za $x = 0,25$.

(2) Proučavanjem uticaja vrste „odlazećeg“ jona A^{n-} došli su do zaključka da je sklonost ka otpuštanju određena naelektrisanjem anjona pre nego veličinom anjona. Jedan od razloga zašto se hromati ne sorbuju na Ni-Fe-CO_3^{2-} je veliko naelektrisanje odlazećeg anjona CO_3^{2-} , koji zahvaljujući jakim elektrostatičkim privlačnim silama u odnosu na matičnu strukturu, ima malu tendenciju napuštanja strukture, odnosno izmene drugim anjonom.

(3) Anjonske gline imaju prizmatična međuslojna mesta, čija simetrija ne odgovara simetriji hromatnog anjona. Ovo je imalo za posledicu termodinamičku nestabilnost anjonskih glina kod kojih su između slojeva umetnuti hromati. Njihova nestabilnost je dokazana kada su dispergovane u rastvor Na_2CO_3 , pri čemu je došlo do potpune ekstrakcije hromata i umetanja karbonatnih anjona.

Autori su pretpostavili da se sorpcija hromata na $[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ odvijala zahvaljujući: (1) vezivanju CrO_4^{2-} na površini čestice gline i (2) umetanju CrO_4^{2-} u oblast između slojeva uz izmenu prvobitno prisutnih anjona u glini.

Male vrednosti sorpcionih kapaciteta hromata ($0,93$ i $0,63 \text{ mmol g}^{-1}$) na srodnim jedinjenjima ($\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ i $\text{FeO}(\text{OH})$), koja sadrže elektroneutralne slojeve, su ukazivale na mali doprinos površine u procesu sorpcije. Veće vrednosti sorpcionih kapaciteta dobijene kod anjonskih glina su prema tome prouzrokovane umetanjem hromata u međuslojnu oblast. Za ispitivanje uticaja specifične površine sorbenta na sorpciju hromata, anjonske gline su hidrotermalno tretirane (Ni-Fe-Cl^- ($x = 0,25$), $\text{HT} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, odnosno, Ni-Fe-NO_3^- ($x = 0,25$), $\text{HT} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$). Hidrotermalnim tretmanom potpomognut je rast kristala, pri čemu je dolazilo do porasta veličine čestica ($200 - 300\%$), dok je specifična površina opadala na $10 - 20\%$ od polazne vrednosti. Kapacitet sorpcije hromata je opadao približno $6 - 12\%$, pokazujući da se sorpcija hromata vrši uglavnom mehanizmom izmene anjona prvobitno prisutnih u međuslojevima, dok je vezivanje na površini čestice sorpciji davalo mali doprinos [115].

3.8. SORPCIJA NA NEMODIFIKOVANIM I ORGANOMODIFIKOVANIM GLINAMA

Gline su slojeviti silikati koji kao osnovne strukturne jedinice imaju tetraedarske i oktaedarske slojeve. Tetraedar sa silicijumom u centru i četiri kiseonična atoma u rog-ljevima i oktaedri sa jonima aluminijuma i magnezijuma u centru i hidroksilnim jonima u rogljevima, predstavljaju osnovne poliedre u strukturama slojevitih silikata. Međusobnim spajanjem tetraedara nastaju tetraedarski slojevi, a međusobnim spajanjem oktaedara nastaju oktaedarski slojevi. Kaolinitski tip sloja nastaje kondenzacijom jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog sloja, pa se označava kao tip sloja 1:1. Kondenzacijom dva tetraedarska sloja i jednog oktaedarskog nastaje montmorilonitski tip sloja, koji se označava kao tip sloja 2:1, a često se naziva i „sendvič tip sloja“, jer se oktaedarski sloj nalazi između dva tetraedarska. Izostrukturnom zamenom u oktaedarskom sloju javlja se negativno naelektrisanje sloja (Al^{3+} -jon se menja jonom manjeg naelektrisanja, Mg^{2+} -jonom), koje se kompenzuje sorpcijom pozitivno naelektrisanih jona (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Ovi joni se smeštaju između montmorilonitskih, odnosno kaolinitskih slojeva i za njih se drže relativno slabim silama, zbog čega su sposobni za izmenu drugim jonima, odnosno za proces jonske izmene. Kapacitet izmene katjona (CEC) je mnogo veći za montmorilonitske minerale nego za kaolinitiske, jer je izostrukturalna zamena mnogo izraženija kod montmorilonitskih minerala nego kod kaolinitskih. Zbog velike mogućnosti zamene jednog elementa drugim unutar montmorilonitskog sloja, grupa montmorilonitskih minerala obuhvata veoma veliki broj minerala. Minerali ove grupe nazivaju se smektiti, a do izostrukturalne zamene može doći kako u oktaedarskom, tako i u tetraedarskom sloju.

Tema istraživanja većeg broja radova [116 – 129] je sorpcija hroma(VI) iz vodenih rastvora pomoću prirodnih i modifikovanih glinenih minerala. Ove studije pokazuju slabu sorpciju hromatnih anjona iz vodenih rastvora pomoću prirodnih glinenih minerala usled negativnog naelektrisanja površine glinenih minerala u vrlo širokom opsegu pH-vrednosti sistema glina – voda.

3.8.1. SORPCIJA NA NEMODIFIKOVANIM GLINENIM MINERALIMA

Sharma [116] je ispitao mogućnost primene jeftinog glinenog minerala, volastonita, kao sorbenta Cr(VI) iz vodenih rastvora. Uklanjanje Cr(VI) primenom volastonita

je bilo efikasnije ukoliko je koncentracija Cr(VI) u vodenom rastvoru bila niska. Efikasnost uklanjanja se povećala od 41,7 do 69,5% smanjenjem koncentracija Cr(VI) u rastvoru od $2,0 \cdot 10^{-4}$ do $0,5 \cdot 10^{-4}$ M pri jonskoj jačini 0,01 M NaClO₄ i pH-vrednosti rastvora 2,5, na 30 °C. Pod optimalnim uslovima određena je brzina procesa od $3,0 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹, pri čemu se za opisivanje kinetike sorpcije najboljim pokazao kinetički model prvog reda. Brzina sorpcionog procesa je određena i difuzijom sorbata u filmu, kao i difuzijom u porama sorbenta. Pod optimalnim uslovima određene vrednosti konstante unutarčestične difuzije i koeficijenta prenosa mase, za prenos mase sorbata kroz film, su iznosile $5,0 \cdot 10^{-4}$ mg/(g · min^{0,5}) i $2,31 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹, redom pri koncentraciji Cr(VI) od $0,5 \cdot 10^{-4}$ M. Sorpcioni proces je endoterman, tako da je sa porastom temperature sorpcioni kapacitet Cr(VI) rastao. pH-vrednost rastvora je važan parametar koji određuje sorpcioni kapacitet. Uklanjanje je bilo veće pri nižim pH-vrednostima, tako da se maksimalna efikasnost od 69,5% dobila pri pH-vrednosti 2,5 dok se minimalna efikasnost od 12,3% postigla pri pH = 8,0. Zaključak autora je bio da se volastonit može primeniti za uspešno prečišćavanje otpadnih voda bogatih Cr(VI).

Fritzen i saradnici [117] su ispitujući sorpciju Cr(VI) na kaolinitu, montmorilonitu, aluminijum-oksidu (γ -Al₂O₃) i silici (sa 99,5% silicijum-dioksida SiO₂) došli do zaključka da se efikasnost sorbenata u uklanjanju Cr(VI) iz vodenih rastvora smanjivala u nizu: aluminijum-oxid > kaolinit > montmorilonit > silicijum-dioksid. Izotermni sorpcioni rezultati najbolje su se mogli opisati primenom Langmuir-ovog modela, što je ukazivalo na jednoslojnu sorpciju sorbata na površini sorbenata.

Nije zapažena značajna sorpcija Cr(VI) na silici (silicijum-dioksidu, SiO₂) čak posle držanja uzoraka u kontaktu tokom 24 h. Upotrebljavan je uzorak od 1 g silice i 30 ml rastvora $1 \cdot 10^{-4}$ M hromatnog-jona na pH-vrednosti 2,0. Manje od 10% Cr(VI) je sorbovano na silici. Ovaj rezultat autori su dovodili u vezu sa poznatom ravnotežom disocijacije na površini silice prikazanu jednačinom:



Pošto je tačka nultog naelektrisanja za SiO₂, pH_{tnn} = 2,0 to će pod uslovima pH-vrednosti koji preovladavaju u prirodnim vodama, površina silice stalno imati negativno naelektrisanje. Čak kada je eksperimentalno podešeno da pH rastvora Cr(VI) ima nižu

vrednost ($\text{pH} = 1,0$), površina silice nije efikasno sorbovala Cr(VI)-jon. Ovaj rezultat autori su smatrali očekivanim zbog visoke jonske jačine rastvora.

Sorpcija Cr(VI) na montmorilonitu je bila sporija u odnosu na sorpciju na drugim proučavanim materijalima [117]. Sorpciona ravnoteža je postignuta nakon približno 4 h. Spora sorpcija se dovodila u vezu sa gustom visoko mikroporoznom strukturom montmorilonita. Sorpcione izoterme su dobijene uravnotežavanjem uzoraka Cr(VI) i montmorilonita tokom 12 h. Pošto je tačka nultog naelektrisanja montmorilonita približno 2,5, sorpciona merenja su vršena na pH-vrednostima 1,0 i 2,0.

Sorpcija Cr(VI) na uzorcima kaolinita je bila relativno brza i na pH-vrednosti 2,0 ravnoteža je postignuta tokom 60 min. Relativno brza sorpcija Cr(VI), sa brzim obnavljanjem kaolinita u desorpcionim eksperimentima (efikasnost desorpcije je iznosila 98%) se dovodila u vezu sa sorpcijom na lako dostupnim mestima na površini gline. Sorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) na površini kaolinita su dobijene u intervalu pH od 1,0 do 4,0. Maksimalna sorpcija je postignuta za pH-vrednost 1,0, dok za pH-vrednosti veće od 5,0, sorpcija Cr(VI) na površini kaolinita je bila bez značaja. Autori su tvrdili da je zapaženo ponašanje u skladu sa tačkom nultog naelektrisanja kaolinita koja iznosi 4,6. Dobijeni sorpcioni kapaciteti kaolinita su bili viši u odnosu na montmorilonit.

Ravnoteža sorpcije Cr(VI) na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je dostignuta za manje od 1 h, dok je desorpcija Cr(VI) sa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bila brza i kvantitativna. Regeneracija $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na pH-vrednosti 7,0, u prisustvu $0,010 \text{ mol/dm}^3$ fosfatnog pufera bila je veća od 99%, što je ukazivalo na desorpciju sa lako dostupnih mesta na površini. Za ispitivane pH-vrednosti hidrogenhromatni-joni su bili dominantni oblik Cr(VI)-jonskih vrsta, pa je pretpostavljeno da je preovladavajući mehanizam sorpcije Cr(VI) na površini aluminijum-oksida elektrostatičko privlačenje uz vezivanje HCrO_4^- kao spoljašnje sfere kompleksa na površini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [117].

Analizirajući sorpciona svojstva paligorskita Potgieter i saradnici su došli do zaključka da se pomoću ove gline iz vodenih rastvora na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ u značajnoj meri mogu ukloniti Pb(II), Ni(II) Cu(II) i Cr(VI) [118]. Efikasnost uklanjanja jona metala se povećavala sa produženjem vremena kontakta, količine sorbenta i pH-vrednosti rastvora. Ravnotežni rezultati su se mogli opisati Langmuir-ovim i Freundlich-ovim izotermnim jednačinama, međutim, Langmuir-ov model je bolje opisivao sorpcioni proces. Sorpcioni kapacitet izračunat primenom Langmuir-ovog modela je $62,1 \text{ mg Pb(II)/g}$,

33,4 mg Ni(II)/g, 58,5 mg Cr(VI)/g i 30,7 mg Cu(II)/g pri pH-vrednosti rastvora 7,0 i za veličine čestica gline od 125 μm . Za opisivanje kinetike sorpcije najboljim se pokazao Lagergren-ov kinetički model.

Korišćena aktivirana glina (SAC), industrijski otpad nastao tokom rafinacije jeftinog ulja, nakon tretmana vodenom parom visokog pritiska, je testirana kao potencijalni jeftin sorbent za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora [119]. Rezultati su pokazali da je uklanjanje Cr(VI) na ispitivanom sorbentu brz proces, pri čemu se oko 95% Cr(VI) sorpcije završava tokom 1 h. Rezultati kinetike sorpcije su imali dobru korelaciju sa jednačinom pseudo-prvog reda. Brzina sorpcionog procesa je rasla sa smanjenjem pH-vrednosti rastvora i porastom temperature. Niske vrednosti energije aktivacije su ukazivale da ukupnu brzinu sorpcionog procesa određuje proces difuzije. pH-vrednost rastvora je imala značajan uticaj na kapacitet sorpcije sorbenta. Sorpcioni kapacitet se naglo smanjio pri promeni vrednosti pH od 2,0 do 4,0 a zatim je postepeno opadao ili ostajao približno konstantan u opsegu pH-vrednosti od 4,0 do 7,0. Primenom Lagergren-ove izoterme izračunati sorpcioni kapaciteti SAC su se menjali od 0,331 do 1,422 mg/g. Rezultati su takođe pokazali da je povećanje jonske jačine dovelo do smanjenja sorpcionog kapaciteta i afiniteta sorpcije. Pretpostavljeno je da negativan uticaj jonske jačine delom posledica konkurentskog uticaja ClO_4^- -jona na sorpciju HCrO_4^- .

Relativno velike vrednosti ΔG^θ (-6,90, -7,33, -7,87 i -8,56 kcal/mol, za sorpciju na 4, 14, 24 i 40 $^\circ\text{C}$, redom) su ukazivale da su slabe specifične hemijske interakcije glavni mehanizam sorpcije HCrO_4^- i CrO_4^{2-} na površini SAC. Pretpostavljeno je da se na površini sorbenta formirali kompleksi, S-HCrO_4 i S-CrO_4^- . Negativne vrednosti ΔG^θ i pozitivne vrednosti ΔH^θ i ΔS^θ su ukazivale da se sorpcioni proces odvija spontano i da je po prirodi endoterman.

Da bi se povećao afinitet glina u odnosu na hrom(VI)-anjone korišćena su dva načina: (1) redukcija hroma(VI) u hrom(III) pomoću organskih ili neorganskih redukcionih sredstava i sorpcija hroma(III) na površini gline i (2) površinska modifikacija glina sorpcijom katjonskih površinski aktivnih materija ili metalnog hidroksipolikacijona.

3.8.2. SORPCIJA NA ORGANOMODIFIKOVANIM GLINENIM MINERALIMA

Površina glinenih minerala može biti modifikovana zamenu izmenljivih katjona katjonskim površinski aktivnim materijama, što rezultira porastom afiniteta gline

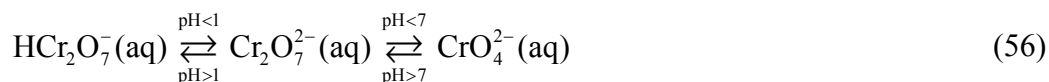
prema anjonima. Sorpcija hroma(VI) na ovako modifikovanom materijalu se odvija mehanizmom izmene anjona koji se nalazi u kompleksu sa katjonskom površinski aktivnom materijom i Cr(VI) iz vodenog rastvora.

Neke studije su pokazale da gline modifikovane viškom katjonskih površinski aktivnih sredstava mogu dobiti pozitivno naelektrisanje na svojim spoljašnjim površinama. U ovom slučaju modifikacija gline obuhvata (1) katjonsku izmenu i (2) hidrofobno vezivanje. Nakon izmene jona gline organskim katjonima, usled van der Waals-ovih interakcija između ugljovodoničnih krajeva katjonskih površinski aktivnih sredstava, obrazuje se dvosloj. Drugi sloj glinenoj površini daje pozitivno naelektrisanje kompenzovano anjonima koji se nalaze u kompleksu sa katjonskom površinski aktivnom materijom. Anjonska izmena je glavni mehanizam Cr(VI) sorpcije.

Za modifikaciju površine kaolinita, američkog bentonita i indijskog bentonita, Krishna i saradnici su koristili heksadeciltrimetilamonijum-bromid, HDTMA [120]. Kaolinit je sorbovao relativno malu količinu HDTMA, dok su montmoriloniti sorbovali količinu HDTMA jednaku kapacitetu izmene katjona, CEC. Porast rastojanja između slojeva gline ukazivao je da je sorpcija HDTMA određena izmenom katjona u međuslojnom prostoru. Količine hromata sorbovane pomoću sirovih glina su bile manje od merljivih vrednosti. Međutim, HDTMA modifikovane gline su sorbovale 0,030 mmol hromata/g kaolinita i 0,795 mmol hromata/g montmorilonita za $\text{pH} \leq 1,0$ [120].

Primenom Langmuir-ove jednačine izračunati su maksimalni sorpcioni kapaciteti hromata na modifikovanom indijskom montmorilonitu za $\text{pH} \leq 1,0$ (795 mmol/kg) i za $\text{pH} = 4,2$ (405 mmol/kg).

Na osnovu zavisnosti količine sorbovanog hromata primenom HDTMA modifikovanog indijskog montmorilonita od pH-vrednosti rastvora autori su izveli zaključak da je količina sorbovanog hromata maksimalna za $\text{pH} \leq 1,0$ dok je za pH-vrednosti između 2,0 i 6,0 jednaka polovini maksimalno sorbovane količine i za $\text{pH} \geq 8,0$ ima vrlo male vrednosti [120]. Pretpostavljeno je da se hromatni joni zadržavaju između slojeva HDTMA-glina u obliku soli $(\text{HDTMA})\text{HCr}_2\text{O}_7$, odnosno $(\text{HDTMA})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, koje imaju mali proizvod rastvorljivosti u kiselom pH opsegu. Vrsta obrazovane soli zavisi od pH-vrednosti rastvora. Pri različitim pH-vrednostima rastvora prisustne su različite vrste anjona šestovalentnog hroma prema jednačini:



Veći sorpcioni kapacitet pri $\text{pH} \leq 1,0$ u odnosu na $\text{pH} \geq 2,0$ je objašnjen obrazovanjem $(\text{HDTMA})\text{HCr}_2\text{O}_7$ umesto $(\text{HDTMA})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Autori su izveli zaključak da se međuslojna imobilizacija površinski aktivnog sredstva mogla iskoristiti za prikupljanje i obnavljanje toksičnih $\text{Cr}(\text{VI})$ -aniona prisutnih u vodenim rastvorima u životnoj sredini [120].

Maryuk i saradnici [121] su modifikovali bentonit zamenom međuslojnih katjona benzildimetiloktadecilamonijum-jonima, BDMODA [121]. Organski katjoni uvedeni mehanizmom izmene jona u međuslojni prostor gline povećavali su afinitet gline prema anjonima. Sorpcija hromata na BDMODA modifikovanom bentonitu je bila stalna u oblasti pH-vrednosti od 2,5 do 7,0 i naglo opadala za pH-vrednosti veće od 7,0. Brz pad sorpcije hromata se dovodio u vezu sa različitim oblicima $\text{Cr}(\text{VI})$ -aniona prisutnim u vodenoj fazi. Dok je u pH oblasti od 2,5 do 7,0 šestovalentan hrom uglavnom prisutan u oblicima jona $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i HCrO_4^- , to su za pH-vrednosti veće od 7,0 CrO_4^{2-} -joni dominantni u rastvoru. Pored toga, u alkalnoj pH oblasti obrazuje se kvaternarni alkilamonijum-hidroksid, prema jednačini:



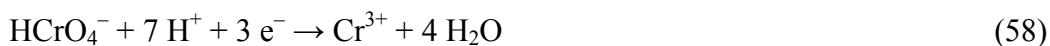
gde je $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{NHCrO}_4$ kvaternarni alkilamonijum-hromat, koji se obrazuje u kiseloj pH oblasti i $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{NOH}$ je kvaternarni alkilamonijum-hidroksid. Obrazovanje kvaternarnog alkilamonijum-hidroksida je značajno smanjivalo sadržaj $\text{Cr}(\text{VI})$ na površini sorbenta.

Katjon Fe^{3+} prisutan u strukturi nemodifikovanog bentonita privlačio je hromatne-anjone iz vodenog rastvora, međutim njegov uticaj na povećanje sorpcije $\text{Cr}(\text{VI})$ je bio značajniji kod modifikovanog bentonita, zbog uzajamne veze gvožđa i hroma i obrazovanja baznog hromata, $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N})_x\text{Fe}_y(\text{CrO}_4)_z(\text{OH})_l$ [121].

Rezultati sorpcije hromata na BDMODA bentonitu na sobnoj temperaturi, pri $\text{pH} \approx 7,0$ su bili u dobroj korelaciji sa Langmuir–Freundlich-ovim modelom. Na osnovu Langmuir–Freundlich-ove jednačine određen je maksimalan sorpcioni kapacitet 0,25 mmol/g. Vrednost parametra heterogenosti površine n je bila bliska 1,0 tako da je površina sorbenta bila homogena u smislu ravnopravnosti sorpcionih mesta [121].

Ispitivana je i mogućnost uklanjanja Cr(VI) iz sintetičkih vodenih rastvora pomoću aktiviranog pepela ljuske lešnika i kiselinski aktiviranog bentonita, kao i uticaj radnih parametara na sorpcioni proces [122]. Formaldehidom aktivirana lešnikova ljuska je termički tretirana na 500 °C, tokom 30 min, mlevana i prosejana, tako da su u eksperimentima korišćene čestice veličina 0,5 i 1,0 mm. Prirodni bentonit je aktiviran sumpornom kiselinom na 60 °C, tokom 2 h. Sorpcioni kapacitet Cr(VI) na sorbentima se značajno povećavao sa padom pH-vrednosti. Maksimalno uklanjanje Cr(VI) na aktiviranom pepelu lešnikove ljuske se postizalo na pH-vrednosti 3,0, dok je maksimalno uklanjanje Cr(VI) na aktiviranom bentonitu bilo na pH-vrednosti 5,0.

Bolje uklanjanje hroma na niskim pH-vrednostima je verovatno bilo posledica redukcije šestovalentnog do trovalentnog hroma. Na niskim pH-vrednostima redukcija Cr(VI) do Cr(III) se odvija prema jednačini 10, a na umereno niskim pH-vrednostima prema jednačini 58:



Takođe, pri niskim pH-vrednostima, u rastvoru je prisutan veliki broj H⁺-jona, koji neutrališu negativno naelektrisanje površine sorbenata, čime se smanjuje prepreka za difuziju negativno naelektrisanih dihromat-jona. Uticaj pH na sorpciju se takođe ispoljavao kroz obrazovanje električnog dvojnog sloja na površini sorbenta. Dvojni sloj na površini bentonita izazivao je promene naelektrisanja od pozitivne do negativne, pri promeni pH od kiselih do baznih vrednosti. Na ovaj način autori su objašnjavali smanjenje sorpcije hroma u obliku hromat-anjona pri povećanju pH-vrednosti sredine [122]. Primenom oba sorbenta količine sorbovanog Cr(VI) su rasle sa povećanjem doze sorbenta i vremena kontakta. Ravnotežni podaci su analizirani korišćenjem Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme. Freundlich-ov model je dao bolje slaganje sa eksperimentalnim podacima.

Studija [123] pokazuje da bentonit efikasno modifikovan komercijalno dostupnom, jeftinom alkil amonijum površinski aktivnom materijom, Arquad[®] 2HT-75, može biti korišćen kao sorbent za Cr(VI) iz vodenih rastvora. Uspešna modifikacija bentonita je potvrđena XRD, FT-IR i TGA analizama. Vrednosti zeta potencijala su ukazale da je modifikacijom površina bentonita dobila pozitivno naelektrisanje. Detaljna izotermska i kinetička istraživanja su pokazala da ispitivana organogлина efikasno uklanja Cr(VI) iz

vodenog rastvora sorpcionim mehanizmima, koji su po prirodi fizički i hemijski. Sorpcija Cr(VI) na organoglini je najbolje opisana Langmuir-ovim izotermnim modelom i kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Bolji rezultati sorpcije su postignuti kada je bentonit modifikovan većim dozama površinski aktivnog sredstva. Sorpcioni proces se odvijao prihvatljivo dobro u uslovima pH-vrednosti, temperature, koncentracije elektrolita i prirodnih organskih materija koji su uglavnom prisutni u kontaminiranom zemljištu i vodi. Prirodne organske materije mogu u izvesnoj meri da konkurišu Cr(VI)-anjonima za sorpciona mesta na površini organogline. Iz ove studije je zaključeno da je ispitivani sorbent potencijalno primenjiv za uklanjanje Cr(VI) u realnim uslovima u životnoj sredini [123].

Bentonit je modifikovan cetilpiridinium-bromidom i ispitivan elementarnom analizom, rendgenskom difrakcijom, IR i termogravimetrijskom analizom, merenjima specifične površine (BET) i elektrokinetičkog potencijala [124]. Cetilpiridinium-bromid je obrazovao dvoslojnu strukturu na površini montmorilonita. Organo-bentonit je uklanjao oksianjone Cr(VI) i Mo(VI) iz vodenih rastvora. Sorpcija se odvijala prema kinetici pseudo-drugog reda i postignuti su sorpcioni kapaciteti od 0,7 mmol/g za Cr(VI) i 1,4 mmol/g za Mo(VI). Energije aktivacije, $E_a = 5,34$ i $14,50$ kJ/mol za sorpciju Cr(VI) i Mo(VI), redom, ukazivale su na mehanizam izmene jona. Vrednosti standardne Gibbs-ove energije, ΔG^0 od $-2,11$ i $-3,40$ kJ/mol za Cr(VI) i Mo(VI), redom, ukazivale su na spontanost sorpcionih procesa. Analize u koloni su pokazale da je organo-bentonit pogodan za primenu u operacionim sistemima sa kontinualnim tokom.

Koprecipitacijom i korišćenjem sola, montmorilonit je modifikovan nanočesticama magnetita i korišćen za sorpciju Cr(VI) [125]. Za karakterizaciju dobijenih materijala korišćene su: rendgenska difrakcija, adsorpcija azota, elementarna analiza, diferencijalna kalorimetrijska analiza, transmisiona elektronska mikroskopija i fotoelektronska spektroskopija X-zraka. Prosečna veličina nanočestica magnetita na montmorilonitu je bila 15 nm, a bez prisustva montmorilonita kao nosača oko 25 nm. Sorpcija Cr(VI) je ispitivana u šaržnim uslovima. Dominantni mehanizam uklanjanja Cr(VI) iz vodenih rastvora bilo je elektrostatičko privlačenje praćeno redukcijom Cr(VI) u Cr(III). Sorpcija Cr(VI) je veoma zavisila od pH-vrednosti sredine i kinetika sorpcije je sledila model pseudo-drugog reda. Sorpcioni podaci su dobro fitovani Langmuir-ovim i Freundlich-ovim modelom izoterme, i u slučaju nanočestica na nosaču i u slučaju istih bez nosača.

Pokazano je da je sorpcioni kapacitet nanočestica magnetita veći u slučaju korišćenja montmorilonita kao nosača (15,3 mg/g) nego u slučaju neimobilisanih čestica (10,6 mg/g). Takođe, veća je i termička stabilnost [125].

Studijom [126] razvijen je novi pristup za izdvajanje hroma(VI) zasnovan na sorpciji hrom(VI) difenilkarbazidnog kompleksa na mešovitom sorbentu koji se sastoji od kiselinski aktiviranog montmorilonita i silika gela u koloni. Difenilkarbazid je ligand koji daje veoma osetljivu bojenu reakciju sa hromom(VI). Kiselinski tretman je značajan proces za poboljšanje sorpcionih karakteristika glinenih minerala. Dobijena kiselinski aktivirana glina ima veću specifičnu površinu, zapreminu mikropora i mnoga sorpciona mesta stvaranjem površinskih hidroksilnih grupa i prekidanjem veza na ivicama i uglovima kristala glinenih minerala. Pored toga, razdvajanje čestica gline tokom tretmana kiselinom takođe značajno povećava specifičnu površinu i zapreminu pora polazne gline. Proučavan je uticaj kiselosti, stabilnosti kolone, zapremine uzorka, ometajućih jona itd. na proces sorpcije. Sorbovani kompleks se lako ispirao pomoću smeše polietilen glikol – sumporna kiselina i koncentracija hroma je određivana primenom vidljive spektrofotometrije. Hrom(VI) je mogao biti efikasno odvajan od jona nikla, bakra, cinka, hlorida, sulfata, nitrata i dr. Metod je uspešno primenjivan za regeneraciju hroma iz otpadnih voda koje nastaju pri nanošenju metalnih prevlaka.

Benhammou i saradnici su analizirali sorpciju hroma(VI) na prirodnom glinenom mineralu stevensitu, formule $\text{Si}_{3,78}\text{Al}_{0,22}\text{Mg}_{2,92}\text{Fe}_{0,09}\text{Na}_{0,08}\text{K}_{0,08}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, modifikovanom CTA-stevensitu, koji je dobijen sorpcijom cetiltrimetilamonijumbromida (CTA) i površinski modifikovanom Al-stevensitu koji je dobijen sorpcijom aluminijum-hidroksipolikacijona [127]. Porast rastojanja između slojeva od 14,7 Å za prirodni stevensit do 17,5 Å za CTA-stevensit i 17,6 Å za Al-stevensit dovodio se u vezu sa umetanjem katjona Al_{13}^{7+} i CTA^+ u prostor između slojeva.

pH-vrednost rastvora je imala značajan uticaj na sorpciju Cr(VI) pomoću prirodnog i modifikovanih stevensita. Za pH-vrednosti u opsegu od 1,5 do 6,0 količina Cr(VI) sorbovana pomoću Al-stevensita rasla je postepeno između pH 1,5 i 3,5, dostigla je maksimum za pH 3,5 i bila je optimalna u opsegu pH od 3,5 do 6,0. Takođe, sorpcija Cr(VI) na CTA-stevensitu značajno je rasla sa porastom pH od 1,5 do 2,0 i bila je optimalna u opsegu pH od 2,0 do 6,0. Opadanje sorpcije Cr(VI) na Al-stevensitu i CTA-stevensitu pri pH-vrednostima nižim od 1,5 objašnjeno je porastom jonske jačine

rastvora i konkurentskom sorpcijom NO_3^- -aniona i Cr(VI)-aniona za sorpciona mesta. Analizom brzine sorpcije hroma(VI) na Al-stevensitu i CTA-stevensitu za pH-vrednost 3,0, došlo se do zaključka da je vreme potrebno za uspostavljanje sorpcione ravnoteže i optimalno za određivanje sorpcionih izoterma 2 h.

Rezultati sorpcije Cr(VI) na Al-stevensitu i CTA-stevensitu pri sobnoj temperaturi za pH-vrednost 3,0 su bili u dobroj korelaciji sa Dubinin-Kaganer-Radushkevich-ovim (DKR) modelom. Primenom DKR modela izračunati su maksimalni sorpcioni kapaciteti: prirodnog stevensita 13,7 mmol/kg, Al-stevensita 75,4 mmol/kg i CTA-stevensita 195,6 mmol/kg. Uočavao se značajan porast sorpcije Cr(VI) na modifikovanim stevensitima. Porast afiniteta Al-stevensita prema Cr(VI)-anjonima se dovodio u vezu sa povećanim prisustvom Al-OH_2^+ funkcionalnih grupa na ivicama slojeva i obrazovanjem površinskih kompleksa $\text{Al-OH}_2^+-\text{HCrO}_4^-$, pri niskim pH-vrednostima. Porast sorpcije Cr(VI) na CTA-stevensitu je verovatno određen pozitivnim naelektrisanjem na spoljnoj površini glinenog minerala koje nastaje kao rezultat sorpcije CTA^+ dvosloja za koji je vezan Br^- -anjon. Sorpcija Cr(VI)-aniona, na niskim pH-vrednostima, vršila se mehanizmom jonske izmene Br^- -jona HCrO_4^- -anjonom. Male vrednosti energije sorpcije na Al-stevensitu i CTA-stevensitu, 1,44 kJ/mol i 1,34 kJ/mol, redom, bile su potvrda da se sorpcija odvijala mehanizmom jonske izmene [127].

Prirodni rektorit (REC) je modifikovan površinski aktivnim materijama: dodecilbenzildimetilamonijum-hloridom, heksadeciltrimetilamonijum-bromidom i oktadeciltrimetilamonijum-bromidom [128] i dobijeni materijali su korišćeni za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora. Analizama FT-IR i rendgenskom difrakcijom (XRD) utvrđeno je da se između REC i površinski aktivnih sredstava odvija reakcija izmene katjona. Na osnovu ispitivanja Cr(VI) sorpcije došlo se do zaključka da uklanjanje Cr(VI) raste sa porastom doze sorbenata. Na efikasnost sorpcije modifikovanog rektorita značajno je uticala početna pH-vrednost rastvora. Na osnovu termodinamičke analize došlo se do zaključka da se sorpcija Cr(VI) na ova tri sorbenta odvijala spontano. Sorpcione izoterme za sva tri sorbenta su odgovarale Langmuir-ovom modelu. Kinetički podaci su dobro fitovani jednačinom prvog reda. Za sva tri sorbenta određeni su koeficijenti difuzije unutar čestice i prenosa mase. Analiza rezultata kinetike sorpcije pokazala je da Cr(VI)-joni brzo difunduju na početku sorpcionog procesa i potom se difuzija unutar čestice odvijala sporije i uspostavlja se ravnoteža.

Sorpcija Cr(VI) na steariltrimetilamonijum-hloridom modifikovanom rektoritu (STAC-rektoritu) primenom šaržnih postupaka potvrđena je XRD i FT-IR analizama [129]. Cr(VI) sorpcija na STAC-rektoritu je dobro opisana primenom Freundlich-ove izoterme. Sorpcioni kapacitet je dostigao visoku vrednost koja je iznosila 21 g Cr(VI)/kg ili 400 mmol hromata/kg. Entalpija sorpcije, ΔH je iznosila $-9,4$ kJ/mol, što je ukazivalo na fizičku sorpciju. Količina sorbovanih Cr(VI)-jona je naglo opadala sa povišenjem pH-vrednosti od pH = 4, jer su OH⁻-joni konkurentni Cr(VI)-anjonima za sorpciona mesta.

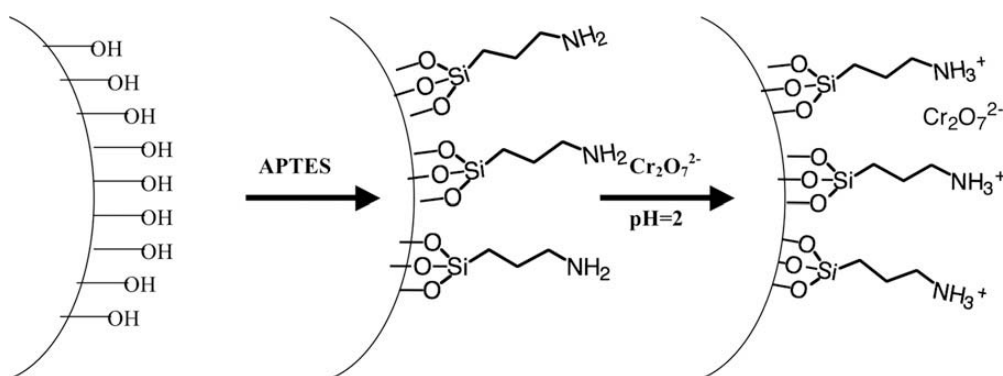
3.9. SORPCIJA NA ORGANOSILANIMA FUNKCIONALIZOVANIM SILIKATNIM MATERIJALIMA

U cilju povećanja sorpcionog kapaciteta za Cr(VI), neki materijali na bazi SiO₂ su funkcionalizovani organosilanima [130–132].

Mezoporozni SiO₂, koji je dobijen polazeći od tetraetilortosilikata (TEOS) i blok-kopolimera Pluronic P123 pod kiselim uslovima [130], funkcionalizovan je pomoću [1-(2-amino-etil)-3-aminopropil]trimetoksisilana, H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ (AAPTS). Naknadnim tretiranjem hlorovodoničnom kiselinom, dobijen je materijal sa protonovanim amino grupama. Ovako dobijeni amino funkcionalizovani mezoporozni silicijum-dioksid je korišćen za sorpciju Cr(VI) iz vodenog rastvora. Za karakterizaciju funkcionalizovanog SiO₂, pre i nakon sorpcije Cr(VI), korišćena je rendgenska difrakcija (XRD), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), infracrvena spektroskopija (FTIR) i adsorpcija azota na temperaturi tačnog azota za određivanje specifične površine i raspodele veličine pora (BET) metoda.

Rendgenska analiza je pokazala da se funkcionalizacijom, kao i naknadnom sorpcijom hromata ne menja kristalna struktura, ali dolazi do malog smanjenja intenziteta pikova na difraktogramima, što je ukazivalo da su se funkcionalizacija i sorpcija hromata odigravale uglavnom u mezoporama. FT-IR analizom je potvrđeno prisustvo N–H veza u funkcionalizovanom materijalu, čime je potvrđeno vezivanje AAPTS za površinu polaznog SiO₂. Specifična površina se funkcionalizacijom značajno smanjivala, kao i zapremina pora, što je takođe potvrđivalo da se AAPTS smešta unutar mezopora, zatvarajući ih i smanjujući zapreminu i površinu.

Sorpcija hromata na funkcionalizovanom mezoporoznom SiO₂ ispitivana je pri različitim temperaturama i za različita vremena, pri čemu su početne pH-vrednosti bile od 4,5 – 6,1, a finalne od 3,3 – 3,8 (ovo smanjenje pH-vrednosti se dovodilo u vezu sa otpuštanjem H⁺-jona sa protonizovanih amino grupa). Sorpcija je bila veoma brza na početku, pri čemu se 50% hromata sorbovalo u prvih 5 minuta, a ravnoteža se uspostavljala nakon 60 minuta. Sorpcija hromata se povećavala sa povišenjem temperature, što govori da je u pitanju endoterman proces. Korišćenjem Langmuir-ove sorpcione izoterme na 25, 35 i 45 °C određeni su maksimalni sorpcioni kapaciteti: 118, 149 i 173 mg/g, redom. Na osnovu literaturnih podataka, autori su pokazali da su dobijene vrednosti dosta veće od sorpcionih kapaciteta ostalih ispitivanih sorbenata.



Slika 4. Šematski prikaz funkcionalizacije nanokristalnog zeolita aminopropiltri-etoksi-silanom (APTES) i sorpcije hromata (Cr₂O₇²⁻) na protonizovanim amino grupama [131].

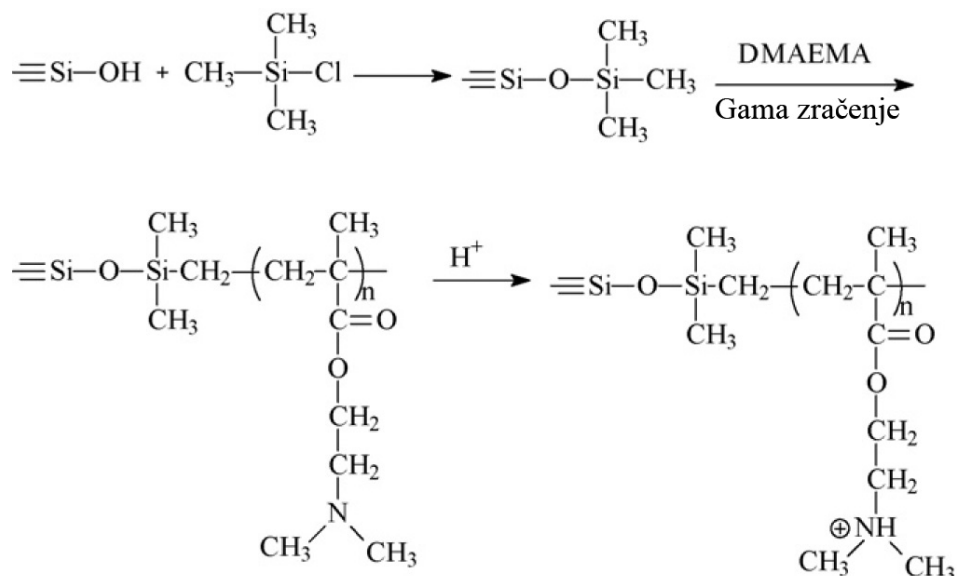
Funkcionalizacija spoljašnje površine nanokristalnog zeolita amino grupama i ispitivanje sorpcionih svojstava tako dobijenog sorbenta prema hromatima je bio cilj rada [131]. Nanokristalni zeolit ZSM-5 sa porama veličine 0,56 nm i kristalima veličine 32 nm, spoljašnje površine 100 m²/g, funkcionalizovan je različitim količinama aminopropiltri-etoksisilana (APTES). Reakcijom silanolnih grupa na spoljašnjoj površini zeolita sa APTES nastaje amino funkcionalizovan zeolit, kao što je šematski prikazano na slici 4. Pošto je pri sorpciji odnos između koncentracije površinskih amino grupa i sorbovanog Cr iznosio približno 1:1 zaključeno je da je interakcija između hromata i funkcionalizovane površine elektrostatička i da su sve funkcionalne grupe dostupne za hromate.

Rendgenskom difrakcionom analizom pokazano je da se funkcionalizacijom u maloj meri, a naknadnom sorpcijom hromata iz kiselih rastvora u većoj meri smanjuje kristaliničnost zeolita. ^{29}Si MAS NMR tehnikom je, na osnovu promene intenziteta pika koji odgovara silicijumu iz APTES, pokazano da se stepen funkcionalizacije povećava sa povećanjem količine APTES. Površinska funkcionalizacija je kvantifikovana pomoću termogravimetrijske analize, koja je pokazala da se sa povećanjem koncentracije APTES, vezivanje za površinu povećava sa 16 mg/g na 21 mg/g. Zeta potencijal je meren pri pH-vrednosti 5,0 za sva tri uzorka, nefunkcionalizovan i dva funkcionalizovana. Negativna vrednost nefunkcionalizovanog zeolita ukazivala je da je došlo do deprotonizacije površinskih silanolnih grupa. Smanjenje negativne vrednosti zeta potencijala sa povećanjem koncentracije APTES ukazivalo je na funkcionalizaciju površine, odnosno vezivanje APTES za površinske silanolne grupe. Sa smanjenjem pH-vrednosti, zeta potencijal APTES funkcionalizovanog silikata je rastao usled protonizacije amino grupa i pri pH = 2,0 dobijao pozitivnu vrednost, što je omogućilo vezivanje hromatnih-anjona. Upravo zbog toga, sorpcija hromata je ispitivana pri pH-vrednosti 2,0 u šaržnim uslovima. Maksimalni sorpcioni kapacitet za uzorak sa većom količinom APTES je iznosio 31 mg Cr/g zeolita. Pretpostavljeno je da se smanjivanjem veličine kristala zeolita omogućava vezivanje veće količine APTES a time i povećanje sorpcionog kapaciteta.

U cilju povećanja sorpcionog kapaciteta prema hromatima, Qiu i saradnici [132] su prvo silanizirali silicijum-dioksid pomoću trimetilhlorosilana, a zatim je γ -zračenjem vezan dimetilaminoetil metakrilat (DMAEMA). Protonovanjem pomoću HCl dobijen je materijal koji je korišćen za sorpciju hromata. Opisani proces funkcionalizacije silicijum-dioksida prikazan je na slici 5.

FT-IR i XPS analize su pokazale da je DMAEMA efikasno vezan za površinu silicijum-dioksida. Dobijeni sorbent imao je veliki kapacitet jonske izmene, oko 1,30 mmol/g.

Sorpcioni kapacitet za hromate veoma je zavisio od pH-vrednosti rastvora. Sa porastom pH-vrednosti od 0,4 do 2,5, sorpcija Cr(VI) je rasla. Maksimalana sorpcija Cr(VI) (68 mg/g) je postignuta pri pH-vrednostima u intervalu od 2,5 do 5,0. Pored toga, čak u jako kiseloj ($4,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$) ili alkalnoj sredini (pH = 11,0) sorpcioni kapacitet je bio veoma veliki (22 i 30 mg/g, redom).



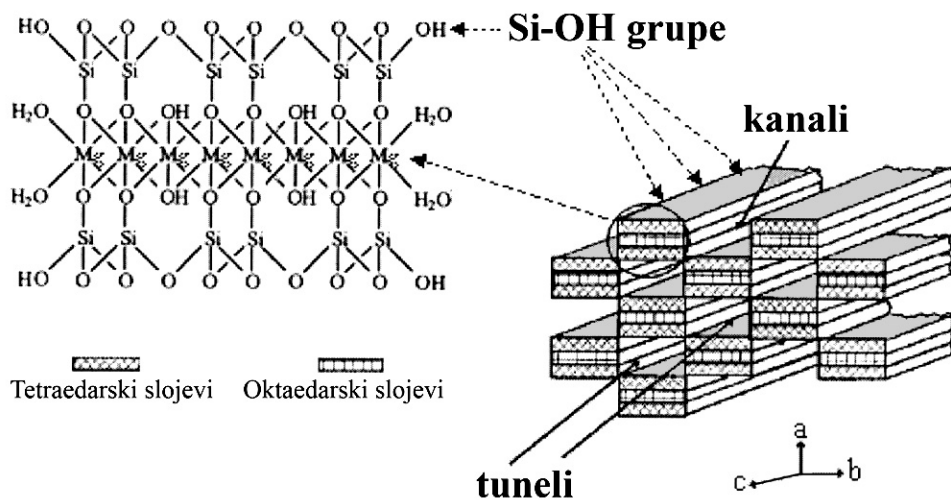
Slika 5. Šematski prikaz funkcionalizacije silicijum-dioksida [132].

Pri pH-vrednostima od 2,5 do 5,0 dominantan sorpcioni mehanizam su bile elektrostatičke interakcije između jona HCrO_4^- i sorbenta. Međutim, pri pH-vrednostima manjim od 1,0, elektrostatičke interakcije su slabije pošto se Cr(VI) nalazi uglavnom u obliku $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, što je imalo za posledicu slabije izdvajanje Cr(VI) na površini sorbenta. Takođe, za pH-vrednosti veće od 7,0 sorpcija hromatnih-jona je bila smanjena zbog konkurentske sorpcije OH^- -jona za ista sorpciona mesta, ali i zbog deprotonovanja površine sorbenta pri višim pH-vrednostima. U prilog ovoj tvrdnji idu i rezultati ispitivanja sorpcije hromata na drugim sorbentima sa amino grupama, koji su prikazani u literaturi, i koji pokazuju da sorpcija u pH oblasti od 1,0 – 6,0 može biti uglavnom pripisana elektrostatičkim interakcijama, dok pri višim ili nižim pH-vrednostima obrazovanje koordinativnih veza, obrazovanje vodoničnih veza i slabe van der Waals-ove sile mogu biti odgovorne za sorpciju [132].

4. SORPCIJA NA PRIRODNIM I MODIFIKOVANIM SEPIOLITIMA

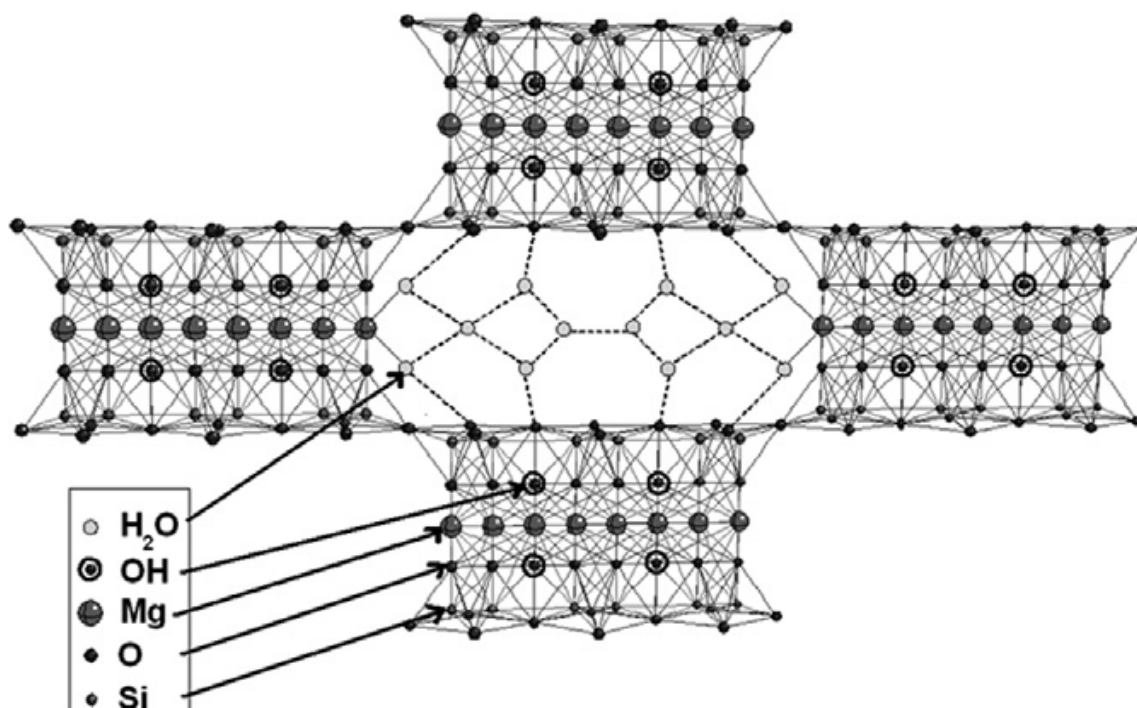
4.1. STRUKTURA, SORPCIONA SVOJSTVA I PRIMENA PRIRODNIH SEPIOLITA

Sepiolit je vlaknast hidratisan magnezijum-silikat, sa jediničnom ćelijom formule $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot n H_2O$, gde je $n = 6 - 8$ [133 – 137]. Sadrži: (1) higroskopnu (2) zeolitsku, (3) strukturnu i (4) konstitucionu vodu, u različitim kristalno-hemijским stanjima. Struktura ovog glinenog minerala se sastoji od povezanih vlakana. Duž ose vlakna, u pravcu *c*-ose, naizmenično se smenjuju strukturni blokovi i kanali. Strukturni blok sastoji se od dva tetraedarska sloja silicijum-dioksida koji obuhvataju centralni oktaedarski sloj magnezijuma, dok kanali mogu biti otvoreni i zatvoreni (tuneli). Svaki atom silicijuma u tetraedru je okružen sa četiri atoma kiseonika, od kojih se tri nalaze na rastojanju od 0,156 nm, a jedan na 0,166 nm. Joni magnezijuma su okruženi atomima kiseonika i hidroksilnim grupama u oktaedarskom položaju, preko kojih su povezani sa silikatnim slojem. Rastojanje Mg–O(OH) iznosi 0,20 nm, odnosno 0,212 nm. Svaki jon magnezijuma na kraju sloja u svom okruženju ima i dva molekula vode, sa rastojanjem Mg–OH₂ 0,225 nm. Unutrašnji blokovi su preko rogljeva tetraedara silicijuma povezani sa susednim blokovima, ali na ivicama spoljašnjih blokova atomi silicijuma vezuju (–OH) grupe, zbog čega je na površini sepiolita prisutan značajan broj silanolnih (≡Si–OH) grupa. Raspored tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, kao i raspored kanala prikazan je na slici 6 [134].



Slika 6. Struktura sepiolita [134].

Tetraedarski sloj silikatnih jedinica je kontinualan, a posle svakih šest jedinica dolazi do inverzije pravca ivičnog krajnjeg tetraedra. Ovakva struktura dovodi do formiranja naizmeničnih pravougaonih pora nalik tunelima, paralelnih sa osom vlakna. Nanostrukturni kanali, poprečnog preseka dimenzija 0,37 x 1,06 nm, potpuno su ispunjeni: (1) molekulima strukturne (koordinirane) vode vezane za jone magnezijuma na kraju oktaedarskog sloja i (2) molekulima zeolitske vode, koji su vodoničnim vezama vezani za molekule strukturne vode. Model jedinične ćelije sepiolita prikazan je na slici 7 [135].



Slika 7. Struktura sepiolita: projekcija na (001) ravni [135].

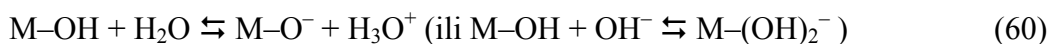
Zbog vlaknaste prirode, malih čestica i specifične strukture koja se odlikuje postojanjem blokova i kanala, sepiolit ima veliku specifičnu površinu i veoma je efikasan i selektivan sorbent. Struktura ovog minerala obuhvata tri tipa aktivnih sorpcionih mesta: (1) jone kiseonika na tetraedarskom sloju blokova, (2) molekule strukturne vode koordinaciono vezane za jone magnezijuma i (3) silanolne grupe duž ose vlakna. Izomorfna supstitucija Si^{4+} u tetraedarskom sloju Al^{3+} -jonima stvara negativno naelektrisana sorpciona mesta. Ova mesta su zauzeta izmenljivim katjonima, koji kompenzuju negativno naelektrisanje. Međutim, izomorfna zamena nije izražena u

velikoj meri, pa kapacitet izmene jona sepiolita ima malu vrednost. Povećanju kapaciteta izmene doprinosi izmena Mg^{2+} -jona iz strukture sepiolita [136].

Sorpciona svojstva sepiolita zavise od pH-vrednosti vodenog rastvora zagađujuće supstance sa kojim je sepiolit u kontaktu. pH-vrednost vodenog rastvora, usled jonizacije površinskih funkcionalnih grupa, utiče na naelektrisanje površine sepiolita [137].

Za $pH < pH_{\text{tnn}}$, površina sepiolita je pozitivno naelektrisana, dok je za $pH > pH_{\text{tnn}}$ površina sepiolita naelektrisana negativno. U tački nultog naelektrisanja, broj negativno naelektrisanih mesta na površini sepiolita je jednak broju pozitivno naelektrisanih mesta, odnosno $[M-OH_2^+] = [M-O^-]$.

Površinsko naelektrisanje sepiolita u vodenoj sredini potiče od sorpcije H^+ ili OH^- -jona, ili disocijacije površinskih OH grupa, što se može prikazati reakcijama asocijacije/disocijacije površinskih grupa sepiolita u vodenoj sredini:



gde M predstavlja jone Si^{4+} ili Mg^{2+} .

Jednačina 59 prikazuje asocijaciju protona sa jednim površinskim mestom i odgovara pH-vrednosti vodene sredine manjoj od tačke nultog naelektrisanja sepiolita pH_{tnn} , dok jednačina 60 prikazuje disocijaciju površinske grupe (ili adsorpciju OH^- -jona) u oblasti pH-vrednosti vodene sredine iznad tačke nultog naelektrisanja sepiolita. U jednačinama 59 i 60, $M-OH_2^+$, $M-OH$ i $M-O^-$ (odnosno $M-(OH)_2^-$) označavaju pozitivno, neutralno i negativno naelektrisano mesto na površini sepiolita, redom.

Sorbenti na bazi sepiolita se koriste za sorpciju: anjonskih boja [18, 33, 138 – 142], derivata piridina [143, 144], primarnog i kvaternarnog amina [145], površinski aktivnih materija [146 – 148], nitrita [149], amonijum-jona [150, 151], N_2 , CO_2 , NH_3 , i H_2O [152], hloridazona [153], fosfora [27], teških metala (Pb, Cd, Sr, Co, Cu, Ni i Zn) [137, 154, 155]. Pošto sepiolit ima svojstvo selektivne sorpcije, koristi se za razdvajanje organskih jedinjenja iz njihovih smeša [26, 156]. Velika specifična površina, takođe, omogućava da se sepiolit koristi u katalizi [157 – 160]. Primena sepiolita kao kontrolora vlage vazduha u oblastima sa vlažnom klimom (prosečna vlažnost veća od 75%) i umerenom temperaturom, zasnovana je na mogućnosti sepiolita da sorbuje molekule

vodne pare kada je relativna vlažnost okruženja visoka, odnosno desorbuje molekule vodene pare kada se relativna vlažnost spoljašnje sredine snizi [161, 162]. Zbog specifične strukture, koja omogućava da se pri intezivnom mešanju sa vodom molekuli vode sorbuju na spoljašnjim i unutrašnjim površinama čestica sepiolita i pod uticajem van der Waals-ovih sila i vodoničnih veza obrazuje umrežena struktura, sepiolit ima važnu ulogu kao mineralni ugušćivač i reološki aditiv [163 – 165]. Značajna je i primena sepiolita u gumarskoj industriji (poboljšava otpornost na cepanje i abraziju), livarskoj industriji (kaluparskom pesku povećava čvrstoću u sirovom stanju, a smanjuje je posle odlivanja), a koristi se i kao zamena za kancerogeni azbest.

4.1.1. SORPCIJA ANJONA NA PRIRODNIM SEPIOLITIMA

U oblasti zaštite životne sredine sepiolit ima značajnu primenu za uklanjanje toksičnih metala i boja iz industrijskih efluenata. Takođe, primenom sepiolita remedijacija podzemnih i površinskih voda, zagađenih toksičnim metalima i bojama, ima veliki značaj u oblasti zaštite životne sredine, s obzirom na negativne efekte ovih agenasa na zdravlje ljudi. Brojna ispitivanja su potvrdila da sepiolit ima veliki kapacitet sorpcije za katjone metala i katjonske boje, zahvaljujući negativnom naelektrisanju površine. Mnogo manje ima radova koji se odnose na sorpcije anjona na sepiolitu. U nastavku je dat pregled istraživanja sorpcije anjonskih boja na sepiolitu, budući da je predmet ove disertacije sorpcija anjonskih vrsta hroma(VI).

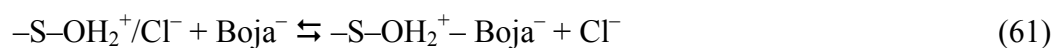
Pokazano je da sorpcija Acid Blue 193 (AB193) na prirodnom sepiolitu veoma zavisi od pH-vrednosti sredine, vremena kontakta i temperature [18]. Primenom D-R izoterme određen je maksimalan sorpcioni kapacitet $1,90 \cdot 10^{-3}$ mol/g pri pH-vrednosti 1,5 i na 20 °C. Sorpcija AB193 na sepiolitu u kiseloj sredini se tumačila elektrostatičkim privlačenjem negativno naelektrisanih anjona boje i površine prirodnog sepiolita, koja je pri niskoj pH-vrednosti, usled sorpcije H⁺-jona bila pozitivno naelektrisana. Sa postepenim povećanjem vrednosti pH rastvora, smanjivalo se pozitivno naelektrisanje na dodirnoj površini čvrsta faza/rastvor i zbog deprotonovanja površina sorbenta je postala negativno naelektrisana. Smanjenje količine sorbovane boje pri višim pH-vrednostima se dovodilo u vezu sa velikim brojem OH⁻-jona, koji su konkurentski joni anjonima boje za ista sorpciona mesta na površini sepiolita i zbog elektrostatičkog odbijanja između negativno naelektrisane površine sorbenta i anjonske boje. Sorpcija

AB193 na prirodnom sepiolitu je egzoterman proces i kapacitet sorpcije je opadao sa povećanjem temperature zbog povećanja mobilnosti molekula boje. Kinetički model pseudo-drugog reda je dobro opisao kinetiku sorpcije AB193 na prirodnom sepiolitu pri različitim temperaturama. Međutim, pošto je sorpcija boje na prirodnom sepiolitu kompleksan proces, ceo proces se ne može opisati jednim kinetičkim modelom. Na primer, unutar-čestična difuzija je imala bitnu ulogu tokom prvih 60 minuta procesa, ali nije predstavljala stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Energija aktivacije sorpcije, E_a je određena na osnovu konstante brzine pseudo-drugog reda. Vrednost E_a (+32,41 kJ/mol) je ukazivala na fizičku prirodu sorpcije. Niska negativna vrednost standardne entalpije, ΔH^θ sorpcionog procesa (-10,35 kJ/mol) je ukazivala na egzoterman proces koji je usled slabih privlačnih sila između sorbovanih anjona boje i prirodnog sepiolita po prirodi fizička sorpcija. Pozitivne vrednosti standardne Gibbs-ove energije, ΔG^θ i standardne entropije ΔS^θ su bile posledica nespontanosti procesa, tokom koga je dolazilo da smanjenja neuređenosti na dodirnoj površini čvrsta faza/rastvor, bez značajnih promena u unutrašnjoj strukturi sorbenta tokom sorpcije AB193 na prirodnom sepiolitu.

Sorpcija Acid Red 57 boje na prirodnom sepiolitu je ispitivana kako bi se procenila mogućnost primene ovog minerala za uklanjanje boja iz otpadnih voda tekstilne industrije [33]. Ispitivan je uticaj pH-vrednosti rastvora, jonske jačine i temperature na sorpcioni kapacitet sepiolita. Sorpciona ravnoteža je bila postignuta u roku od 1h. Sorpcioni kapacitet se smanjivao sa porastom pH-vrednosti rastvora i povišenjem temperature (od 25 do 55 °C), a povećavao se sa povećanjem jonske jačine (od 0 do 0,5 mol/dm³).

Pošto je pH-vrednost jedan od najvažnijih faktora koji utiču na proces sorpcije, uticaj pH na kapacitet sorpcije sepiolita, ispitan je pri početnim pH-vrednostima rastvora od 3,0 do 9,0.

Kada je pH-vrednost rastvora bila niža od izoelektrične tačke sepiolita ($\text{pH}_{\text{iet}} = 7,1$), na površini sorbenta je bilo više pozitivno naelektrisanih $-\text{SOH}_2^+$ grupa. Pošto je rastvor zakišljen hlorovodoničnom kiselinom, pozitivno naelektrisana površina je bila povezana sa Cl^- jonima. Anjoni boje su se sorbovali izmenom hloridnih-jona sa jonima boje, prema jednačini:



Pri pH-vrednostima rastvora višim od izoelektrične tačke sorbenta, površina je imala negativan zeta potencijal i vezivala je pozitivno naelektrisane jone iz rastvora. Sorpcija se smanjivala sa povišenjem vrednosti pH jer na površini sorbenta nisu postojali izmenjivi anjoni.

Sorpcioni ravnotežni podaci su bili u boljoj korelaciji sa Langmuir-ovim nego sa Freundlich-ovim adsorpcionim modelom. Ravnotežni sorpcioni podaci dobijeni na različitim temperaturama su se koristili za izračunavanje Gibbs-ove energije, toplote i entropije sorpcije. Termodinamički parametri su ukazivali da je sorpcija Acid Red 57 boje na sepiolitu spontan fizički proces.

FTIR spektri i rezultati merenja specifične površine su pokazali da se Reactive Blue 15 boja (RB15) sorbovala na turskom sepiolitu zamenom dela molekula u strukturnim kanalima i obrazovanjem vodoničnih veza između funkcionalnih grupa boje i vezanih molekula vode u strukturnim kanalima sepiolita [138]. Povećanje sorpcionog kapaciteta pri sniženju pH-vrednosti vodene suspenzije boje i sepiolita ukazivalo je da se sorpcija odigravala i elektrostatičkim privlačenjem pozitivno naelektrisanih sorpcionih mesta na sepiolitu i negativno naelektrisanih anjona boje. Uticaj jonske jačine rastvora je bio u saglasnosti sa ovim rezultatima. Naime, povećanjem jonske jačine rastvora opadala je količina sorbovane boje, što je bila posledica porasta negativnog naelektrisanja površine sepiolita i porasta elektrostatičkih odbojnih sila između površine sepiolita i negativno naelektrisanih anjona boje. Porastom temperature rasla je količina sorbovane boje, što je ukazivalo da je sorpcioni proces endoterman. Ovo je potvrdila i pozitivna vrednost standardne entalpije. Na spontanost procesa su ukazale negativna standardna Gibbs-ove energija i pozitivna standardna entropija.

Uticaj pH-vrednosti na sorpciju boje je analiziran promenom početne pH od 2,5 do 9,5 i praćenjem promene finalne pH-vrednosti. Zapaženo je da bez obzira na promenu početne pH-vrednosti finalna pH-vrednost se stabilizovala na približno 7,2. Mali uticaj početne pH-vrednosti na sorpciju boje, kao i visoka i stabilna vrednost pH suspenzije tumačena je velikim puferskim kapacitetom suspenzije sepiolita. Iz ovoga je izveden zaključak da pH-vrednost nije ograničavajući faktor za ostvarivanje visoke efikasnosti uklanjanja boje primenom sepiolita i proces je bilo moguće voditi bez strogog regulisanja pH-vrednosti. Ovo je bila važna prednost primene sepiolita jer pri primeni konvencionalnih sorbenata, kao i pri hemijskoj koagulaciji održavanje opti-

malne pH-vrednosti je bio veoma bitan uslov za postizanje zadovoljavajućih rezultata za uklanjanje boje.

Pri niskim pH-vrednostima ($\text{pH} < 3,0$) površina sepiolita je imala pozitivno naelektrisanje, pa je elektrostatičko privlačenje između pozitivno naelektrisanih sorpcionih mesta i negativno naelektrisanih anjona boje dominantan mehanizam sorpcije boje na sepiolitu. Sa porastom pH-vrednosti ($\text{pH} > 3,0$) zbog deprotonovanja površina sepiolita postepeno postaje neutralna ili negativno naelektrisana. Pod takvim uslovima elektrostatičko privlačenje sorbat – sorbent je slabije, međutim značajna količina sorbovane boje i pod uslovima viših pH-vrednosti se dovodila u vezu sa hemijskom interakcijom između RB 15 boje i sepiolita. Pretpostavljeno je da se interakcija anjonske boje sa površinom sepiolita vršila preko sorpcionih mesta na površini sepiolita koja su se usled delokalizacije elektrona ponašala kao Lewis-ove kiseline i: (1) slobodnih elektrona nekoliko aromatičnih prstenova i dvostrukih veza u molekulu boje i (2) negativno naelektrisanih jona boje. Dakle, značajna sorpcija anjonske boje na sepiolitu pri visokim pH-vrednostima može se pripisati činjenici da kisela mesta na površini sorbenta privlače π lokalizovane elektrone i elektrone kondenzovanih prstenova iz molekula boje.

Sorpcija Reactive Blue 21 (RB21) anjonske boje iz vodenih rastvora ispitivana je na sepiolitu kao jednom od sorbenata u studiji [140]. Serijom eksperimenata analiziran je uticaj početne koncentracije boje ($100 - 750 \text{ mg/dm}^3$), pH-vrednosti ($2,0 - 8,0$), doze sorbenta ($1 - 4 \text{ g/dm}^3$) i temperature ($298 - 323 \text{ K}$) na proces sorpcije. Optimalni uslovi za sorpciju RB21 na sepiolitu su postignuti pri pH-vrednosti 2,0, dozi sorbenta 1 g/dm^3 i vremenu uravnotežavanja od 16 h.

Ravnotežne pH-vrednosti rastvora su se menjale od 2,2 do 8,6 za početne pH-vrednosti u opsegu $2,0 - 8,0$. Promena sorpcionog kapaciteta u ovom opsegu pH bila je u velikoj meri posledica disocijacije molekula boje i promene sorpcionih karakteristika površine sepiolita. Naime, po rastvaranju, disocijacijom u rastvoru molekuli boje RB21 daju obojene anjone. Sorpcija anjona boje na površinu sepiolita je određena naelektrisanjem površine sepiolita. Na nižim pH-vrednostima više protona je bilo na raspolaganju za protonovanje površine sepiolita, čime se povećavalo elektrostatičko privlačenje između negativno naelektrisanih anjona boje i pozitivno naelektrisanih mesta sorpcije, što je izazivalo povećanje sorpcije boje. Kako se početna vrednost pH rastvora povećavala, broj negativno naelektrisanih mesta na površini sepiolita se povećavao. Negativno

naelektrisana mesta na površini sepiolita zbog elektrostatičkog odbijanja nisu favorizovala sorpciju anjona boje.

Kinetički model pseudo-drugog reda je najbolje opisivao kinetiku sorpcije. Langmuir-ov model je davao najbolju korelaciju sa sorpcionim ravnotežnim rezultatima. Maksimalan sorpcioni kapacitet RB21 na sepiolitu izračunat prema Langmuir-ovom izotermnom modelu iznosio je 66,67 mg/g na 323 K. Određeni su termodinamički parametri na osnovu kojih je zaključeno da je proces bio spontan i endoterman [140].

Sepiolit se pokazao kao veoma efikasan sorbent za uklanjanje anjonske boje CI Reactive Blue 221 (RB221) iz vodenog rastvora [141, 142]. Ravnoteža sorpcije je postignuta za oko 2 h. Sorpcija je veoma zavisila od koncentracije, pH-vrednosti i temperature rastvora.

I u ovom slučaju, pH-vrednost rastvora boje je imala veliki uticaj na ceo proces sorpcije, a posebno na sorpcioni kapacitet. Kako se povećavala pH-vrednost rastvora, sorpcija se smanjivala. Vrednost izoelektrične tačke sepiolita iznosila je $pH_{\text{iet}} = 6,6$ [141]. Zbog toga, površina sepiolita je za $pH < 6,6$ bila pozitivna, a negativna za $pH > 6,6$.

Zahvaljujući velikom pozitivnom površinskom naelektrisanju pri niskim pH-vrednostima anjoni boje su intenzivno sorbovani elektrostatičkim interakcijama.

Sa postepenim povećanjem pH-vrednosti rastvora, smanjivalo se pozitivno naelektrisanje na dodirnoj površini čvrsta faza/rastvor i raslo je negativno naelektrisanje površine sorbenta usled deprotonovanja. Smanjenje sorpcije boje na višim pH-vrednostima je dakle moglo biti posledica velikog broja OH^- -jona koji su bili konkurencija anjonima boje za ista sorpciona mesta, kao i zbog elektrostatičkog odbijanja između negativno naelektrisane površine sorbenta i anjona molekula boje.

Kinetika sorpcije je bila najbolje opisana kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, potvrđujući hemisorpciju boje RB221 na površini sepiolita. Primenom kinetičkog modela drugog reda izračunate vrednosti ravnotežne količine sorbovane boje, q_e su se dobro slagale sa eksperimentalno određenim vrednostima. Kinetički rezultati su pokazali da je sorpcija trofazni proces koji obuhvata brzu početnu fazu, drugu sporu i najsporiju treću fazu. U prvoj fazi, RB221 je sorbovana na spoljnim sorpcionim mestima čestice sorbenta, dok u drugoj i trećoj fazi molekuli boje su polako difundovali u pore sorbenta i sorbovali se na unutrašnja sorpciona mesta. Uticaj temperature na sorpciju je

iskorišćen za izračunavanje termodinamičkih parametara: entalpije, entropije i slobodne energije sorpcije. Analiza ovih termodinamičkih parametara ukazala je da je sorpcija uglavnom fizički proces.

Sorpcija Reactive Blue 221 i Acid Blue 62 anjonskih boja na prirodnom i kalcinisanom sepiolitu je ispitivana u funkciji temperature kalcinacije, vrednosti pH, jonske jačine i temperature rastvora [142]. Sorbovana količina boje na prirodnom sepiolitu je rasla sa porastom jonske jačine rastvora pri pH-vrednostima nižim od izoelektrične tačke sepiolita. Takođe su porast temperature i sniženje pH-vrednosti rastvora doveli do povećanja sorpcionog kapaciteta. Dominantan mehanizam sorpcije ispitivanih anjonskih boja [142] je, kao i u ostalim slučajevima, elektrostatičko privlačenje anjona boje i pozitivno naelektrisanih mesta na površini sepiolita za pH-vrednosti rastvora niže od pH_{iet} sepiolita. Ravnotežni sorpcioni podaci su bili u dobroj korelaciji sa Freundlich-ovom sorpcionom izotermom.

S obzirom na mali sorpcioni kapacitet prirodnog sepiolita za anjonske zagađujuće supstance u odnosu na katjonske, sorpcioni kapacitet sepiolita za anjone se može povećati hemijskom modifikacijom koja je uobičajena metoda modifikacije glinenih minerala.

4.2. SORPCIONA SVOJSTVA KISELINSKI I BAZNO AKTIVIRANIH SEPIOLITA

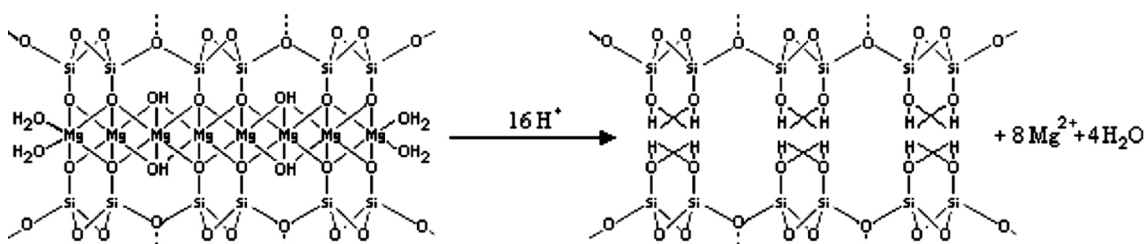
4.2.1. KISELINSKI AKTIVIRANI SEPIOLITI

Najveći broj vlakana prirodnog sepiolita se nalazi u obliku snopova, prečnika približno $0,3 \mu\text{m}$ i dužine preko $10 \mu\text{m}$. Tretmanom kiselinom snopovi vlakana sepiolita postaju tanji i kraći sa prečnikom približno $0,2 \mu\text{m}$ i dužinom od $2,5$ do $10 \mu\text{m}$, dok veze između vlakana u snopovima sepiolita postaju slabije [166]. Veze Si–O–Si koje povezuju pojedina vlakna sepiolita se kidaju i na pojedinačnim vlaknima sepiolita broj silanolnih ($\equiv\text{Si-OH}$) grupa se povećava [167].

Pri tretmanu glina kiselinom, hidratirani protoni menjaju katjone K^+ , Na^+ i Ca^{2+} između slojeva gline, kao i jone Al^{3+} , Fe^{3+} i Mg^{2+} smeštene na ivicama oktaedarskih slojeva gline [146]. Mg^{2+} -joni oktaedarskog sloja, molekuli vode i deo hidroksilnih-jona koordinaciono vezanih sa Mg^{2+} -jonima u strukturi sepiolita se menjaju jonima vodonika

tokom kiselinskog tretmana. Aktivacijom sepiolita hlorovodoničnom kiselinom na sobnoj temperaturi pri pH = 0 tokom 1 h skoro u potpunosti se uklanjaju ivični Mg^{2+} -joni i približno trećina Mg^{2+} -jona na lokacijama u blizini ivice oktaedarskog sloja [168]. Si–O–Mg–O–Si veze u sepiolitu se menjaju u dve Si–O–H veze [166]. Na taj način se joni magnezijuma iz oktaedarskog sloja izdvajaju i u strukturi sepiolita zaostaje veliki broj veoma aktivnih silanolnih grupa ($\equiv Si-OH$) koje se ponašaju kao Lewis-ove kiseline [26].

Proces kiselinske aktivacije je prikazan šematski na slici 8 [166]:



Slika 8. Kiselinska aktivacija sepiolita [166].

Tretmanom kiselinom menjaju se struktura pora i fizičko-hemijska svojstva sepiolita. Zbog uklanjanja dela magnezijuma kanali u unutrašnjosti kristala sepiolita se povezuju, tako da se deo mikropora prevodi u mezopore. Kada je većina jona magnezijuma uklonjena, deo mikropora i mezopora se širi do makropora. Takođe, mnogi zatvoreni kanali u sirovom sepiolitu se tokom tretmana kiselinom mogu otvoriti, što doprinosi povećanju zapremina pora [166].

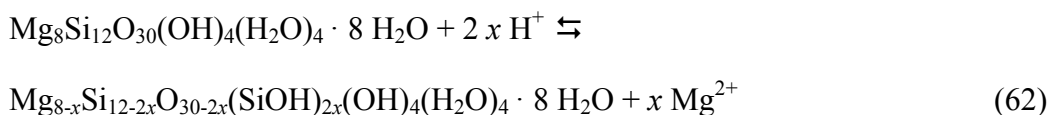
Usled rastvaranja oktaedarskog sloja magnezijuma, formiranja unutarstrukturnih dugih kanala, uz istovremeno otvaranje nedostupnih mesta, povećava se poroznost, specifična površina sepiolita [27, 137, 166] i broj površinskih kiselih centara, ali se istovremeno smanjuje kapacitet izmene jona [146].

Vrednost specifične površine sepiolita tretiranog različitim kiselinama na sobnoj i na povišenoj temperaturi (do 200 °C) određivana je u studiji [155]. Pokazano je da površina sepiolita zavisi od vrste i koncentracije korišćenih kiselina i od temperature aktivacije. Polazni, netretiran sepiolit, na sobnoj temperaturi je imao specifičnu površinu 68 m²/g. Aktivacija različitim kiselinama na sobnoj temperaturi dovođila je do porasta specifične površine sepiolita prema redosledu H₂SO₄ (250 m²/g) > HCl (170 m²/g) > HNO₃ (163 m²/g).

Međutim, aktivacijom azotnom kiselinom uz zagrevanje dobijena je najveća specifična površina sepiolita. Kiselinskom aktivacijom azotnom kiselinom uz zagrevanje na 80 °C, specifična površina sepiolita se povećavala sa porastom koncentracije kiseline. Najveća specifična površina sepiolita (487,5 m²/g) postignuta je aktivacijom sepiolita 2 M HNO₃ uz zagrevanje na 80 °C. Povećanje specifične površine sepiolita aktiviranog azotnom kiselinom sa povišavanjem temperature zagrevanja (od 100 do 200 °C) bilo je zanemarljivo.

Tokom kiselinske aktivacije deo Mg²⁺-jona koji se nalaze u oktaedarskom sloju je zamenjen protonima, H⁺ kiseline. Pored toga, karbonati u sepiolitu su delimično razloženi što je dovelo do nastanka novih pora i površina. Međutim, aktivacijom sepiolita primenom azotne kiseline uz zagrevanje postignut je veliki porast specifične površine zagrevanjem do 100 °C, a zatim postepen porast površine zagrevanjem do 200 °C. Povećanje površine sepiolita tretiranog kiselinom uz zagrevanje pripisivao se uklanjanju prvobitno prisutnih molekula strukturne vode iz strukture sepiolita kao i molekula vode formiranih tokom aktivacije kiselinom.

U radu [168] autori su proučavali promene koje su nastale u strukturi sepiolita tokom tretmana kiselinom, a koje se odnose na povećanje broja kiselih centara u kanalima i nastanak dovoljno velikog broja oktaedarskih praznina, pri čemu nije došlo do razaranja strukture. Proces uklanjanja Mg²⁺-katjona iz strukture sepiolita kiselinskim tretmanom može biti prikazan jednačinom:



Nastale silanolne grupe ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) su se ponašale kao Lewis-ove kiseline. Kada je deo uklonjenog Mg²⁺ bio jednak ili veći od 0,33, kristalna struktura sepiolita bila je razorena i dobijen je amorfni silicijum-dioksid. Pre razaranja kristalne strukture moguće je dobiti sepiolit sa različitim katjonima metala (Ni²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺...) umesto Mg²⁺-jona, da bi nakon narednog procesa termičke redukcije, nastale metalne nanočestice bile ugrađene u silikatnu matricu. Autori su izabrali Ni²⁺-katjon, jer je koordinaciona sfera Ni²⁺-jona slična koordinacionoj sferi Mg²⁺-jona.

Optimalan sastav Ni-sepiolita je dobijen nakon tretmana kiselinom pri pH = 0 tokom 1 h bez razaranja strukture.

Uticaj kiselinskog tretmana na sorpcioni kapacitet sepiolita prema jonima Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} , kao i analiza sorpcionih mehanizama ispitivana je u radu [137]. Sorpcija jona na sepiolitu je proučavana na osnovu pomeranja tačke nultog naelektrisanja, određivanjem konstanti jonizacije funkcionalnih grupa na sepiolitu, određivanjem sorpcionih izoterma i veze između količine otpuštenih Mg^{2+} -jona i količine jona Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} sorbovanih na uzorcima sepiolita. Autori su zaključili da, zahvaljujući strukturnim i hemijskim svojstvima sepiolita, zadržavanje teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+}) u mineralu može biti rezultat specifične sorpcije ili reakcije izmene katjona. Specifična sorpcija se mogla odvijati na jonima kiseonika tetraedarskog sloja, na molekulima vode na ivicama oktaedarskog sloja i na silanolnim grupama duž pravca vlakna, dok je izmena jona uključivala izmenljive katjone unutar kanala i jone iz oktaedarskog sloja uz ivice kanala. Koncentrisanje u spoljnjem sloju dvojnog električnog sloja (Stern-ovom sloju) pomoću elektrostatičkih sila je dominantan mehanizam za zadržavanje Sr^{2+} -jona na površini sepiolita.

Tokom parcijalnog kiselinskog tretmana, sačuvana je kristalna rešetka sepiolita, iako se u izvesnoj meri smanjila kristaliničnost. Manji sorpcioni kapacitet kiselinski aktiviranog sepiolita za sorpciju katjona se pripisivao smanjenju broja Mg–OH grupa, kao glavnih centara za specifičnu sorpciju i broja Mg^{2+} -jona koji su bili na raspolaganju za jonsku razmenu sa M^{2+} -jonima.

Zahvaljujući povećanju specifične površine, kiselinski aktivirani sepioliti su primenjivani za dekolorizaciju (beljenje) jestivih ulja.

Cilj studije [26] bio je ispitivanje mehanizma uklanjanja boje iz biljnih ulja na kiselinski aktiviranom sepiolitu (AAS) analizom uticaja parametara kao što su polazna koncentracija hlorofila-*a* ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$) u ulju, temperatura i doza sepiolita. Ravnotežni sorpcioni podaci su modelovani primenom Langmuir-ovog i Freundlich-ovog adsorpcionog modela.

Langmuir-ov model je imao bolju korelaciju sa eksperimentalnim podacima uz maksimalan sorpcioni kapacitet 0,36 mg/g. Langmuir-ova konstanta, K_L (kg/mg), kao mera intenziteta sorpcionog procesa imala je vrednosti 6,11 i 19,51 kg/mg na 80 i 100 °C, redom. Pod optimalnim uslovima izbeljivanja, temperatura 100 °C pri dozi sepiolita 1,5%, nivo hlorofila-*a* u ulju je smanjen sa 4,85 na 0,16 mg/kg.

Na osnovu adsorpcionih modela dobijeni podaci korišćeni su za određivanje standardne slobodne energije sorpcije (ΔG_{ads}^0), standardne entalpije sorpcije (ΔH_{ads}^0) i standardne entropije (ΔS_{ads}^0).

Sve ΔG_{ads}^0 vrednosti su bile negativne i postajale su sve negativnije sa povišenjem temperature, što je ukazivalo da je proces uklanjanja bio favorizovan povišenjem

temperature. Dobijene vrednosti $-\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ u intervalu 13,81 – 23,12 kJ/mol su tipične za fizičku sorpciju.

Vrednost $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$, od 118,62 kJ/mol, pri visokoj dozi sorbenta 1,5% AAS, je davao veći doprinos slobodnoj energiji sorpcije. Opšte je prihvaćeno da vrednosti $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ veće od 40 kJ/mol ukazuju na hemisorpciju.

Adsorpciona izoterma i termodinamički parametri su ukazivali na to da su pri niskim dozama AAS (0,5 i 1%) molekuli hlorofila-*a* fizički sorbovani, dok je pri visokim dozama AAS (1,5%) dolazilo do hemijske sorpcije zamenom Mg^{2+} -katjona u oktaedarskom sloju.

Određena je vrednost izoelektrične tačke sepiolita, $\text{pH}_{\text{iet}} \approx 5,8$. Pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iet}}$ ($\approx 5,8$), silanolne ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) grupe na spoljnoj površini AAS grade sorpciona mesta protonovanjem. Nastale protonovane SOH_2^+ grupe mogu da služe kao sorpciona mesta za vezivanje hlorofila-*a*. Takođe, pretpostavljeno je da uklanjanje Mg^{2+} -jona iz oktaedarskog sloja transformiše AAS u hidrofobni silicijum-dioksid na kome se molekul hlorofila-*a* sorbuje vezivanjem preko nepolarnog dela molekula. Međutim, zaključeno je da je AAS efikasan sorbent molekula hlorofil-*a* ne samo zbog sorpcije molekula na spoljnoj površini AAS, već i zbog izmene Mg^{2+} -jona iz oktaedarskog sloja molekulima hlorofila-*a*.

Mehanizam uklanjanja β -karotina ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$) iz biljnih ulja primenom kiselinski aktiviranog sepiolita u zavisnosti od koncentracije β -karotina, temperature izbeljivanja i doze sepiolita ispitan je u studiji [156]. Primenom Langmuir-ovog i Freundlich-ovog izotermnog modela fitovani su ravnotežni sorpcioni podaci i određen je kapacitet sorpcije zajedno sa termodinamičkim parametrima.

Na osnovu podataka dobijenih primenom adsorpcionih modela određene su: standardna slobodna energija sorpcije $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$, standardna entalpija sorpcije $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ i standardna entropija sorpcije $\Delta S_{\text{ads}}^{\theta}$. Dok su negativne vrednosti slobodne energije sorpcije ukazivale na spontanost sorpcije, mnogo veće vrednosti standardne entropije u odnosu na entalpiju sorpcije su ukazivale da je proces entropijski određen i fizički po prirodi.

Adsorpciona izoterma i termodinamički parametri su ukazivali da su se na sobnoj temperaturi molekuli β -karotina sorbovali na površini sepiolita, ali na 100 °C, pored sorpcije na površini sepiolita, molekuli su se sorbovali i unutar pora sepiolita. Sorpcioni proces je odgovarao fizičkoj sorpciji. Kiselinska aktivacija sepiolita na 80 i 100 °C, otvara pore i ograničava blokiranje pora. Afinitet β -karotina za sorpciju na unutrašnjoj

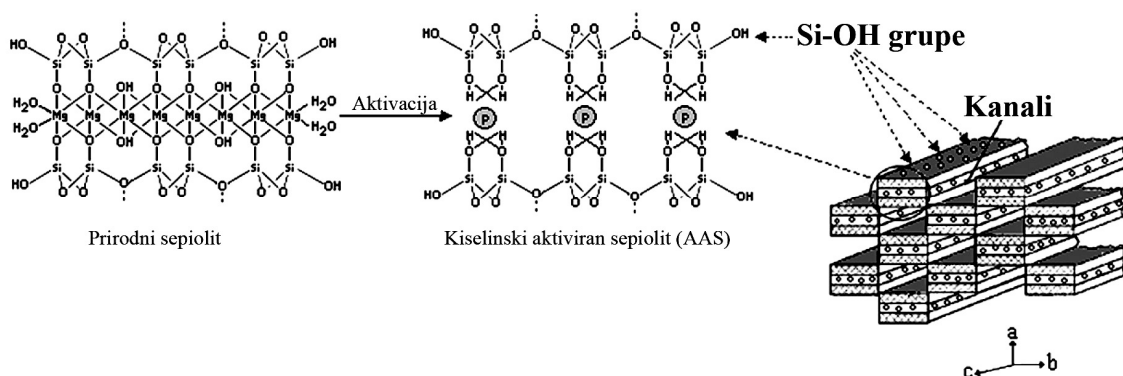
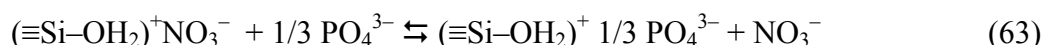
površini je bio veći u odnosu na sorpciju na spoljnoj površini. Pretpostavljeno je da se molekuli β -karotina sorbuju kako direktno na spoljnoj površini AAS tako i prodiranjem u kanale i tunele unutar kristala.

Pokazano je da je kiselinski aktiviran sepiolit veoma dobar sorbent za uklanjanje β -karotina. Nivo β -karotina u ulju je smanjen sa 42,3 na 1,60 mg/kg, pod optimalnim uslovima temperature od 100 °C i dozi sepiolita od 1,5%.

Cilj studije [166] bio je proučavanje tretmana sepiolita kiselinom i ispitivanje mikrostrukture modifikovanog sepiolita i sorpcionih svojstava prema dodekanolu ($C_{11}H_{23}CHO$). Sorpcija na modifikovanom sepiolitu bila je značajno veća nego na prirodnom, što se dovodilo u vezu sa porastom zapremine pora sepiolita tokom kiselinske aktivacije.

Ispitivanjem uticaja temperature utvrđeno je da se dodekanol najbolje sorbuje na 55 °C. Iako niske temperature pogoduju sorpciji, zbog male fluidnosti i visoke viskoznosti dodekanola, dodekanol se nije dobro sorbovao pri temperaturama nižim od 55 °C. Kada je temperatura između 55 i 65 °C, favorizovan je proces desorpcije, pa ni pri tim uslovima sorpcija dodekanola nije bila dobra.

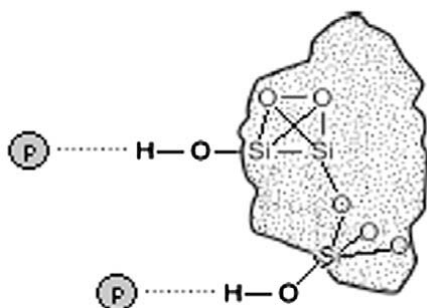
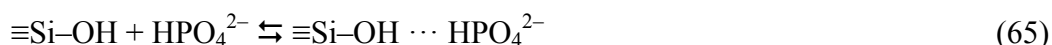
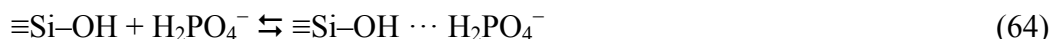
Sorpcija neorganskog fosfora u obliku fosfatnih-anjona na površini sepiolita bila je tema istraživanja studije [27]. Prema autorima ove studije, kiselinskim tretmanom sepiolita azotnom kiselinom rastvara se oktaedarski sloj magnezijuma i verovatnije je da se obrazuju jonski parovi $(\equiv Si-OH_2)^+ NO_3^-$ nego da dolazi do zamene $-OH$ grupa iz silanolnih grupa nitratnim-jonima. Autori su dalje pretpostavili da se PO_4^{3-} -joni sorbuju mehanizmom jonske izmene sa nitratnim-jonima iz formiranih jonskih parova:



Slika 9. Šematski prikaz sorpcije fosfata (P) interakcijom sa protonovanim hidroksilnim grupama u unutrašnjim kanalima strukture kiselinski aktiviranog sepiolita, AAS [27].

Fosfatni-joni mogu biti zadržani u unutrašnjim kanalima strukture sepiolita, nastalim tokom kiselinske aktivacije. Šematski prikaz sorpcije fosfora u obliku fosfata, označenih sa P prikazan je na slici 9.

Međutim, prema autorima [27] ne mogu se isključiti vezivanja mono ili dihidrogenfosfata za silanolne grupe formiranjem vodoničnih veza (slika 10), prema jednačinama 64 i 65:

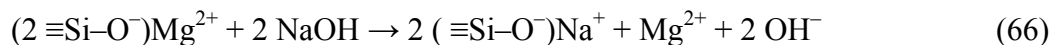


Slika 10. Sorpcija fosfora kroz obrazovanje vodonične veze [27].

Fosfatni-joni interaguju sa silanolnim grupama i na spoljašnjoj površini i u mikroporama strukture sepiolita.

4.2.2. BAZNO AKTIVIRANI SEPIOLITI

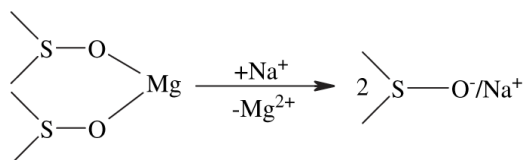
Baznim tretmanom sepiolit se menja u alkalni silikat u kome su $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ grupe silikata zamenjene $\equiv\text{Si}-\text{O}^- \text{Na}^+$ grupama [169]. Ovaj zaključak je izveden na osnovu FT-IR spektra uzorka sepiolita tretiranog natrijum-hidroksidom, pošto νOH veze (na približno 3720 cm^{-1}), karakteristične za $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ grupe, prisutne u polaznom sepiolitu nisu opažene u tretiranom uzorku. Takođe je moguće da Mg^{2+} -joni na ivicama oktaedarskih slojeva reaguju s natrijum-hidroksidom, prema jednačini [169]:



Broj baznih površinskih mesta po jedinici površine je određen sorbovanjem ugljen-dioksida. Za određivanje broja mesta, pretpostavljeno je da 1 molekul CO₂ odgovara 1 baznom mestu. Zaključeno je da bazno tretiran uzorak ima značajno veći broj baznih sorpcionih mesta u odnosu na netretirani uzorak.

FT-IR spektri bazno aktiviranog i prirodnog sepiolita nakon izlaganja dejstvu ugljen-dioksida ukazuju da se trake svojstvene vibracijama veza C=O i C-O karbonata javljaju samo kod bazno tretiranih sepiolita. Karbonati (natrijuma ili magnezijuma ili čak dvojni karbonati ovih elemenata) nastali na površini bazno aktiviranog sepiolita, izlaganog dejstvu ugljen-dioksida, su glavna razlika u odnosu na prirodni sepiolit. Zaključeno je da je baznom aktivacijom sepiolit dobio bazna svojstva i sposobnost izmene Na⁺-jona [169].

Povećan sorpcioni kapacitet prema katjonima bazno aktiviranog sepiolita u odnosu na netretirani sepiolit se objašnjavao delimičnom zamenom Mg²⁺ na površini unutrašnjih kanala Na⁺-jonima, prema šemi prikaznoj na slici 11 [170]. Na⁺-jon u bazno aktiviranom sepiolitu se lakše menja drugim katjonima u odnosu na Mg²⁺-jon u polaznom sepiolitu. Pored izmene katjona, povećan sorpcioni afinitet bazno aktiviranih sepiolita prema katjonima dovodio se u vezu sa povećanim brojem negativno naelektrisanih mesta na površini.



Slika 11. Jonska izmena pri tretiranju sepiolita natrijum-hidroksidom [170].

Prema studiji [159], sepiolit tretiran natrijum-hidroksidom zadržava prvobitnu strukturu, ali sadrži približno 6 Mg²⁺ - i 4 Na⁺-jona umesto 8 Mg²⁺-jona na 12 Si⁴⁺-jona. Nakon ove izmene, moguće je zameniti ivični Na⁺-jon bilo kojim drugim katjonom manjeg jonskog radijusa, jednostavnim postupkom katjonske izmene u polarnom medijumu.

Značajan napredak za moguću primenu sepiolita u katalizi je napravljen izmenom jednog dela Si atoma u tetraedarskom sloju atomima Al (aluminacija sepiolita). Ova izmena je imala za posledicu negativno naelektrisanu strukturu sa mogućnošću izmene katjona, pri čemu je vrednost specifične površine ostala nepromenjena. Alumina-

cija sepiolita je ostvarena tretiranjem prirodnog minerala rastvorom natrijum-aluminata i natrijum-hidroksida [159]. U strukturu su uvedeni i tetraedrski i oktaedrski alumini-
jum, pri čemu je izlužena izvesna količina silicijuma i magnezijuma. Pošto je alumina-
cijom sepiolita negativno naelektrisanje strukture poraslo približno tri puta, Al-sepiolit
je dobio karakteristike dobrog katjonskog izmenjivača [159].

Dobri bazni katalizatori na bazi sepiolita napravljeni su zamenom dela jona Mg^{2+} smeštenih na ivicama kanala sepiolita jonima alkalnih metala (Li^+ , Na^+ , K^+ i Cs^+) i ispitivani su kao katalizatori reakcije izomerizacije laktoze do laktuloze i epilaktoze. Al-
kalno tretirani sepioliti su se pokazali kao mnogo bolji katalizatori u odnosu na prirodni,
netretiran sepiolit [160].

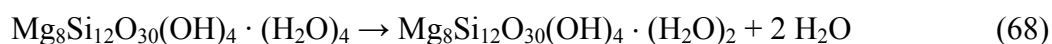
4.3. SORPCIJA NA TERMIČKI AKTIVIRANIM SEPIOLITIMA

Termički tretman sepiolita je predmet nekoliko publikacija u literaturi [33, 135, 139, 142, 153]. Zagrevanjem prirodnog sepiolita od 50 do 850 °C, usled procesa dehi-
dratacije i dehidroksilacije, masa se smanjivala za 17%. Dehidratacija se odvijala u tri
stupnja [135]:

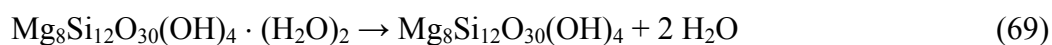
($T_{max} = 110$ °C):



($T_{max} = 325$ °C):



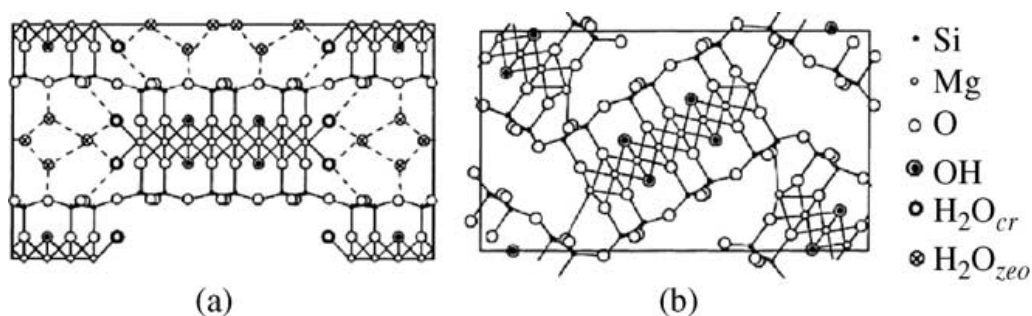
($T_{max} = 535$ °C):



Uklanjanje zeolitske vode se završavalo zagrevanjem uzorka sepiolita do 200 °C. Rešetka sepiolita nije trpela promene [135], dok su se kanali povećavali zbog uklanjanja
zeolitske vode i specifična površina sepiolita je rasla [33, 142].

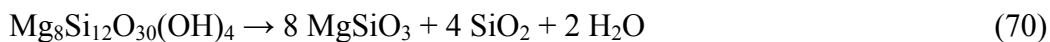
Tokom 2. i 3. stupnja dehidratacije sepiolit je gubio strukturu, koordinaciono
vezanu vodu. Polovina koordinacione vode se uklanjala u temperaturnom intervalu od
200 do 380 °C, dok se druga polovina uklanjala na višim temperaturama, između 400 i
700 °C [135].

Gubitak vezane vode, kao što se vidi na slici 12 [33], magnezijum nadoknađuje vezom sa kiseonikom susedne silikatne površine, što je dovelo do uvijanja kristala, a to je uslovalo sužavanje kanala u strukturi sepiolita. Usled nastalih strukturnih promena smanjivala se specifična površina i sorpcioni kapacitet sepiolita [33, 142]. Struktura prikazana na slici 12 (b) predstavlja strukturu anhidrida sepiolita [33].



Slika 12. Šematski prikaz strukture (a) netretiranog sepiolita i (b) anhidrida sepiolita [33].

Na približno 800 °C zbog dehidroksilacije, odnosno gubitka hidroksilnih grupa vezanih za jone magnezijuma, dolazilo je do transformacije strukture sepiolita u enstatit, $MgSiO_3$ i silicijum-dioksid, SiO_2 [135]:



Alkan i saradnici su ispitivali sorpciju boje Acid Red 57 na sorbentima koji su dobijeni termičkim tretmanom sepiolita na različitim temperaturama [33]. Specifična površina uzorka se povećala sa 342 na 357 m^2/g povišenjem temperature zagrevanja sepiolita od 105 do 200 °C, što je imalo za posledicu povećanje sorpcionog kapaciteta sepiolita prema Acid Red 57 boji. Međutim, daljim zagrevanjem sepiolita, usled uvijanja strukture i blokiranja kanala, smanjena je specifična površina i sorpcioni kapacitet sepiolita.

Uklanjanje anjonskih boja Reactive Blue 221 i Acid Blue 62 na termički tretiranom sepiolitu iz vodenih rastvora ispitano je u zavisnosti od temperature zagrevanja sepiolita [142]. Zagrevanjem sepiolita na temperaturama višim od 200 °C, specifična površina se smanjivala sa povišenjem temperature zagrevanja. Sepiolit zagrevan na 200 °C je imao maksimalan sorpcioni kapacitet. Međutim, usled efekata sinterovanja, sorpcioni

kapacitet sepiolita prema anjonskim bojama se smanjivao sa povišenjem temperature zagrevanja.

Rezultati ispitivanja sorpcije anjonske tekstilne boje Remazol Red B (RRB) na termički i kiselinski aktiviranim sepiolitima [139] su pokazali da kiselinski aktiviran sepiolit ima veći sorpcioni kapacitet, za $\text{pH} = 2 - 3$ pri vremenu uravnotežavanja 120 min. Kao polazni materijal je korišćen mrki sepiolit, poznat kao trgovački sepiolit dobijen iz Eskişehir-a (Turska). Prečišćen sepiolit je termički tretiran zagrevanjem na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 1 h da bi se povećala specifična površina. Ovaj termički aktiviran sepiolit (TAS) je tretiran $0,75\text{ M HCl}$ tokom 4 h na $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri odnosu čvrste prema tečnoj fazi $1\text{ g} : 15\text{ cm}^3$ da bi se pripremio kiselinski aktiviran sepiolit (AAS). Specifične površine su bile za TAS i AAS $242,98$ i $421,11\text{ m}^2/\text{g}$, redom. Povećanje specifične površine kiselinskom aktivacijom je protumačeno činjenicom da se, u kiselim uslovima, molekuli vode koji su vezani za jone magnezijuma u strukturi sepiolita i jedan deo hidroksilnih-jona menjaju H^+ -jonima.

Sorpcioni kapacitet AAS je bio značajno veći nego kapacitet TAS za sve polazne koncentracije sorbata i temperature. Ovakav rezultat se tumačio pozitivno naelektrisanom površinom AAS prouzrokovanom tretmanom kiselinom, jakim elektrostatičkim interakcijama između pozitivno naelektrisane površine AAS i anjona boje, kao i porastom vrednosti specifične površine AAS u odnosu na TAS.

Ispitivana je zavisnost sorpcije RRB na aktiviranim sepiolitima od početne pH-vrednosti suspenzije u opsegu od 2 do 11. Rezultati su pokazali da se sorpcija boje smanjivala sa porastom pH-vrednosti sistema, što je tumačeno promenom naelektrisanja površine sorbenta.

Sorpcija RRB na AAS i TAS se mogla opisati primenom Langmuir-ovog modela. Kinetika sorpcije je analizirana pomoću Lagergren-ovog kinetičkog modela pseudo-prvog reda, modela pseudo-drugog reda i modela difuzije unutar čestice za različite temperature ($20, 30$ i $40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Rezultati su pokazivali da brzina sorpcije može biti opisana modelom drugog reda. Kinetički rezultati za oba sorbenta (TAS i AAS) su pokazivali da se proces sorpcije sastoji od tri faze: početne brze faze, druge spore i treće još sporije faze. U prvoj fazi RRB je sorbovana na sorpcionim mestima spoljašnje površine čestica sorbenta. U drugoj i trećoj fazi, molekuli boje polako difunduju u pore sorbenta i sorbuju se na sorpciona mesta unutrašnje površine sorbenata. Uticaj tempe-

rature je takođe korišćen za izračunavanje termodinamičkih parametara. Analiza termodinamičkih parametara ukazivala je da je sorpcija po prirodi fizička, zbog malih vrednosti energije aktivacije sorpcije, koja je iznosila $13,251 \text{ kJ mol}^{-1}$ za TAS i $26,332 \text{ kJ mol}^{-1}$ za AAS. Male vrednosti E_a ukazivale su na malu potencijalnu barijeru i potvrđivale da je priroda sorpcije na uzorcima sepiolita fizička.

Primenom šaržnih eksperimenata analizirana je sorpcija hloridazona iz vodenog rastvora na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ na uzorcima sepiolita termički tretiranim na $110, 200, 400$ i $600 \text{ }^\circ\text{C}$ i na uzorcima sepiolita tretiranim sumpornom kiselinom dve različite koncentracije ($0,25$ i $1,0 \text{ M}$) [153].

Hemijski sastav prirodnog, termički tretiranog i kiselinom tretiranog sepiolita dobijen elementarnom analizom uzoraka bio je u saglasnosti sa rezultatima koje su dobili i drugi autori i ukazivao je na smanjenje sadržaja Mg^{2+} -jona, posebno pri tretmanu kiselinom ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$) zbog delimičnog razaranja oktaedarskog sloja [153].

Termički tretman dovodio je do smanjenja specifične površine, zbog uvijanja strukture i smanjenja kanala unutar kristala sepiolita sa porastom temperature [153]. S druge strane kiselinom tretirani sepioliti su imali veću specifičnu površinu i što je tretman bio intenzivniji specifična površina je bila veća. Povećanje specifične površine s povećanjem intenziteta kiselnog tretmana je objašnjeno intenzivnijim reagovanjem oktaedarskog sloja magnezijuma sa kiselinom, pri čemu se stvaraju dve nove, veoma reaktivne površine, koje sadrže silanolne grupe podložne kondenzaciji [153]. Sa porastom količine izluženog magnezijuma smanjivala se kristaliničnost čvrste faze uz istovremen porast specifične površine i površine mezopora.

Količina sorbovanog hloridazona bila je veća kako je temperatura termičkog tretmana rasla od 110 do $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Nasuprot tome, intenzivniji tretman kiselinom dovodio je do manjeg afiniteta sepiolita prema hloridazonu.

Eksperimentalni rezultati su fitovani Freundlich-ovim modelom da bi se odredila Freundlich-ove konstanta K_f , koja ukazuje na sorpcioni kapacitet odnosno afinitet adsorbenta prema adsorbatu. Vrednosti konstante K_f su bile u opsegu od $2,89 \text{ mg/kg}$ za uzorak sepiolita aktiviran $1,0 \text{ M}$ rastvorom sumporne kiseline do 164 mg/kg za uzorak sepioita aktiviran termički na $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Dakle termički tretman značajno je povećavao sorpcioni kapacitet sepiolita prema hloridazonu, dok je kiselinom tretman prouzrokovao smanjenje količine sorbovanog hloridazona.

4.4. SORPCIONA SVOJSTVA SEPIOLITA FUNKCIONALIZOVANIH POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA

4.4.1. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA KATJONSKIM POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA

Sorpcija katjonskih površinski aktivnih materija na prirodnim glinenim mineralima uključuje izmenu katjona gline organskim katjonima i hidrofobno vezivanje. Nekoliko studija je pokazalo da gline modifikovane viškom organskih katjonskih površinski aktivnih materija mogu imati pozitivno naelektrisanje na svojim spoljašnjim površinama [120 – 124, 127 – 129]. Pri malom sadržaju površinski aktivnih materija, površinski aktivni katjoni su zadržavani putem jonske izmene i na kraju, eventualno, obrazuju jedan sloj. Kako količina raspoloživih površinski aktivnih materija raste, van der Waals-ove interakcije između ugljovodoničnih krajeva prouzrokuju obrazovanje dvosloja ili fragmenata dvoslojeva.

Kao i kod drugih glinenih minerala, prisustvo izmenljivih katjona u strukturi omogućava modifikaciju sepiolita katjonskim površinski aktivnim materijama. Za razliku od sorpcije katjonskih površinskih aktivnih materija između slojeva slojevitih glinenih minerala, kod sepiolita izmenljivi katjoni se nalaze na ivicama slojeva i sorpcija je ograničena spoljašnjom površinom sepiolita. Organomodifikovani sepioliti imaju povećanu sposobnost sorbovanja hidrofobnih kontaminanata iz rastvora, ali mogu biti veoma interesantni i za druge namene jer su, pored površinskih i reaktivnih svojstva organokatjonskih modifikatora, zadržali mehanička svojstva strukture sepiolita.

Lemić i saradnici [136] su proučavali mehanizam funkcionalizacije sepiolita kvaternarnim aminima: stearildimetilbenzilamonijum-hloridom (SDBAC), distearildimetilamonijum-hloridom (DDAC) i heksadeciltrimetilamonijum-hloridom (HTAC). Fitovanjem eksperimentalnih podataka Langmuir–Freundlich-ovim modelom, odredili su da sepiolit ima najveći sorpcioni kapacitet za SDBAC (324% CEC), zatim za DDAC (278% CEC) i najmanji za HTAC (258% CEC).

Otpuštanje Mg^{2+} -jona tokom sorpcionih procesa bilo je veće nego što iznosi vrednost CEC za sepiolit zbog istovremenog rastvaranja ovog minerala u vodi. Izmenljivi Mg^{2+} -joni su određeni kao razlika između količina Mg^{2+} koji je oslobođen tokom

tretmana sepiolita rastvorom NaCl i količine Mg^{2+} koji je oslobođen tokom tretmana sepiolita vodom pod istim uslovima.

Molekuli površinski aktivnih materija su obrazovali monosloj, odnosno dvosloj na površini sepiolita. Prvi sloj je nastao izmenom katjona sepiolita organskim katjonima, dok se drugi sloj zadržava hidrofobnim vezivanjem između velikih organskih molekula prvog i drugog sloja. Takođe, na spoljašnjoj površini sepiolita, gde se javljaju neutralna mesta, organomineralni kompleksi su mogli biti obrazovani povezivanjem organskog katjona i neutralnog mesta [136].

Koncentracija površinski aktivnih materija potrebna za obrazovanje micela (CMC) je obično mala i zavisi od vrste površinski aktivnih materija, temperature i jonske jačine [136]. Korišćeni su rastvori SDBA-hlorida čije koncentracije su bile manje, odnosno veće od CMC i iz kojih se SDBA sorbovao na površinu sepiolita obrazujući monoslojni, odnosno micelarni sistem, redom. Koncentracije rastvora površinski aktivnih materija DDAC i HTAC su bile veće od CMC, što je prouzrokovalo obrazovanje drugog sloja površinski aktivnih materija na površini sepiolita.

Rezultati sorpcije vodene pare na uzorcima organosepiolita su ukazivali na smanjenu sorpciju vode pri niskim sadržajima površinski aktivnih materija, koji su približno odgovarali monoslojnoj pokrivenosti i pojačanim hidrofobnim svojstvima površine. Porast sorpcije vode dovodio se u vezu sa pojačavanjem hidrofilnih svojstava uzoraka organosepiolita, koje je izazvano obrazovanjem drugog sloja površinskog aktivanta na površini sepiolita.

Diferencijalno-termijskom analizom je potvrđeno prisustvo organske komponente u strukturi sepiolita, odnosno dobijanje organosepiolita. Temperature egzotermnih pikova na DTA krivama su zavisile od sadržaja modifikatora i potvrdile obrazovanje više slojeva na površini sepiolita.

Sorpcija katjonskog poliakrilamida (PAM) iz vodenih rastvora na sepiolitu je ispitivana u zavisnosti od temperature termičkog tretmana sepiolita, pH-vrednosti vodenog rastvora, jonske jačine i temperature odvijanja sorpcionog procesa [171].

Specifična površina termički tretiranih sepiolita se povećavala do temperature zagrevanja 200 °C i potom kontinualno opadala sa daljim porastom temperature zagrevanja. U skladu sa porastom specifične površine, rasla je sorbovana količina PAM na

sepiolitu i dostigla maksimalnu vrednost na uzorku koji je dobijen zagrevanjem sepiolita na 200 °C.

Usled elektrostatičkog odbijanja pozitivno naelektrisanog PAM i pozitivno naelektrisanje površine sepiolita pri niskim pH-vrednostima ($\text{pH} < 5,50$) smanjivao se sorpcioni kapacitet PAM na sepiolitu. Sorpcioni kapacitet PAM na sepiolitu je rastao sa porastom pH od 5,50 do 11,00.

Langmuir-ov model izoterme bolje je opisivao sorpcione izotermne ravnotežne podatke nego Freundlich-ov model. Podaci dobijeni na osnovu sorpcionih izoterma za različite temperature su korišćeni za izračunavanje Gibbs-ove energije, entalpije i entropije sorpcije. Vrednost entalpije ΔH^{θ} sorpcije, izračunata za stepen pokrivenosti površine sepiolita 0,5, iznosila je 24,3 kJ/mol, ukazujući da je proces endoterman. Zaista, sorpcija PAM na sepiolitu je rasla sa porastom temperature od 25 do 55 °C.

Porast jonske jačine rastvora od 0 do 0,1 mol/dm³ imao je kao posledicu porast koncentracije PAM u sorbovanom sloju.

Zeta potencijali sepiolita su mereni u vodi i vodenim rastvorima PAM različitih koncentracija i pH-vrednosti. Na osnovu eksperimentalnih rezultata zaključeno je da: (1) vrednost pH jako utiče na zeta potencijal sepiolita, (2) sepiolit ima izoelektričnu tačku na $\text{pH} \approx 6,6$ u vodi i na $\text{pH} \approx 8,0$ u rastvoru PAM koncentracije 250 mg/dm³, (3) zeta potencijal PAM-sepiolita raste sa porastom količine sorbovanog PAM, čime se menja naelektrisanje površine od negativne do pozitivne vrednosti.

Nakon sorbovanja na površini sepiolita zapažena je veoma mala desorpcija PAM, pa se sepiolit smatrao efikasnim sorbentom ovog katjonskog polimera iz vodenih rastvora [171].

Određivanje sorpcionog kapaciteta i objašnjenje sorpcionog mehanizma tipičnih kvaternarnih amina, dodeciltrimetilamonijum-bromida (DTAB) i heksadeciltrimetilamonijum-bromida (HTAB) i primarnog amina dodecilamin-hidrohlorida (DAH) prirodnog i aktiviranih sepiolita bila je tema studije [146].

Sepiolit korišćen u ovoj analizi je turskog porekla, a aktiviran je: (1) termički, (2) azotnom kiselinom i (3) kombinacijom i termičkog i kiselinskog tretmana.

Na osnovu sorpcionih izoterma primarnog amina (DAH sa dužinom lanca, C₁₂) i kvaternarnih amina (DTAB, sa dužinom lanca, C₁₂ i HTAB, sa dužinom lanca, C₁₆) na netretiranom sepiolitu (na 298 K ± 2 K), uočeno je da se kvaternarni amini talože, dok

se primarni amini ne talože na pH-vrednostima iznad približno 7. Pošto je pH-vrednost suspenzije netretiranog sepiolita oko 8,5 pri analiziranim koncentracijama amina, zabeleženo je taloženje amina na površini sepiolita. Kako je vrednost pH opadala težnja amina da se talože je takođe bila manja.

Iz doprinosa taloženja amina ukupnom izdvajanju, određena je sorpcija, kao razlika (sorpcija = izdvajanje – taloženje).

Mada oblast platoa izoterme za DAH nije bio određivan, poređenjem sorpcionih izotermi zaključeno je da se primarni amin isto sorbovao kao i kvaternarni amin sa istom dužinom lanca na početku sorpcije, dok se kasnije, u uzlaznom delu sorpcione izoterme, sorbovao u većoj meri.

Na osnovu maksimalnih adsorpcionih kapaciteta po jedinici površine koje su odgovarale platoima sorpcionih izotermi za DTAB i HTAB, određene su vrednosti pakovanja za molekule amina na površini sepiolita. Pošto je površinsko pakovanje DTAB i HTAB molekula u saglasnosti sa površinom poprečnog preseka za date molekule amina, dobijene vrednosti su ukazivale da je u oba slučaja (DTAB i HTAB) površina prirodnog sepiolita pokrivena jednim slojem molekula.

Sorpcione izoterme i primarnog i kvaternarnih amina su imale tri oblasti, u kojima su nagibi različiti. U prvoj oblasti sorpcija se odvijala na račun izmene jona magnezijuma iz strukture sepiolita i amonijum-jona površinski aktivne materije.

U drugoj oblasti u kojoj je nagib bio bitno veći u odnosu na nagib u prvoj oblasti, bitnu ulogu u procesu sorpcije pored izmene jona imale su lanac – lanac interakcije između ugljovodoničnih lanaca koji pripadaju molekulima amina. Porast nagiba izoterme je bio veći u slučaju kada ugljovodonični lanac ima veći broj C atoma, ukazujući da su jače lanac – lanac interakcije između molekula amina, odnosno veća sorpcija u sistemu.

Dok kvaternarni amini nisu bili podložni obrazovanju vodoničnih veza jer nemaju slobodne elektrone, dotle primarni amini kao donori elektrona mogli su lako obrazovati vodoničnu vezu sa zeolitskom vodom ili koordinaciono vezanom vodom sepiolita, koje se ponašaju kao donori protona. Na taj način, u prvoj i nešto manje izraženo u drugoj oblasti, primarni amini mogli su biti sorbovani i formiranjem vodonične veze sa površinom sepiolita, pored sorbovanja mehanizmom izmene jona. Prisustvo vodonične

veze uticalo je na povećanu sorpciju DAH i veći nagib sorpcione izoterme u odnosu na sorpciju DTAB u drugoj oblasti.

Treća oblast sorpcije odgovarala je obrazovanju platoa sorpcionih izotermi. Iako kvaternarni amini imaju različite dužine lanaca i samim tim veličine, oba su obrazovala monosloj u oblasti platoa izoterme i ugrađeni su u pore sepiolita. Prosečna veličina pora sepiolita korišćenih u ovom radu bila je 37 Å a prečnik polarne glave kvaternarnog amonijum-jona, R_4N^+ je bio 5,69 Å. Ovo je ukazivalo da oba kvaternarna amina mogu da se smeste u pore sepiolita. Takođe, naglašeno je da nije bilo neophodno da se ceo molekul smesti u poru, ali smeštao se polarni deo molekula.

Termičkim i kiselinskim tretmanom sepiolita je bilo postignuto povećanje specifične površine sepiolita, međutim povećanje sorpcije površinski aktivnih amina nije bilo zabeleženo. Vrednost specifične površine sepiolita je bila višestruko uvećana termičkom i kiselinskom aktivacijom. Bez obzira na porast vrednosti specifične površine sorbenta, sorpcioni kapacitet po jedinici mase je bio praktično jednak kapacitetu netretiranog sepiolita, dok je sorpcioni kapacitet po jedinici površine bio značajno smanjen. Ovo je pripisivano porastu broja mikropora, u koje nisu mogli ući molekuli katjonske površinski aktivne materije, kao i izluživanju magnezijuma iz oktaedarskog sloja. Takođe, uklanjanje zeolitske vode termičkim tretmanom je doprinosilo nemogućnošću obrazovanja vodonične veze primarnih amina i time smanjenju njihove sorpcije [146].

4.4.2. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA ANJONSKIM POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA

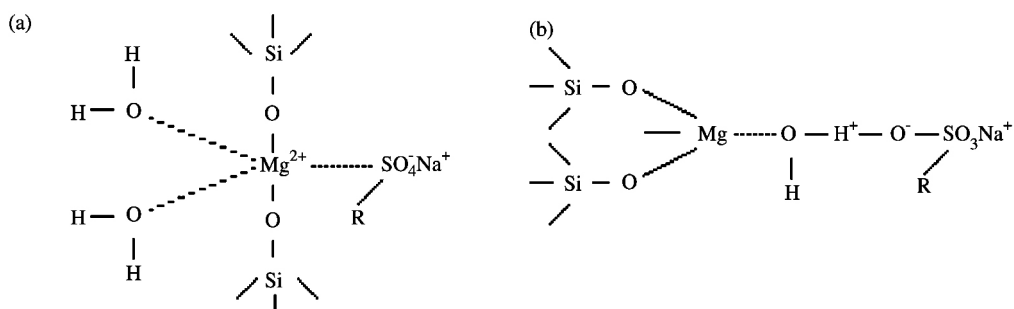
Zbog negativnog naelektrisanja sepiolita pri uobičajenim pH-vrednostima vode, ne može se očekivati značajna sorpcija anjonskih površinskih aktivnih materija iz vode na sepiolitu. Međutim, u studiji [147] ispitivana je mogućnost sorpcije tipičnih anjonskih površinski aktivnih materija natrijum-dodecilsulfata, $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (SDS) i natrijum-dodecilbenzensulfonata, $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ (SDBS) na sepiolitu i razmatrani su mogući mehanizmi sorpcije. Kao moguća sorpciona mesta na sepiolitu za sorpciju anjonskih površinski aktivnih materija posmatrana su zeolitska i koordinaciono vezana voda i joni magnezijuma [147].

Izoelektrična tačka sepiolita pri koncentraciji čvrste faze 0,2% iznosila je 3,2, a pri koncentraciji čvrste faze 5% imala je vrednost 6,3. Ovo povećanje izoelektrične ta-

čke je tumačeno porastom sadržaja Mg sa porastom koncentracije čvrste faze [147]. Sepiolit sa izoelektričnom tačkom oko 6 je bio negativno naelektrisan na prirodnim pH-vrednostima sistema sepiolit – voda, pa je, prema tome, izdvajanje anjonskih površinski aktivnih materija na površini sepiolita posredstvom elektrostatičkog privlačenja bilo malo verovatno.

Sorpcione izoterme alkilsulfata i alkilbenzensulfonata na sepiolitu dobijene na sobnoj temperaturi pokazivale su tri oblasti.

Pretpostavljeno je da anjonske površinski aktivne materije u prvoj oblasti sorpcione izoterme su mogle biti sorbovane na sepiolitu na dva načina. Prvi je bio stvaranjem vodonične veze između atoma kiseonika anjonske grupe i atoma vodonika vezane vode ili zeolitske vode. Drugi je bio stvaranjem kompleksa anjonske površinski aktivne materija sa Mg^{2+} -jonima u oktaedarskom sloju. Na slici 13 šematski su prikazani mehanizmi sorpcije SDS na sepiolitu u prvoj fazi sorpcione izoterme.



Slika 13. Načini sorpcije SDS na sepiolitu: (a) obrazovanje kompleksa između Mg^{2+} -jona u oktaedarskom sloju i anjonskih grupa polarnog dela površinski aktivnih materija (b) vodonične veza između O atoma anjonske grupe polarnog dela površinski aktivnih materija i H atoma koordinaciono vezane ili zeolitske vode [147].

Za drugu oblast sorpcionih izoterma bio je karakterističan nastanak taloga magnezijum-dodecilsulfata ili magnezijum-dodecilbenzensulfonata (MgR_2), gde R predstavlja lanac alkilsulfata iz SDS ili alkilbenzensulfonata iz SDBS. Obrazovanje taloga MgR_2 zapaženo je na površini sepiolita i u zapremini rastvora. Treća oblast je predstavljala plato sorpcionih izoterma.

Zaključeno je da je prisustvo Mg^{2+} -jona u strukturi sepiolita ključno za sorpciju anjonskih površinski aktivnih materija. Međutim, merenjem koncentracije Mg^{2+} -jona u rastvoru pokazano je da mehanizam izmene jona nije moguć.

Uticaj temperature na sorpciju SDS na sepiolitu je iskorišćen da bi se izračunale slobodna energija sorpcije ΔG^0_{ads} i entalpija sorpcije ΔH^0_{ads} . Niska vrednost ΔH^0_{ads} (1,87 kJ/mol) je ukazivala na fizičku prirodu sorpcije anjonske površinski aktivne materije na sepiolitu. ΔH^0_{ads} je odgovarala entalpiji sorpcije putem obrazovanja vodoničnih veza (1 – 2 kJ/mol) [147].

4.4.3. SORPCIONA SVOJSTVA SEPIOLITA FUNKCIONALIZOVANIH KATJONSKIM POVRŠINSKI AKTIVNIM MATERIJAMA

Özcan i saradnici [20] su proučavali sorpciju boje Acid Blue 193 (AB193) iz vodenih rastvora na sepiolitu koji je modifikovan dodeciletildimetilamonijum-bromidom (DEDMA-Br). DEDMA-sepiolit je pripremljen polazeći od natrijumom zasićenog sepiolita. DEDMA-Br je dodavan u količini koja je bila dva puta veća od kapaciteta izmene katjona sepiolita.

FT–IR spektroskopijom je potvrđena funkcionalizacija sepiolita, na osnovu traka na 2856 i 2929 cm^{-1} , koje odgovaraju CH_2 grupama iz katjona DEDMA.

Sorpcija boje na DEDMA-sepiolitu je ispitivana pri različitim koncentracijama boje, u toku različitih vremenskih intervala i pri različitim temperaturama. Sorbovana količina boje se povećavala sa povećanjem koncentracije boje u rastvoru, kao i sa povećanjem vremena uravnotežavanja do 60 minuta, kada je uspostavljena ravnoteža.

Kinetički modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model unutar-čestične difuzije su korišćeni da bi se opisala kinetika sorpcije i da bi bile određene konstante brzine. Podaci su se dobro opisivali kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, ali su takođe sledili model spoljašnje difuzije tokom prvih 10 min i potom unutar-čestični difuzioni model tokom sledećih 75 min, što govori da unutar-čestična difuzija nije jedini stupanj koji kontroliše ukupnu brzinu sorpcionog procesa.

Sa povišenjem temperature (od 20 do 50 °C) sorpcioni kapacitet DEDMA-sepiolita prema boji AB193 je opadao od 0,256 do 0,193 mmol/g, za početnu koncentraciju od $3,5 \times 10^{-4}$ M, ukazujući da je sorpcija AB193 na površinski modifikovanom sepiolitu egzoterman proces koji se bolje odvija na niskim temperaturama. S obzirom da porastom temperature slabe privlačne sile između AB193 i DEDMA-sepiolita, pretpostavljeno je da je sorpcioni proces po prirodi fizički. U prilog fizičkoj prirodi sorpcije

išla je i činjenica da je porast temperature povećavao brzinu uspostavljanja ravnoteže, ali dovodio do smanjenja sorpcionog kapaciteta.

Uočeno je da sorpcija boje na DEDMA-sepiolitu veoma zavisi od pH-vrednosti rastvora. Sa smanjenjem pH-vrednosti rastvora, pozitivno naelektrisanje površine DEDMA-sepiolita se povećavalo, pa je dolazilo do intenzivnijeg elektrostatičkog privlačenja između anjona boje i pozitivno naelektrisanih sorpcionih mesta, što je imalo za posledicu povećanje sorpcionog kapaciteta. Maksimalni sorpcioni kapacitet postignut je na $\text{pH} = 1,5$, što je objašnjeno jakim elektrostatičkim interakcijama između katjona DEDMA-sepiolita ($-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$) i anjona boje.

Rezultati ispitivanja su dobro fitovani Freundlich-ovim modelom, pri čemu je vrednost Freundlich-ove konstante K_f ukazivala na veliki sorpcioni kapacitet DEDMA-sepiolita, dok je vrednost Frojndlihove konstante n (veća od 1) ukazivala na fizičku prirodu sorpcionog procesa, odnosno na uspostavljanje slabih veza sorbent – sorbat [20]. Vrednost energije aktivacije sorpcije u intervalu 5 – 40 kJ/mol (+12,55 kJ/mol) je potvrdila fizičku prirodu sorpcije. Niska vrednost entalpije sorpcije (–21,48 kJ/mol) ukazivala je na slabe privlačne sile sorbent – sorbat, a negativna vrednost da je sorpcija boje AB193 na DEDMA-sepiolitu egzoterman proces. Negativna entropija (–64,18 J/(mol K)) ukazivala je na opadanje stepena slobode sorpcionih mesta [20].

Rezultati ispitivanja su pokazali da se funkcionalizacijom dodeciletildimetilamonijum-bromidom sorpcioni kapacitet sepiolita za boju AB193 povećava dva puta.

Ispitivana je takođe i sorpcija boje Acid Red 57 (AR57) iz vodenog rastvora na dodeciletildimetilamonijum-sepiolitu (DEDMA-sepiolit) [172]. Utvrđeno je da sorpcija veoma zavisi od vrednosti pH, vremena kontakta i temperature.

I u ovom slučaju, kinetički model pseudo-drugog reda je veoma dobro opisivao rezultate sorpcije pri različitim vremenima, za različite temperature. Međutim, sorpcija boje na površinski modifikovanom sepiolitu je složen proces koji nije mogao biti uspešno opisan primenom jednog kinetičkog modela. U skladu s tim, unutar-čestična difuzija je imala značajnu ulogu, ali nije jedini stupanj koji je određivao ukupnu brzinu sorpcije.

Rezultati ispitivanja sorpcije do uspostavljanja ravnoteže su imali veoma dobro slaganje sa Freundlich-ovim adsorpcionim modelom. Maksimalna sorpcija (425,0 mg AR57/g DEDMA-sepiolita) je zabeležena na $\text{pH} = 2$ pri 20 °C, slično kao i kod boje

AB193. Takođe, sa povišenjem temperature sorpcioni kapacitet površinski modifikovanog sepiolita prema AR57 je opadao (od 393,4 mg/g na 20 °C do 323,3 mg/g na 50 °C), ukazujući na egzotermnost sorpcije. Mala vrednost energije aktivacije sorpcije E_a (+9,82 kJ/mol) potvrđivala je fizičku prirodu sorpcije AR57 na površinski modifikovanom sepiolitu, dok je niska vrednost entalpije sorpcije, $\Delta H^\theta = -7,87$ kJ/mol, ukazivala na veoma slabe privlačne sile između molekula adsorbovane boje i površinski modifikovanog sepiolita. Vrednosti za ΔG^θ su bile pozitivne pa prema tome sorpcija nije bila spontana i negativne vrednosti za ΔS^θ su ukazivale na opadanje neuređenosti na dodirnoj površini čvrsta faza sorbenta/rastvor sorbata. Rezultati koji su dobijeni tokom ovog istraživanja su bili veoma slični rezultatima sorpcije boje AB193, što se i moglo očekivati, imajući u vidu da su u pitanju anjonske boje slične strukture.

Ozdemir i saradnici [173] su ispitivali afinitet prirodnih i modifikovanih sepiolita i zeolita prema reaktivnim azo bojama (Reactive Black 5, Red 239 i Yellow 176) određivanjem njihovog sorpcionog kapaciteta i analiziranjem mehanizma sorpcije.

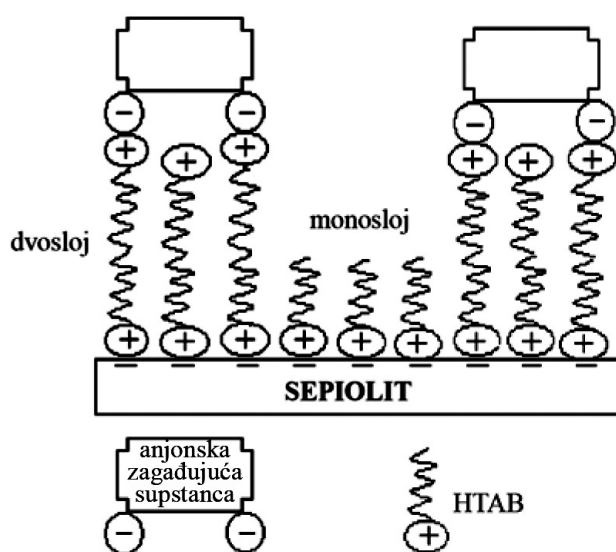
Pošto je vrednost izoelektrične tačke prirodnog sepiolita približno 6, na prirodnim pH-vrednostima sistema sepiolit – vodeni rastvor azo boje na površini sepiolita preovladava negativno naelektrisanje. Pod ovim uslovima reaktivne azo boje, koje sadrže negativno naelektrisane sulfonatne grupe, elektrostatički se odbijaju od negativno naelektrisane površine sepiolita, pa je sorpcioni kapacitet prirodnog sepiolita mali. Sorpcione izoterme za tri azo boje na prirodnom sepiolitu pokazivale su linearan porast do ravnotežne koncentracije boje od 100 mg/dm³, pri kojoj je postignut plato sorpcionih izoterma i maksimalan kapacitet sorpcije približno 0,5 – 1 g reaktivne boje/kg sepiolita, pa je zaključeno da prirodni sepiolit ima veoma mali afinitet prema reaktivnim bojama.

Da bi se povećao sorpcioni kapacitet azo boja, površina sepiolita je modifikovana tipičnom katjonskom površinski aktivnom materijom, heksadeciltrimetilamonijum-bromidom, C₁₉H₄₂BrN (HTAB).

Međutim, tokom izvođenja sorpcionih testova, zavisno od početne koncentracije rastvora boje, pH-vrednosti rastvora i odnosa čvrsto/tečno, zapaženo je stvaranje taloga na površini sepiolita i u zapremini rastvora. Do nastajanja taloga dolazilo je usled elektrostatičkih interakcija anjonskih grupa molekula boje i katjonskih polarnih delova molekula površinskog aktivanta. Na osnovu niza eksperimenata uočeno je da bez obzira

na početne koncentracije rastvora boje i pH-vrednosti rastvora, do obrazovanja taloga neće doći ukoliko je koncentracija čvrste faze $\leq 0,1\%$.

Sorpcija molekula boje na površini HTAB-sepiolita veoma je zavisila od pakovanja molekula HTAB na površini sepiolita. Pod uslovima pod kojima je sepiolit modifikovan, na površini sepiolita se nalazilo približno 1,52 sloja površinski aktivne materije (HTAB). Molekuli HTAB ne samo da neutrališu negativno naelektrisanje i daju hidrofobnost površini sepiolita, već je čine i delimično pozitivno naelektrisanom. Mehanizam sorpcije anjonske boje na površinski modifikovanom sepiolitu je šematski prikazan na slici 14 [173].



Slika 14. Šematski prikaz sorpcije anjonske boje na HTAB modifikovanoj površini sepiolita [173].

4.5. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA KOVALENTNIM VEZIVANJEM ORGANOSILANA

Pored funkcionalizacije sepiolita sorpcijom organskih katjona ili polikatjona, značajni su i drugi tipovi površinskih funkcionalizacija: (1) sorpcija polivalentnih metalnih jona spojenih sa organskim kiselim grupama (sorpcija sapuna), (2) esterifikacija površinskih silanolnih grupa sa alkoholima u cilju dobijanja SiOR grupa na površini, (3) oblaganjem površine organskim polimerima različitih tipova i (4) reakcijama površinskih silanolnih grupa sa organosilanima do obrazovanja površinskih Si–O–SiR₃ grupa ili sličnih višestruko vezanih (SiO)₂SiR₂ grupa [174].

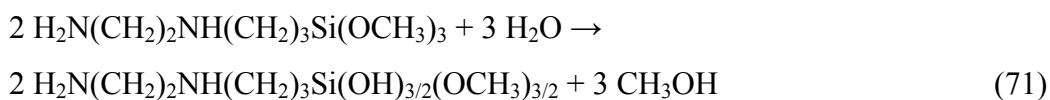
Međutim, jedino poslednji tip površinske funkcionalizacije je u većoj meri primenjivan za funkcionalizaciju materijala na bazi SiO₂ [130 – 132] zbog jednostavnog izvođenja i visoke termičke stabilnosti funkcionalizovanog materijala, otpornog na dejstvo organskih rastvarača i vode [135, 174]. Uklanjanjem ili izmenom površinskih hidroksilnih grupa, organosilani smanjuju hidrofilnost površine i kao ishod daju materijal koji ispoljava hidrofobna svojstva [174, 175]. Organosilanizirani silikatni materijali su primenjivani kao sorbenti u cilju selektivnog uklanjanja metala iz vodenih rastvora.

Organosilani su supstance opšte formule R-(CH₂)_n-SiX₃ [176]. X je grupa koja je podložna hidrolizi i obično je to alkoksi (najčešće metoksi -OCH₃ ili etoksi -OC₂H₅), aciloksi, halogen ili amino grupa. Hidrolizom ovih grupa nastaju reaktivne silanolne grupe, koje potom mogu biti kondenzovane sa drugim silanolnim grupama. R je organska funkcionalna grupa koja ne podleže hidrolizi, ali koja svojim karakteristikama određuje karakteristike organosilana. Reaktivna R grupa može biti vinil (-HC=CH₂), amino (-NH₂), ili merkaptto (-SH) ili može sadržati više hemijskih funkcionalnih grupa (H₂N(CH₂)₂NH-). Grupa R je najčešće propilen grupom odvojena od silicijuma, pa je formula najvećeg broja organosilana R-(CH₂)₃-SiX₃ [176].

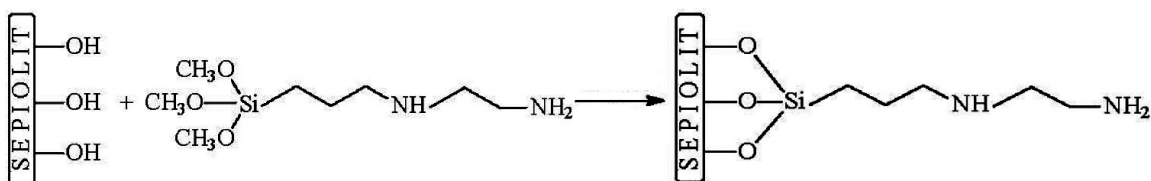
Za površinu sepiolita molekuli organosilana se kovalentno vezuju reakcijom kondenzacije sa površinskim silanolnim grupama, odnosno reakcijom alkoksi grupa silana i površinskih funkcionalnih grupa [135, 174 – 178]. Veoma velika gustina silanolnih grupa (2,2 grupa/100Å²) [135] na površini sepiolita omogućuje vezivanje velikog broja molekula organosilana, odnosno dobru funkcionalizaciju.

Pri funkcionalizaciji površine sepiolita primenom organosilana, [3-(2-aminoetil-amino)propil]trimetoksisilana [174], metoksi grupe ovog agensa su prvo hidrolizom prevedene u reaktivne silanolne grupe. Hidroliza se može odigrati reakcijom organosilana sa vodom direktno na površini podloge sepiolita (direktna hidroliza) ili u prethodnom stupnju tokom pripreme vodenog rastvora organosilana (predhidroliza).

Reakcija hidrolize [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksi-silana može biti prikazana jednačinom [178]:

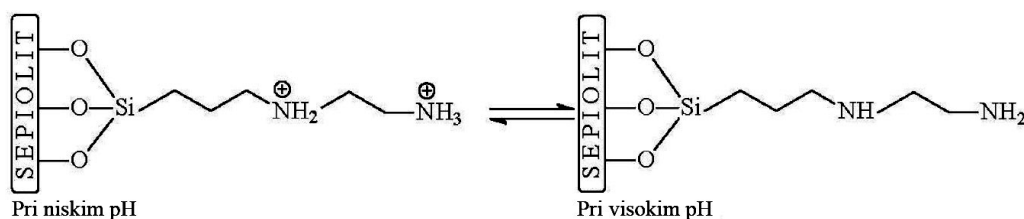


Potom silanolne grupe koje su nastale hidrolizom metoksi grupa ogranosilana reaguju sa silanolnim grupama na površini sepiolita, gde se tokom reakcije kondenzacije izdvaja voda i grade kovalentne veze Si–O–Si između površine sepiolita i organosilana. Iako se, prema literaturi [176], između atoma silicijuma iz organosilana i podloge (u ovom slučaju površine sepiolita) obično obrazuje jedna kovalentna veza Si–O–Si, po drugim autorima [174, 177], reakcija kovalentnog vezivanja organosilana za površinu sepiolita se odvija formiranjem tri kovalentne veze (slika 15):



Slika 15. Šematski prikaz reakcije između sepiolita i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana [174].

Na površini organosilaniziranog sepiolita, polifunkcionalna ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$) grupa je na raspolaganju za kovalentno vezivanje ili za fizičke interakcije sa drugim hemijskim vrstama. Opadanjem pH-vrednosti sredine i porastom količine H^+ -jona, polifunkcionalne ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$) grupe površinski vezanih organosilana mogu postati potpuno protonovane, usled čega površina funkcionalizovanog sepiolita bi imala pozitivno naelektrisanje (slika 16) [174].



Slika 16. Naelektrisanje površine organosilaniziranog sepiolita u zavisnosti od pH-vrednosti sredine [174].

Za karakterizaciju sepiolita funkcionalizovanog [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom korišćene su FT–IR, XRD i DTA/TG analize [174]. FT–IR spektri organosilana, polaznog sepiolita i organosilanom funkcionalizovanog sepiolita su razmatrani kao pokazatelj interakcije između modifikujućeg molekula i čestica sepiolita.

Vezivanje organosilana za površinu sepiolita dovelo je do pomeranja vibracija površinskih silanolnih grupa ka manjim talasnim brojevima [174, 175]. Poremećaj i slabljenje intenziteta vibracija zeolitske vode na FT–IR spektru organo-funkcionalizovanog sepiolita u odnosu na FT–IR spektar polaznog sepiolita ukazivao je da su molekuli organosilana ušli u strukturne kanale sepiolita i zamenili deo zeolitske vode. Pomeranje vibracija koordinaciono vezane/zeolitske vode u organo-funkcionalizovanom sepiolitu u odnosu na nefunkcionalizovan sepiolit nagoveštavalo je obrazovanje nove vodonične veze između koordinaciono vezane/zeolitske vode i molekula organosilana [174, 175]. Vibracije N–H veza sekundarnih i primarnih amina, C–H vibracije metoksi i metilenske grupe, karakteristične za molekule organosilana, mogle su, uz mala pomeranja, biti uočene na organosilaniziranom sepiolitu [174].

Prema autorima studije [174], kada je kovalentna veza obrazovana interakcijom između silanolnih grupa na sepiolitu i organosilana javljaju se izvesne strukturne deformacije ravni atoma u sepiolitu. Kao rezultat ovih deformacija menjali su se intenziteti pikova na XRD dijagramu sepiolita [174].

Intenzivni egzotermni pikovi u temperaturnom intervalu 200 – 600 °C na DTA krivoj organo-funkcionalizovanog sepiolita su ukazivali na oksidaciju organske materije organosilana (H i C) i obrazovanje H₂O i CO₂.

TG krive za uzorke sepiolita i organo-funkcionalizovanog sepiolita su pokazivale da se uklanjanje higroskopne i zeolitske vode završava do 200 °C sa gubitkom mase 9,65% za prirodni sepiolit u atmosferi azota, 5,44% za funkcionalizovani sepiolit, takođe u atmosferi azota i 10,63% za funkcionalizovani sepiolit u atmosferi kiseonika. Vezana voda se izdvojila iz strukture na temperaturama između 200 i 600 °C, pri čemu je došlo do gubitka mase od 7,36% za prirodni sepiolit u atmosferi azota, 17,15% za funkcionalizovani sepiolit u atmosferi azota i 27,15% za funkcionalizovani sepiolit u atmosferi kiseonika. Veliki gubitak mase funkcionalizovanog sepiolita u analiziranim temperaturnim opsezima u oksidacionoj sredini se objašnjava oksidacijom organosilana na površini sepiolita [174].

Zeta potencijal sepiolita funkcionalizovanog 3-aminopropiltri-etoksi-silanom, H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃, u odnosu na zeta potencijal nefunkcionalizovanog sepiolita je pomeren do mnogo pozitivnijih vrednosti [175]. Izoelektrična tačka, pH_{iet} sepiolita (7,8) funkcionalizacijom 3-aminopropiltri-etoksi-silanom je pomeren na baznim pH-vredno-

stima, na približno 9,7. Činjenica da funkcionalizovan sepiolit u poređenju sa nefunkcionalizovanim sepiolitom ima izoelektričnu tačku na višoj pH-vrednosti ukazuje da je površina dobila bazan karakter. Baznost površine funkcionalizovanog sepiolita je posledica vezivanja za površinu sepiolita polarnih molekula 3-aminopropiltri-etoksi-silana koji sadrže bazne ($-NH_2$) grupe [175].

U slučaju funkcionalizacije površine sepiolita nepolarnim molekulima, kao što su organosilani dimetiloktadecilchlorosilan i dimetildihlorosilan, koji ne disosuju u vodenoj sredini, površina funkcionalizovanog sepiolita je manje amfoterna u odnosu na polaznu površinu nefunkcionalizovanog sepiolita [175]. Izoelektrična tačka, pH_{iet} sepiolita funkcionalizovanog nepolarnim organosilanima (između 5 do 6) je niža u odnosu na pH_{iet} nefunkcionalizovanog, polaznog sepiolita (7,8) [175]. Pomeranje pH-vrednosti izoelektrične tačke sepiolita nakon funkcionalizacije organosilanima ukazivao je na uspostavljanje jakih interakcija između površine sepiolita i molekula organosilana u kojima je obrazovana kovalentna veza [175].

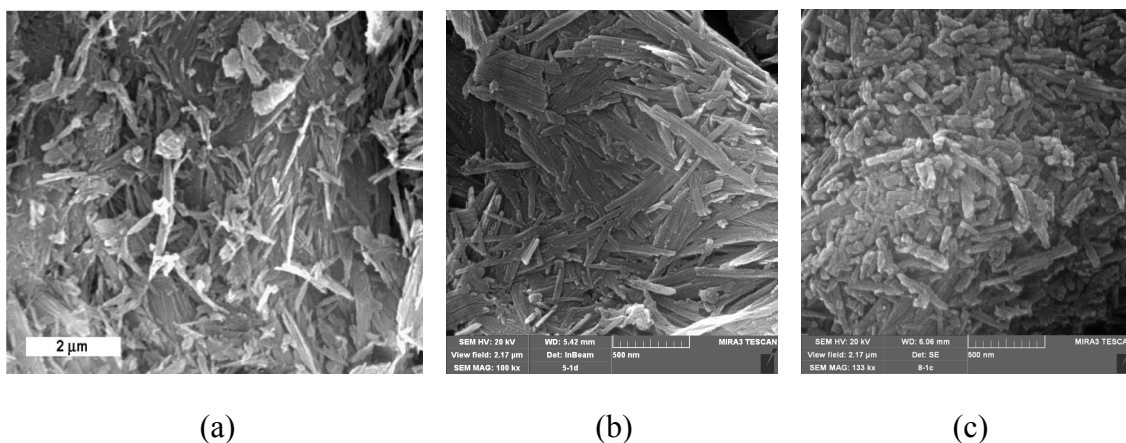
5. KARAKTERISTIKE SEPIOLITA KORIŠĆENIH U EKSPERIMENTALNOM RADU

U eksperimentalnom radu kao polazni materijali korišćeni su prirodni, kiselinski aktivirani i termokiselinski aktivirani sepioliti, čija fizičko-hemijska svojstva su prethodno određena [137, 179].

Prirodni sepiolit je sa lokaliteta Andrići kod Čačka. Korišćena je frakcija čestica prirodnog sepiolita manja od 250 μm . Za dobijanje kiselinski aktiviranog sepiolita, prirodni sepiolit je aktiviran rastvorom HCl, koncentracije 4 mol/dm³ bez zagrevanja, u toku 10 h, a termokiselinski aktiviran sepiolit je dobijen aktivacijom rastvorom HCl, koncentracije 4 mol/dm³ pri zagrevanju na 65 ± 1 °C. U daljem tekstu prirodni, kiselinski aktivirani i termokiselinski aktivirani sepioliti su redom obeleženi kao SEP, ASEP i TASEP.

5.1. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE

Na slici 17 prikazane su mikrografije sepiolita sa lokaliteta Andrići: prirodnog (a), kiselinski aktiviranog (b) i termokiselinski aktiviranog (c).



Slika 17. SEM mikrografije sepiolita sa lokaliteta Andrići: (a) prirodni (bar = 2 μm), (b) kiselinski aktiviran (bar = 500 nm), (c) termokiselinski aktiviran (bar = 500 nm).

Na osnovu slike 17 uočava se vlaknasta struktura materijala, karakteristična za sepiolit. Vlakna prirodnog sepiolita se najvećim delom nalaze u obliku snopova vlakana (slika 17 (a)). Tretmanom kiselinom snopovi vlakana sepiolita postaju tanji i kraći, dok veze između vlakana u snopovima sepiolita postaju slabije [166]. Na kiselinski aktivira-

nom sepiolitu uočavaju se pojedinačna vlakna sepiolita (slika 17 (b)), nastala kidanjem veza između vlakana u snopovima sepiolita. Nakon termokiselinskog tretmana vlakna sepiolita postaju znatno kraća (slika 17 (c)).

5.2. HEMIJSKI SASTAV

Rezultati hemijske analize uzoraka SEP, ASEP i TASEP prikazani su u tabeli 5.

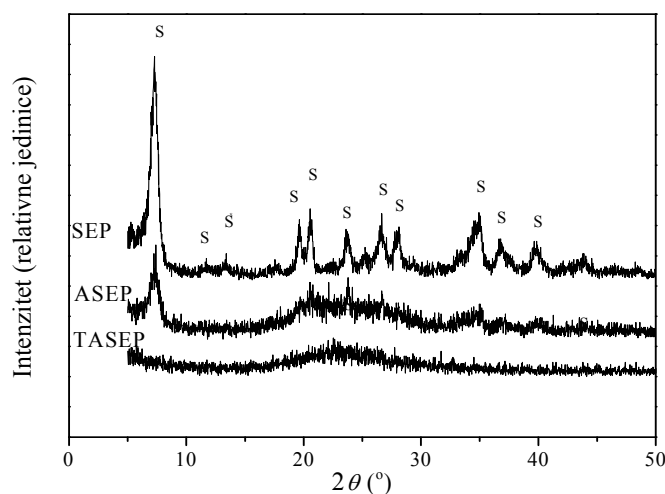
Tabela 5. Hemijska analiza SEP, ASEP i TASEP (u mas. %)

Uzorak	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	gubitak žarenjem
SEP	53,0	28,6	0,50	0,95	0,22	0,07	0,01	15,6
ASEP	79,5	9,50	0,30	0,50	0,16	0,01	< 0,01	9,10
TASEP	89,6	0,12	< 0,03	0,08	< 0,05	/	/	8,66

Rezultati pokazuju da se kiselinskom aktivacijom bez zagrevanja magnezijum-oksida delimično uklanja iz strukture sepiolita, pa je sadržaj SiO₂ u uzorku ASEP viši u odnosu na uzorak SEP. Kiselinskom aktivacijom uz zagrevanje došlo je do skoro potpunog izluživanja magnezijum-oksida i nastanka SiO₂ (uzorak TASEP).

5.3. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD)

Difraktogrami uzoraka SEP, ASEP i TASEP, snimljeni u oblasti $2\theta = 3 - 50^\circ$, dati su na slici 18.

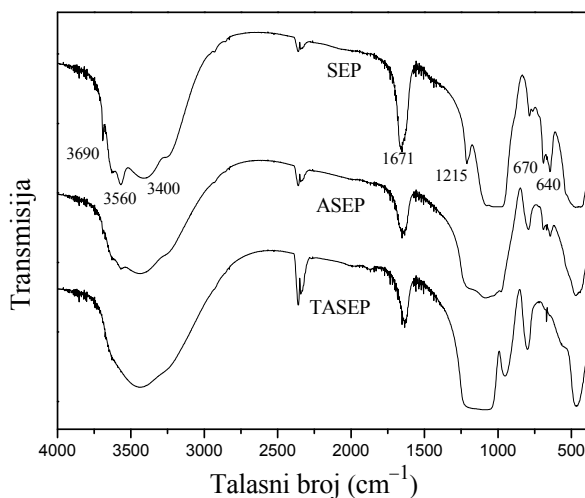


Slika 18. Difraktogrami SEP, ASEP i TASEP.

Difraktogram uzorka SEP ukazuje da je sepiolit jedina kristalana faza u uzorku. Na difraktogramu uzorka ASEP uočava se smanjenje intenziteta pikova, a time i kristaliničnosti, dok difraktogram uzorka TASEP ukazuje na skoro potpuno amorfnu strukturu.

5.4. INFRACRVENA ANALIZA (FT-IR)

FT-IR spektri uzoraka SEP, ASEP i TASEP prikazani su na slici 19.



Slika 19. FT-IR spektri SEP, ASEP i TASEP.

Na FT-IR spektru uzorka SEP uočavaju se pikovi karakteristični za sepiolit: (1) pik na 3690 cm^{-1} odgovara vezi Mg–OH, (2) pik na 3560 cm^{-1} odgovara vodi koja je u strukturi sepiolita koordinaciono vezana za jon magnezijuma, (3) pik na 1671 cm^{-1} potiče od zeolitske vode, (4) pik na 1215 cm^{-1} odgovara Si–O vezi, (5) pikovi na 670 i 640 cm^{-1} potiču od vibracija Mg–OH veza. Intenzitet pika koji odgovara koordinaciono vezanoj vodi, kao i intenzitet pika koji odgovara grupi Mg–OH, kod uzorka ASEP i TASEP je znatno smanjen u odnosu na intenzitet istih pikova kod SEP uzorka, što potvrđuje da se kiselinskom aktivacijom bez zagrevanja i kiselinskom aktivacijom uz zagrevanje smanjuje količina magnezijuma u uzorku, a time i broj Mg–OH grupa, ali i količina koordinaciono vezane vode.

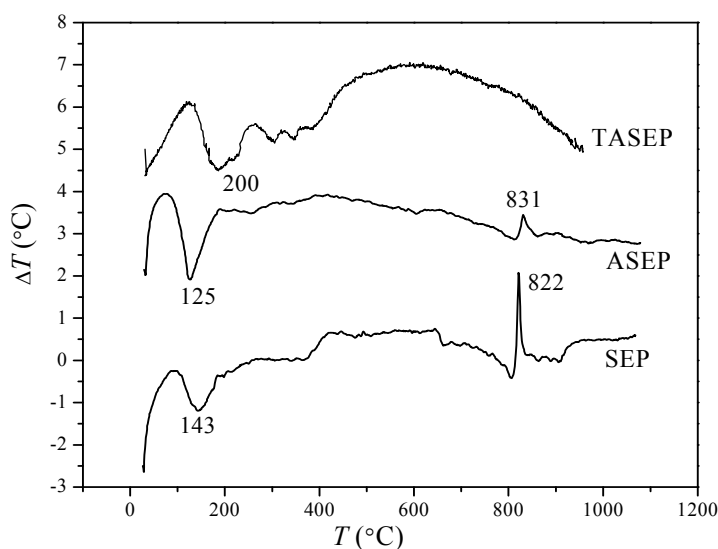
Trake na 2936 i 2857 cm^{-1} kod uzorka SEP (slika 19) su rezultat postojanja organske materije u prirodnom sepiolitu. Poređenjem FT-IR spektara SEP, ASEP i TASEP uzoraka (slika 19) uočava se da se intenziteti pikova koji odgovaraju organskoj

materiji smanjuju nakon kiselinskog tretmana sepiolita, a naročito nakon kiselinskog tretmana uz zagrevanje, što govori da se sadržaj organske materije u sepiolitu smanjuje nakon kiselinskog i naročito nakon termokiselinskog tretmana.

5.5. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA ANALIZA (DTA)

Rezultati diferencijalno-termijske analize uzoraka SEP, ASEP i TASEP prikazani su na slici 20.

Na DTA krivama uzoraka SEP i ASEP uočava se nekoliko endotermnih i jedan egzotermni pik, koji su karakteristični za sepiolit. Endotermni pikovi odgovaraju gubicima vode, pri čemu pik na 143 °C, odnosno 125 °C odgovara gubitku zeolitske vode redom za uzorke SEP i ASEP. Endotermni pik na DTA krivoj uzorka TASEP (na temperaturi nižoj od 200 °C) odgovara gubitku fizički vezane vode, koja se zbog kiselinske aktivacije uz zagrevanje nalazi zatvorena u porama i oslobađa se na višim temperaturama. Ne uočavaju se pikovi koji bi odgovarali odlasku koordinirane vode. Egzotermni pik na DTA krivoj za SEP uzorak se nalazi na 822 °C, a za ASEP uzorak na 831 °C i ukazuje na faznu promenu, odnosno proces nastajanja enstatita. Kod ASEP uzorka je smanjen intezitet egzotermnog pika u odnosu na SEP uzorak, što je posledica smanjenja sadržaja magnezijuma u strukturi sepiolita. Na DTA krivoj uzorka TASEP ne uočava se egzotermni pik, što potvrđuje rezultate rendgenske i hemijske analize, koji su pokazali da se kiselinskom aktivacijom uz zagrevanje razara sepiolitska struktura.



Slika 20. DTA krive SEP, ASEP i TASEP.

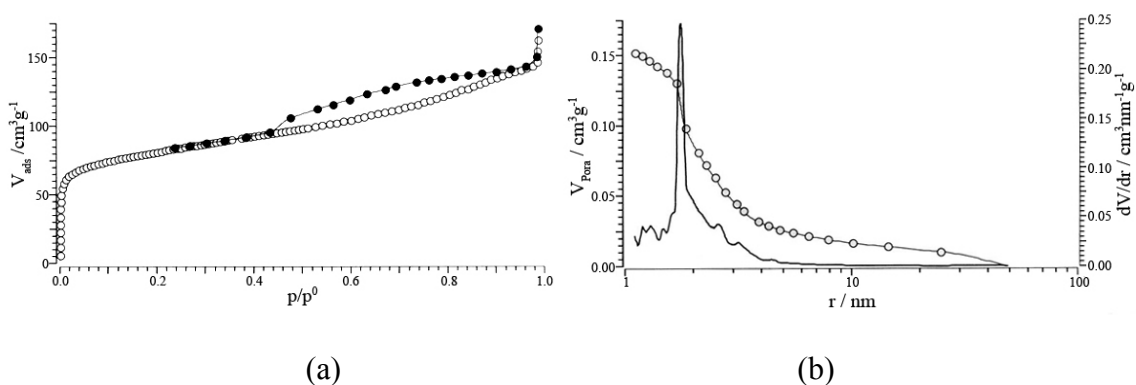
5.6. GUSTINA

Gustine prahova netretiranog sepiolita, sepiolita aktiviranog kiselinom bez zagrevanja i sepiolita aktiviranog kiselinom uz zagrevanje određene su piknometarskom metodom i iznose redom: 2,50; 2,45 i 2,05 g/cm³.

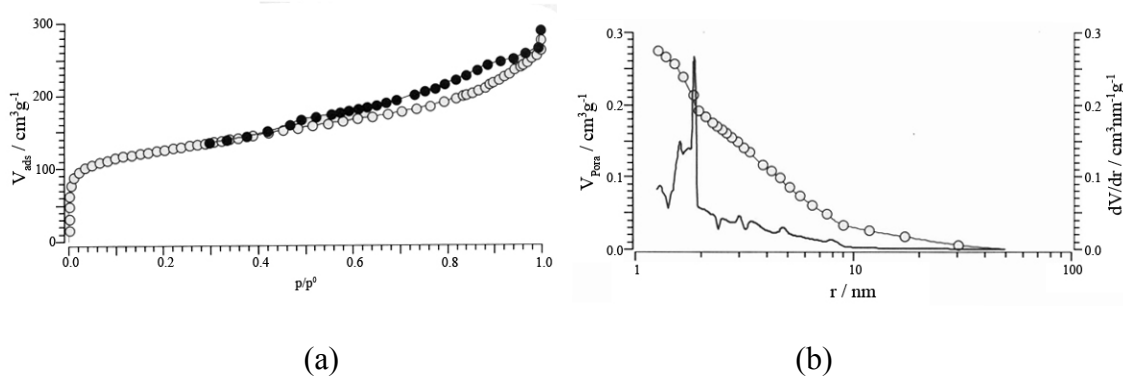
5.7. SPECIFIČNA POVRŠINA I RASPODELA VELIČINA PORA

Na slikama 21 (a), 22 (a) i 23 (a) prikazane su adsorpcione i desorpcione krive azota, a na slikama 21 (b), 22 (b) i 23 (b) zapremina i raspodela veličina pora uzoraka SEP, ASEP i TASEP, redom.

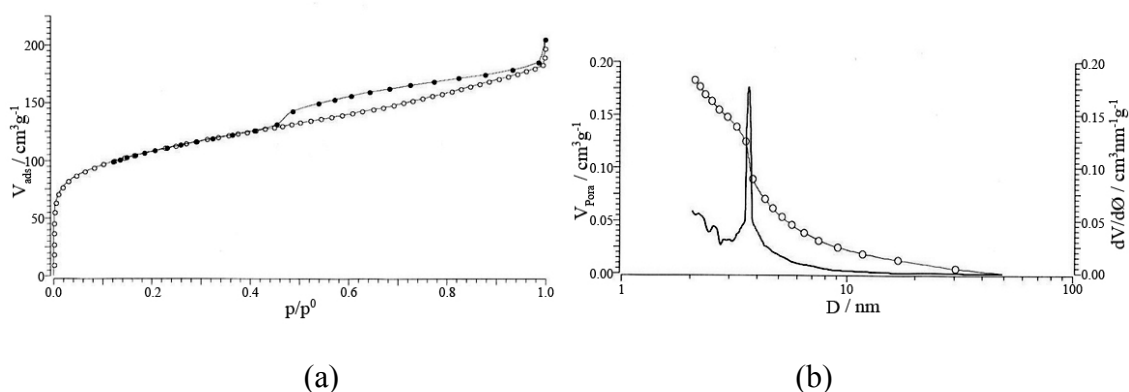
Na osnovu oblika i međusobnog položaja krivih adsorpcije i desorpcije azota na silikatnom materijalu može se zaključiti koliki je doprinos strukturne i teksturalne poroznosti ukupnoj poroznosti materijala [180]. Strukturna poroznost je posledica postojanja uniformnih kanala u strukturi materijala. Na prisustvo ove poroznosti ukazuje adsorpcioni stupanj na adsorpciono-desorpcionoj izotermi azota za vrednosti relativnog pritiska (p/p^0) od 0,1 do 0,5. Teksturalna poroznost predstavlja poroznost koja potiče od unutrašnjih praznina i prostora koji su nastali u međučestičnim kontaktima. Na prisustvo teksturalne poroznosti ukazuje postojanje dobro definisane histerezis petlje na adsorpciono-desorpcionoj izotermi azota u oblasti od 0,5 do 1,0 (p/p^0).



Slika 21. (a) Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na SEP;
(b) zapremina i raspodela veličina pora SEP.



Slika 22. (a) Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na ASEP;
(b) zapremina i raspodela veličina pora ASEP.



Slika 23. (a) Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na TASEP;
(b) zapremina i raspodela veličina pora TASEP.

Na osnovu slika 21 (a), 22 (a) i 23 (a), uzorci SEP, ASEP i TASEP imaju i strukturnu i teksturalnu poroznost. Prema raspodeli veličina pora sa slika 21 (b), 22 (b) i 23 (b), prečnik najvećeg broja mezopora u SEP je 3,52 nm, u ASEP 3,74 nm i u TASEP 3,65 nm. U tabeli 6 prikazane su vrednosti specifične površine (S_{BET}), ukupne zapremine pora ($V_{\text{pora, ukupno}}$), zapremine mikropora ($V_{\text{mikropora}}$), zapremine mezopora (V_{mezopora}) i prečnika najvećeg broja mezopora (D_{mezopora}) polaznih sepiolita. Specifična površina i zapremina pora su najveće kod ASEP, manje kod TASEP i najmanje kod SEP (tabela 6). Na osnovu vrednosti zapremine mikropora i mezopora, uzorci SEP, ASEP i TASEP se mogu definisati kao mikromezoporozni materijali, pri čemu uzorak ASEP ima značajno veću vrednost zapremine mezopora u odnosu na uzorke TASEP i SEP.

Tabela 6. Specifične površine, zapremine i prečnici pora uzoraka SEP, ASEP i TASEP

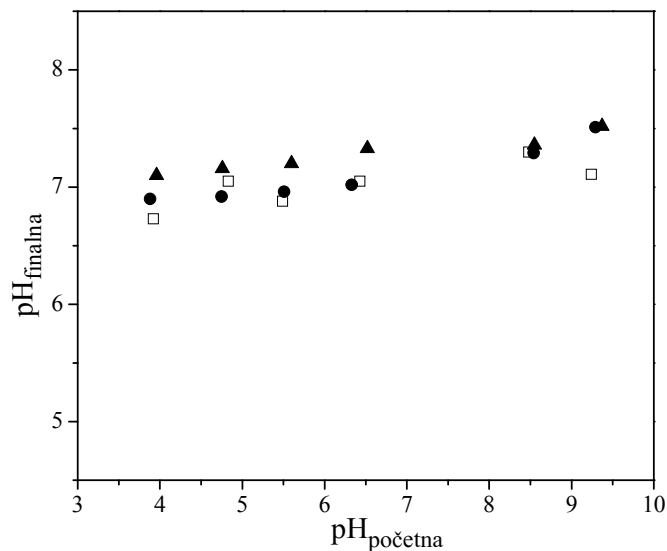
Uzorak	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\text{pora, ukupno}}$ (cm ³ /g)	$V_{\text{mikropora}}$ (cm ³ /g)	V_{mezopora} (cm ³ /g)	D_{mezopora} (nm)
SEP	267,5	0,224	0,119	0,152	3,52
ASEP	433,1	0,388	0,183	0,275	3,74
TASEP	385,4	0,316	0,150	0,185	3,65

Kod sepiolita aktiviranog kiselinom bez zagrevanja dolazi do povećanja specifične površine za 38%, zapremina mikropora za 35%, a mezopora za 45% u odnosu na netretirani uzorak (tabela 6). Tokom kiselinskog tretmana bez zagrevanja sepiolita, izlužuje se deo magnezijum-oksida i raste broj silanolnih grupa u strukturnim kanalima i na površini sepiolita [133, 137]. Znatno povećanje specifične površine, zapremina mikropora i mezopora i veliki broj silanolnih grupa ima velikog značaja za primenu kiselinski aktiviranog sepiolita kao sorbenta i pruža mogućnost za bolju funkcionalizaciju organosilanima [135, 174, 177, 181 – 185].

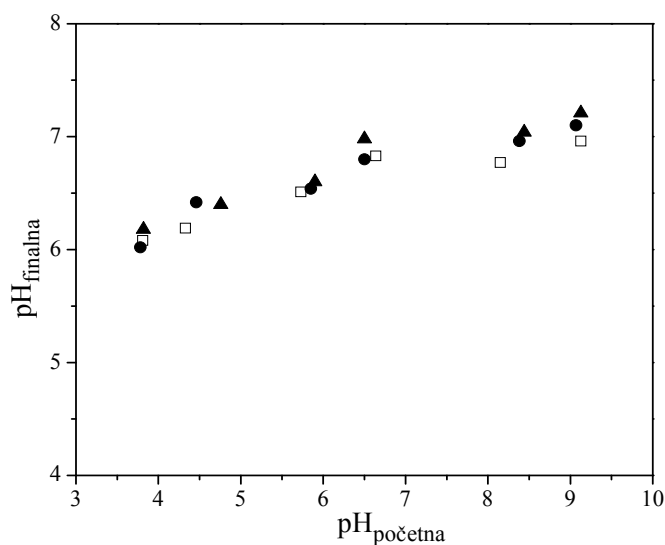
Termokiselinskom aktivacijom smanjuje se specifična površina za 11%, zapremina mikropora za 18% a mezopora za 33% u uzorku TASEP u odnosu na uzorak ASEP. Termokiselinska aktivacija sepiolita se sastoji od dve reakcije [133, 146, 153]. U prvoj reakciji, zbog izluživanja velikog dela magnezijuma iz oktaedarskog sloja sepiolita, pojavljuju se dve nove površine, jedna naspram druge, koje sadrže veliki broj silanolnih grupa. Drugom reakcijom, kondezacijom silanolnih grupa naspramnih površina, nastaju stabilne siloksanske grupe. Ova reakcija se odvija veoma brzo zbog povišene temperature i kiselosti sredine [146, 153]. Reakcijom kondenzacije smanjuje se broj silanolnih grupa i nestaju kanali iz strukture sepiolita, koji su činili veliki deo poroznosti i doprinosili velikoj specifičnoj površini uzorka [133].

5.8. TAČKA NULTOG NAELEKTRISANJA

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{tnn}) uzoraka SEP, ASEP i TASEP određena je metodom uravnotežavanja iz zavisnosti finalne pH-vrednosti ($\text{pH}_{\text{finalna}}$) od početne pH-vrednosti ($\text{pH}_{\text{početna}}$). Na slikama 24, 25 i 26 prikazani su rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja uzoraka SEP, ASEP i TASEP, redom.



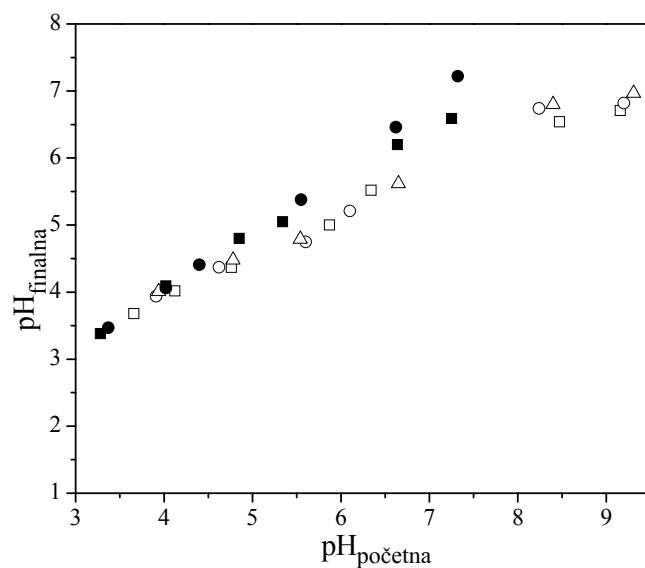
Slika 24. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka SEP uravnotežavanjem 0,05 g SEP sa 25 cm³ rastvora KNO₃, koncentracije (□) 0,1; (●) 0,01 i (▲) 0,001 mol/dm³.



Slika 25. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka ASEP uravnotežavanjem 0,05 g ASEP sa 25 cm³ rastvora KNO₃, koncentracije (□) 0,1; (●) 0,01 i (▲) 0,001 mol/dm³.

Sa slika 24 i 25 uočava se da pH-vrednost platoa ne zavisi od koncentracije rastvora KNO₃, što ukazuje na indiferentnost upotrebljenog elektrolita. Vrednosti tačke nultog naelektrisanja uzoraka SEP i ASEP su $7,4 \pm 0,1$ i $6,9 \pm 0,1$. Pošto kod uzorka TASEP nije izražen plato na krivoj zavisnosti finalne pH-vrednosti od početne

pH-vrednosti, vrednost tačke nultog naelektrisanja TASEP određena je uravnotežavanjem sa rastvorima KNO_3 različitih koncentracija za dva različita odnosa čvrsto/tečno (1 : 250 i 1 : 500). Tačka nultog naelektrisanja uzorka TASEP u rastvoru KNO_3 različitih koncentracija, za oba ispitana odnosa čvrsto/tečno, procenjena na osnovu prevoja na zavisnosti $\text{pH}_{\text{finalna}} = f(\text{pH}_{\text{početna}})$ (slika 26) iznosi $5,0 \pm 0,1$. Na slici 26 se uočava poklapanje krivih koje su određene u rastvorima KNO_3 različitih koncentracija i ova podudarnost potvrđuje pretpostavku da je KNO_3 indiferentan elektrolit. Takođe, u slučaju uzorka TASEP, pri višim početnim pH-vrednostima, uočavaju se nešto niže finalne pH-vrednosti pri odnosu čvrsto/tečno = 1 : 500 nego pri odnosu čvrsto/tečno = 1 : 250. Uravnotežavanjem TASEP sa rastvorima KNO_3 pri manjem odnosu čvrsto/tečno i višim početnim pH-vrednostima zbog delimičnog rastvaranja SiO_2 , koji čini 89,6% čvrste faze TASEP, smanjuje se količina OH^- -jona u tečnoj fazi, što dovodi do sniženja finalnih pH-vrednosti.



Slika 26. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka TASEP uravnotežavanjem 0,1 g TASEP sa 25 cm^3 rastvora KNO_3 , koncentracije (■) $0,1 \text{ mol/dm}^3$, (●) $0,01 \text{ mol/dm}^3$ i uravnotežavanjem 0,05 g TASEP sa 25 cm^3 rastvora KNO_3 , koncentracije (□) $0,1 \text{ mol/dm}^3$, (○) $0,01 \text{ mol/dm}^3$ i (Δ) $0,001 \text{ mol/dm}^3$.

Pomeranje pH_{tnn} ka nižim pH-vrednostima za uzorke ASEP i TASEP u odnosu na uzorak SEP ukazuje da se kiselinskom aktivacijom na hladno i toplo smanjuje sadržaj baznih grupa na površini sepiolita.

EKSPERIMENTALNI DEO

6. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

6.1. FUNKCIONALIZACIJA SEPIOLITA ORGANOSILANIMA

Sepioliti, prirodni, kiselinski aktiviran i termokiselinski aktiviran, su funkcionalizovani organosilanima čistoće 99,99%, proizvođača „Sigma” Aldrich:

- (3-merkaptopropil)trimetoksisilan, $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ ili merkapto-silan i
- [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ili amino-silan.

6.1.1. FUNKCIONALIZACIJA MERKAPTO-SILANOM

Funkcionalizacija merkapto-silanom je izvedena mešanjem 12 g sepiolita (SEP ili ASEP ili TASEP) i 300 cm^3 toluola na magnetnoj mešalici pola sata u struji azota, nakon čega je dodato 12 cm^3 merkapto-silana [181 – 183]. Mešanje je nastavljeno u struji azota, uz refluks. Po isteku 24 h, centrifugiranjem je odvojena čvrsta faza i isprana toluolom i etanolom radi uklanjanja zaostalog merkapto-silana. Dobijena čvrsta faza je sušena 24 h u struji azota [181 – 183]. Na ovaj način dobijeni su merkaptosilanizirani uzorci prirodnog, kiselinski aktiviranog i termokiselinski aktiviranog sepiolita, koji su označeni kao MSEP, MASEP i MTASEP, redom.

6.1.2. FUNKCIONALIZACIJA AMINO-SILANOM

Za funkcionalizaciju amino-silanom korišćeno je 10 g sepiolita (SEP ili ASEP ili TASEP), 10 cm^3 amino-silana i 250 cm^3 toluola kao disperznog sredstva [177]. Uzorak sepiolita suspendovan u toluolu je mehanički mešan jedan sat u struji azota, uz refluks, nakon čega je dodat amino-silan u kapima. Naredna 24 h nastavljeno je mešanje u struji azota, uz refluks. Čvrsta faza je centrifugirana, isprana toluolom i etanolom i zatim sušena u struji azota 24 h [177, 183, 184]. Aminosilanizirani uzorci prirodnog, kiselinski aktiviranog i termokiselinski aktiviranog sepiolita su označeni kao APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP, redom.

6.2. KARAKTERIZACIJA FUNKCIONALIZOVANIH SEPIOLITA

6.2.1. MORFOLOGIJA ČESTICA

Oblik i veličina čestica praha organosilaniziranih uzoraka sepiolita su ispitani metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju TESCAN MIRA 3. Provodljivost praha je obezbeđena naparavanjem uzoraka legurom Pd–Pt.

6.2.2. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD)

Fazni sastav organosilaniziranih uzoraka sepiolita je određen na ITAL STRUCTURES APD 2000 difraktometru pod sledećim eksperimentalnim uslovima: upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ nm}$. Radni napon na cevi je $U = 40 \text{ kV}$, jačina struje $I = 30 \text{ mA}$. Uzorci su ispitivani u opsegu $2\theta = 5 - 60^\circ$, za merkaptosilanizirane sepiolite, odnosno u opsegu $2\theta = 5 - 70^\circ$, za aminosilanizirane sepiolite, sa korakom $0,02^\circ$ i vremenskim zadržavanjem na svakom koraku od 0,5 s.

Prisutne kristalne faze su identifikovane poređenjem dobijenih vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma i vrednosti rastojanja d sa literaturnim podacima i JCPDS standardima.

6.2.3. INFRACRVENA ANALIZA (FT-IR)

Infracrvena spektroskopska analiza organosilaniziranih uzoraka sepiolita u oblasti talasnih brojeva od 400 do 4000 cm^{-1} je urađena na uređaju MB Boman 100 Hartmann & Brown. Uzorci su pripremljeni KBr metodom, pri odnosu uzorak/KBr = 1 : 100 i 1 : 130.

6.2.4. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA ANALIZA (DTA)

Diferencijalno-termijska analiza organosilaniziranih uzoraka sepiolita je urađena u atmosferi vazduha na uređaju AMINCO, sa kompjuterskim kontrolerom. Brzinom $10^\circ\text{C}/\text{min}$ uzorci su zagrevani do temperature 1000°C .

6.2.5. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE I RASPODELE VELIČINA PORA

Specifična površina uzoraka, zapremina pora i raspodela veličina pora organosilaniziranih uzoraka sepiolita je određena na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota. Za merenje je korišćen uređaj Micromeritics ASAP 2020. Uzorci su degazirani u vakuumu na temperaturi 105 °C u toku 12 časova. Zatim je na oslobođenu površinu uzoraka sorbovan azot, čistoće 99,9%, na temperaturi tečnog azota (-196 °C). Azot je desorbovan na temperaturi tečnog azota.

6.2.6. ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA

Tačka nultog naelektrisanja organosilaniziranih uzoraka je određena metodom uravnotežavanja posebnih proba [186]. Postupak se sastoji u uravnotežavanju određene mase ispitivanog uzorka i odgovarajuće zapremine rastvora KNO₃, određene koncentracije i pH-vrednosti. Da bi se utvrdila indiferentnost rastvora KNO₃, tačka nultog naelektrisanja za sve uzorke je određena u rastvoru KNO₃ različitih koncentracija (0,1 i 0,01 mol/dm³).

U svim određivanjima, serija uzoraka od 25 cm³ rastvora KNO₃, koncentracije 0,1 mol/dm³, odnosno 0,01 mol/dm³, prethodno podešene pH-vrednosti (pH_{početna}) od približno 2,0 do približno 11,0, uravnotežavana je sa 0,05 g organosilaniziranog sepiolita, u toku 24 h na 25 °C uz konstantno mućkanje. Jedino u slučaju MTASEP uravnotežavanje je vršeno pri dva odnosa čvrsto/tečno (0,05 g/25 cm³ i 0,10 g/25 cm³). Nakon uravnotežavanja suspenzije su filtrirane kroz filter papir i izmerena je pH-vrednost filtrata (pH_{finalna}).

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{mn}) je određena na osnovu dijagrama zavisnosti pH_{finalna} od pH_{početna}, kao pH-vrednost platoa, odnosno prevoja na ovoj zavisnosti [137, 182 – 184, 186].

6.3. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM I FUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA

Vodeni rastvori Cr(VI)-anjona su pripremljeni rastvaranjem K₂Cr₂O₇, *pa*, u demineralizovanoj vodi.

Cr(VI) sorpcija je ispitivana u šaržnim uslovima na konstantnoj temperaturi u termostatu sa šejkerom (MEMMERT), u kome je temperatura održavana na $25 \pm 0,01$ °C. Odmerene mase sepiolita mešane su sa rastvorima Cr(VI), prethodno podešene pH-vrednosti ($\text{pH}_{\text{početna}}$) u PVC sudovima. Po isteku potrebnog vremena mešanja u termostatu, suspenzije su filtrirane i određivana je koncentracija Cr(VI) u rastvoru i finalna pH-vrednost rastvora ($\text{pH}_{\text{finalna}}$). Koncentracija Cr(VI) u rastvorima je određivana atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS) na uređaju Perkin Elmer 730.

Za podešavanje pH-vrednosti korišćeni su rastvor HCl ili rastvor KOH, koncentracija $0,1 \text{ mol/dm}^3$. pH-vrednost rastvora je merena pH metrom (InoLab WTW series pH 720).

Svi eksperimenti sorpcije su rađeni dva puta. Prikazani rezultati predstavljaju srednje vrednosti dva merenja.

6.3.1. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA

Ispitivana je sorpcija Cr(VI) na prirodnom (SEP) i kiselinski aktiviranom (ASEP) sepiolitu, iz rastvora početne koncentracije $10 \text{ mg Cr(VI)/dm}^3$, pri odnosu sorbent/rastvor = 2 g/100 cm^3 . Početne pH-vrednosti su podešene na: 5,0; 4,5; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5 i $2,0 \pm 0,1$ za sorpciju na ASEP i na: 5,0; 4,5; 4,0; 3,5 i $3,0 \pm 0,1$ za sorpciju na SEP. Zbog povećane rastvorljivosti SEP pri pH-vrednostima manjim od 3,0 [137], eksperimenti sorpcije Cr(VI) na SEP nisu rađeni pri početnim pH-vrednostima 2,5 i 2,0. U cilju uspostavljanja adsorpcione ravnoteže, suspenzije su mešane 24 h.

Količina Cr(VI)-jona sorbovana po jedinici mase sepiolita (SEP ili ASEP), q_e (mg/g), izračunata je po formuli [36]:

$$q_e = \frac{c_i - c_e}{m} V \quad (72)$$

gde je: c_i – početna koncentracija rastvora Cr(VI) (mg/dm^3); c_e – ravnotežna koncentracija rastvora Cr(VI) (mg/dm^3); m – masa sepiolita (g); V – zapremina rastvora Cr(VI) (dm^3).

Specifična adsorpcija Cr(VI)-jona na SEP i ASEP uzorcima ispitivana je na osnovu pomeranja tačke nultog naelektrisanja uzoraka u rastvoru Cr(VI)-jona u poređenju sa prethodno određenim tačkama nultog naelektrisanja SEP (slika 24) i ASEP (slika 25)

u indiferentnom elektrolitu. Uzorci SEP i ASEP i rastvor $K_2Cr_2O_7$ koncentracije $0,001 \text{ mol/dm}^3$ su uravnotežavani pri odnosu sepiolit/Cr(VI) rastvor = $0,05 \text{ g/25 cm}^3$.

6.3.2. SORPCIJA Cr(VI) NA FUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA

Sorpcija Cr(VI) na organosilaniziranim sepiolitima ispitivana je pri različitim početnim koncentracijama Cr(VI) rastvora od 5 do 205 mg/dm^3 i pri različitim početnim pH-vrednostima: $4,5$; $3,0$ i $2,0 \pm 0,1$. Odnos sorbent/rastvor je bio $0,10 \text{ g/25 cm}^3$ za merkaptosilanizirane sepiolite i $0,05 \text{ g/25 cm}^3$ za aminosilanizirane sepiolite.

Količine Cr(VI)-jona sorbovane po jedinici mase funkcionalizovanih sepiolita izračunate su primenom jednačine 72.

Kinetika sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP je ispitivana na osnovu sorpcije u različitim vremenskim intervalima od 2 do 24 h , iz rastvora početne koncentracije $200 \text{ mg Cr(VI)/dm}^3$, pri početnoj pH-vrednosti $2,0 \pm 0,1$ i odnosu sorbent/rastvor = $0,05 \text{ g/25 cm}^3$. Količine Cr(VI)-jona sorbovane po jedinici mase sorbenta u različitim vremenskim intervalima, q_t (mg/g), izračunate su po formuli [187]:

$$q_t = \frac{c_i - c_t}{m} V \quad (73)$$

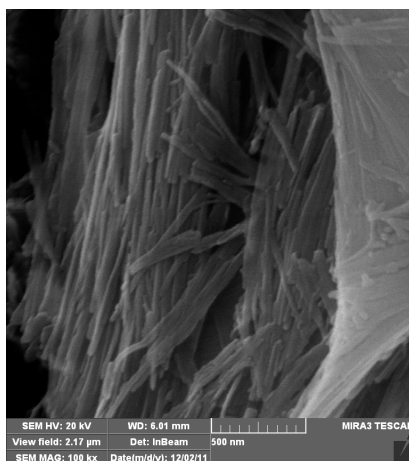
gde je c_t – koncentracija Cr(VI) u rastvoru (mg/dm^3) nakon vremena t (min).

7. PRIKAZ EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

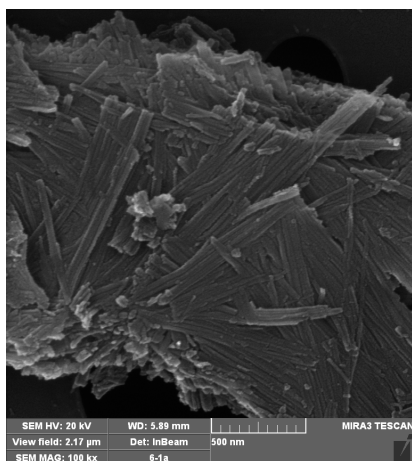
7.1. REZULTATI KARAKTERIZACIJE ORGANOSILANIZIRANIH SEPIOLITA

7.1.1. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE

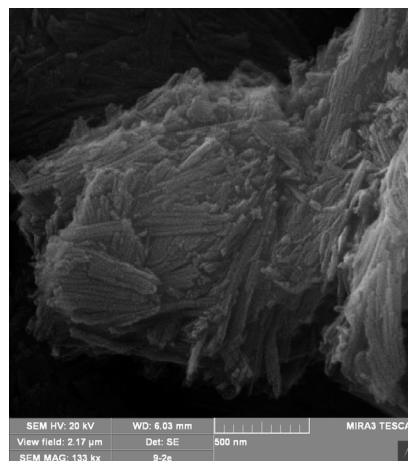
Na slikama 27 i 28 prikazane su mikrografije organosilaniziranih uzoraka sepiolita. Poređenjem mikrografija organosilaniziranih i polaznih sepiolita, uočava se da se nakon organosilanizacije zadržala vlaknasta struktura polaznih sepiolita, međutim vlakna sepiolita su spojena u agregate čime se smanjuje heterogenost površine polaznih sepiolita i dobija homogenija površina organosilaniziranih sepiolita.



(a)



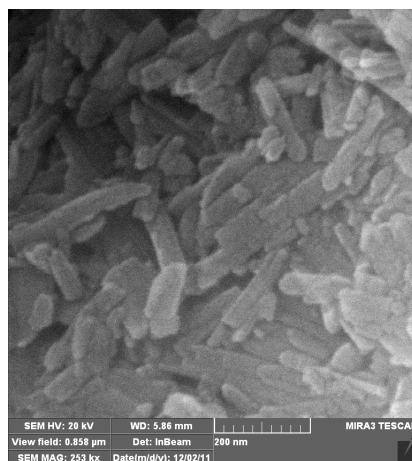
(b)



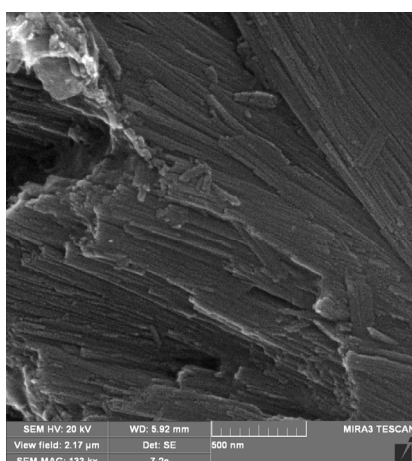
(c)

Slika 27. SEM mikrografije merkaptosilaniziranih sepiolita:

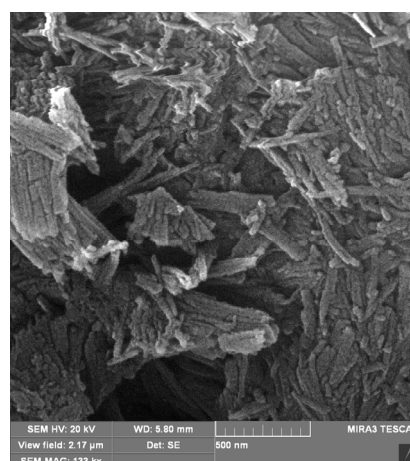
(a) MSEP (bar = 500 nm), (b) MASEP (bar = 500 nm), (c) MTASEP (bar = 500 nm).



(a)



(b)



(c)

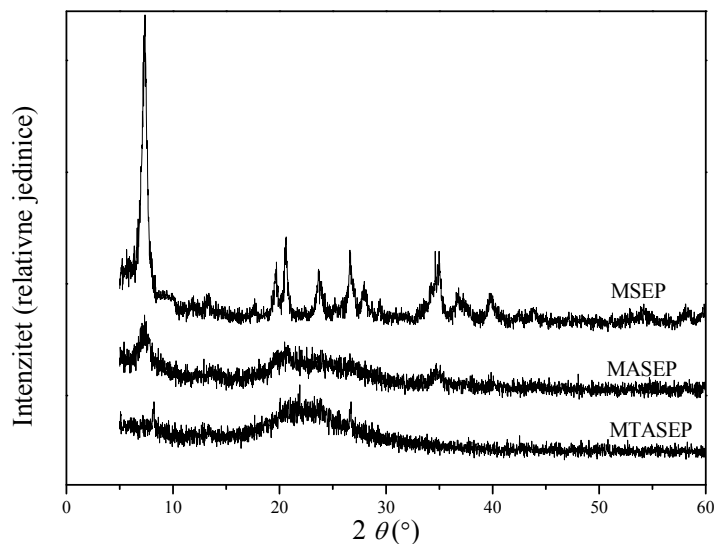
Slika 28. SEM mikrografije aminosilaniziranih sepiolita: (a) APT-SEP (bar = 200 nm), (b) APT-ASEP (bar = 500 nm), (c) APT-TASEP (bar = 500 nm).

7.1.2. REZULTATI RENDGENSKE DIFRAKCIJNE ANALIZE (XRD)

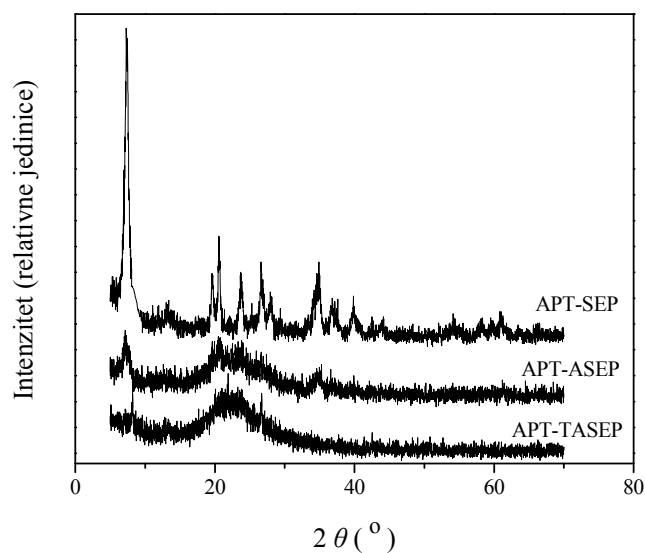
Na slikama 29 i 30 prikazani su rendgenski difraktogrami merkaptosilaniziranih (MSEP, MASEP i MTASEP) i aminosilaniziranih (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) sepiolita.

Poređenjem difraktograma prirodnog sepiolita, SEP (slika 18) i difraktograma organosilaniziranih prirodnih sepiolita, MSEP (slika 29) i APT-SEP (slika 30) uočava se sličnost pozicija i intenziteta difrakcionih pikova MSEP, APT-SEP i SEP uzoraka. Difraktogrami organosilaniziranih kiselinski aktiviranih sepiolita, MASEP (slika 29) i

APT-ASEP (slika 30) su slični difraktogramu kiselinski aktiviranog sepiolita, ASEP (slika 18). Takođe se uočava sličnost difraktograma organosilaniziranih termokiselinski aktiviranih sepiolita, MTASEP (slika 29) i APT-TASEP (slika 30) i difraktograma termokiselinski aktiviranog sepiolita, TASEP (slika 18).



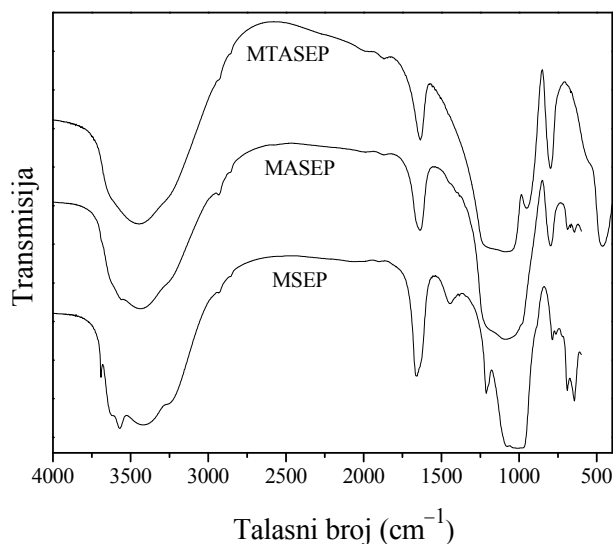
Slika 29. Rendgenski difraktogrami merkaptosilaniziranih sepiolita MSEP, MASEP i MTASEP.



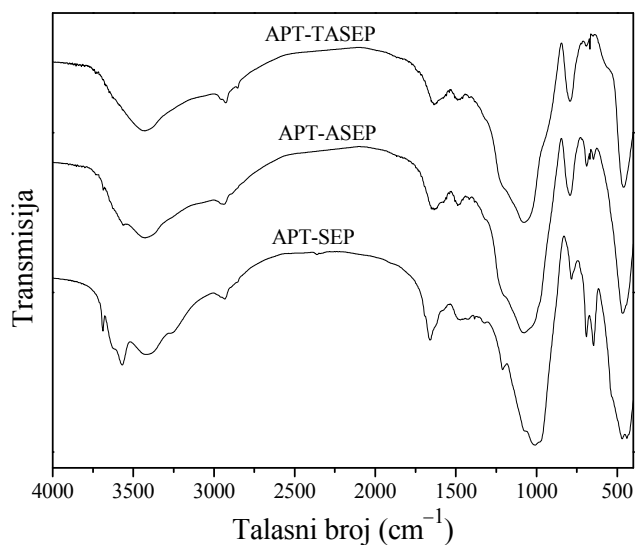
Slika 30. Rendgenski difraktogrami aminosilaniziranih sepiolita APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP.

7.1.3. REZULTATI INFRACRVE NE ANALIZE (FT-IR)

FT-IR spektri merkaptosilaniziranih sepiolita (MSEP, MASEP i MTASEP) prikazani su na slici 31, dok su FT-IR spektri aminosilaniziranih sepiolita (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) prikazani na slici 32.



Slika 31. FT-IR spektri merkaptosilaniziranih sepiolita MSEP, MASEP i MTASEP.



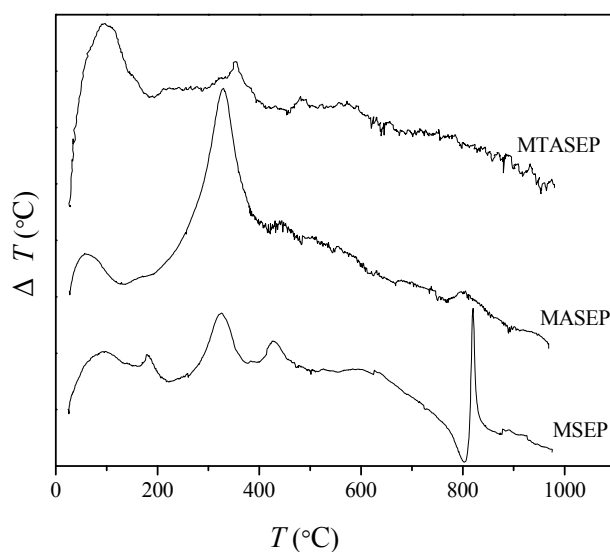
Slika 32. FT-IR spektri aminosilaniziranih sepiolita APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP.

FT-IR spektri merkaptosilaniziranih sepiolita MSEP, MASEP i MTASEP (slika 31) su veoma slični FT-IR spektrima nefunkcionalizovanih sepiolita SEP, ASEP i TASEP (slika 19). Jedina razlika koja se uočava je povećan intenzitet pikova na 2936 i 2857 cm⁻¹ na FT-IR spektrima merkaptosilaniziranih sepiolita.

Poređenjem FT-IR spektara aminosilaniziranih (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) i nefunkcionalizovanih (SEP, ASEP i TASEP) sepiolita, na osnovu slika 32 i 19, uočava se da FT-IR spektri aminosilaniziranih sepiolita pored toga što imaju veći intenzitet pikova na 2936 i 2857 cm^{-1} imaju i traku na 1570 – 1540 cm^{-1} koja se ne uočava na FT-IR spektrima nefunkcionalizovanih sepiolita. Traka na 1570 – 1540 cm^{-1} , karakteristična za amino grupe [84, 180, 188 – 192], ukazuje na prisustvo amino grupa u aminosilaniziranim sepiolitima.

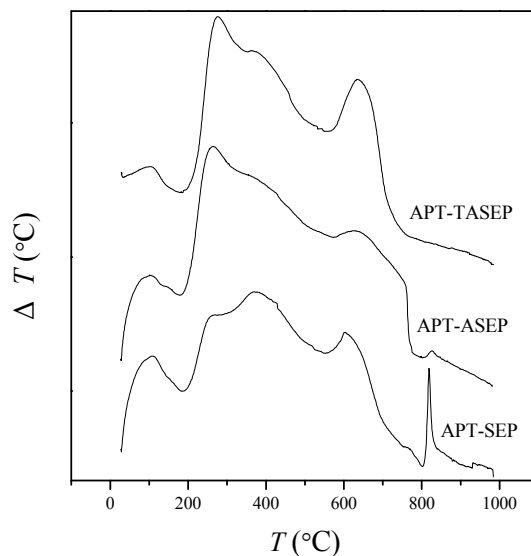
7.1.4. REZULTATI DIFERENCIJALNO-TERMIJSKE ANALIZE (DTA)

Diferencijalno-termijskom analizom organosilaniziranih sepiolita (slika 33 za MSEP, MASEP i MTASEP i slika 34 za APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) utvrđeno je postojanje endotermnih i egzotermnih efekata.



Slika 33. DTA merkaptosilaniziranih sepiolita MSEP, MASEP i MTASEP.

Na DTA krivama organosilaniziranih sepiolita uočavaju se tri oblasti (slike 33 i 34). U prvoj oblasti, zagrevanjem do 200 °C, odigrava se endotermna dehidracija organosilaniziranih sepiolita. U drugoj oblasti, pri zagrevanju od 200 do 800 °C, odvijaju se procesi sagorevanja organske materije iz organosilaniziranih sepiolita [191, 193]. Zagrevanjem iznad 800 °C, u trećoj oblasti, odvija se dehidroksilacija organosilaniziranih prirodnih i organosilaniziranih kiselinski aktiviranih sepiolita [135, 174, 194], što se ne uočava kod organosilaniziranih termokiselinski aktiviranih sepiolita.

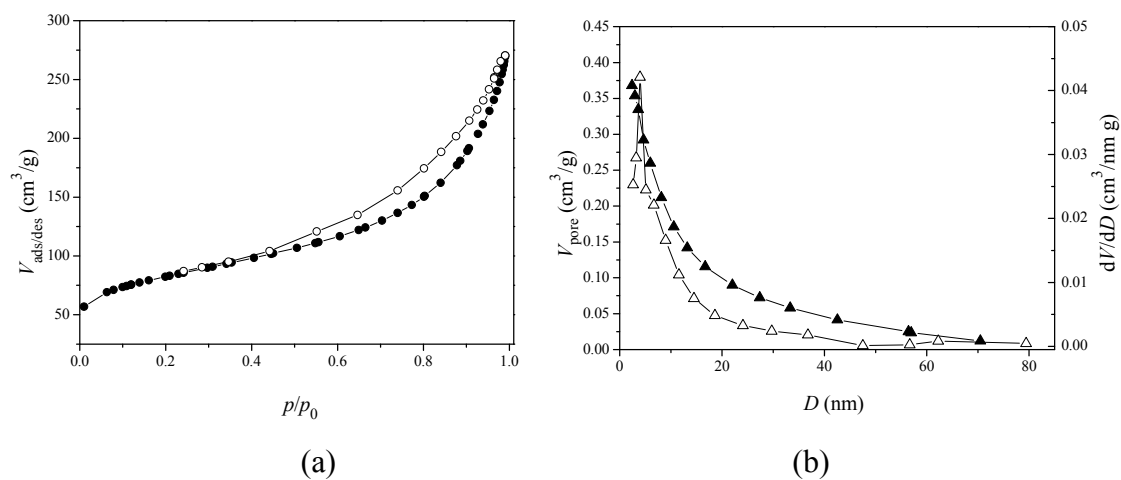


Slika 34. DTA aminosilaniziranih sepiolita APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP.

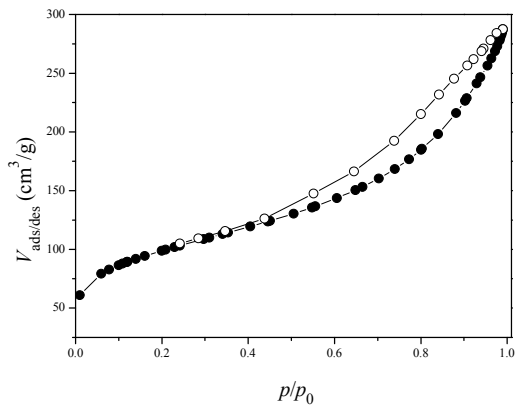
7.1.5. REZULTATI ODREĐIVANJA SPECIFIČNE POVRŠINE I RASPODELE VELIČINA PORA

Na slikama 35 (a), 36 (a), 37 (a), 38 (a), 39 (a) i 40 (a) prikazane su adsorpcione i desorpcione krive azota, a na slikama 35 (b), 36 (b), 37 (b), 38 (b), 39 (b) i 40 (b) zapremina i raspodela veličina pora organosilaniziranih uzoraka MSEP, MASEP, MTASEP, APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP, redom.

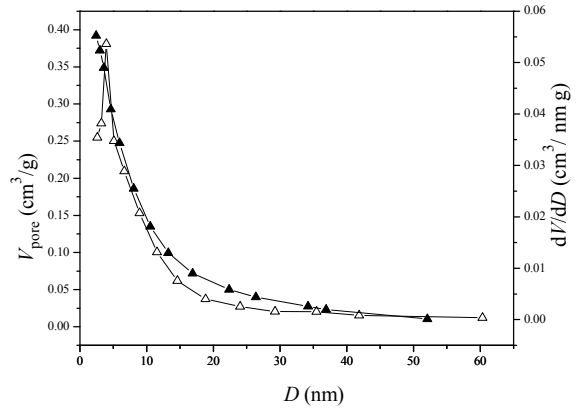
U tabeli 7 prikazane su vrednosti specifične površine (S_{BET}), zapremine mikropora ($V_{mikropora}$) i mezopora ($V_{mezopora}$), prečnika najvećeg broja mezopora ($D_{mezopora}$), kao i srednja veličina pora (D) u organosilaniziranim sepiolitima.



Slika 35. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MSEP; (b) zapremina (▲) i raspodela veličina pora (Δ) MSEP.

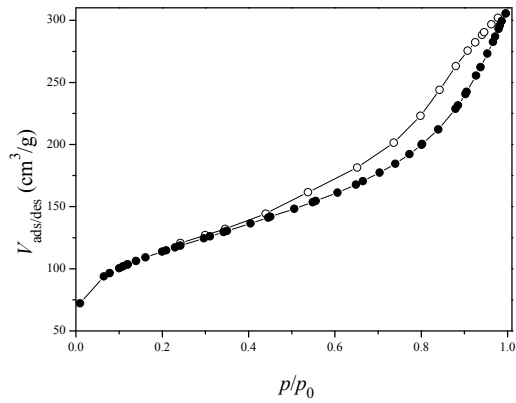


(a)

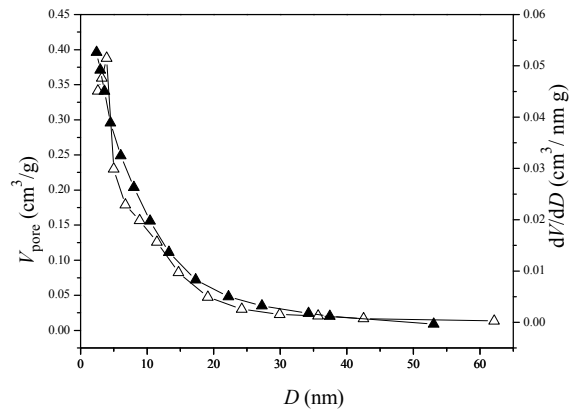


(b)

Slika 36. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MASEP; (b) zapremina (▲) i raspodela veličina pora (Δ) MASEP.

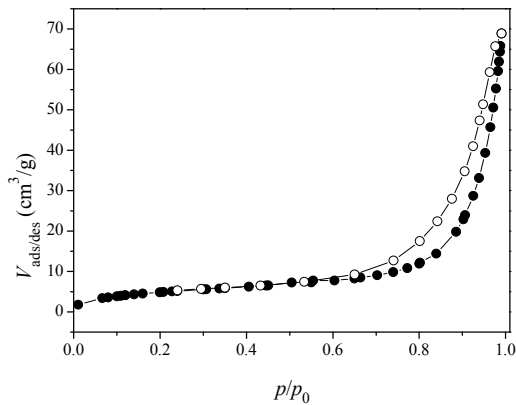


(a)

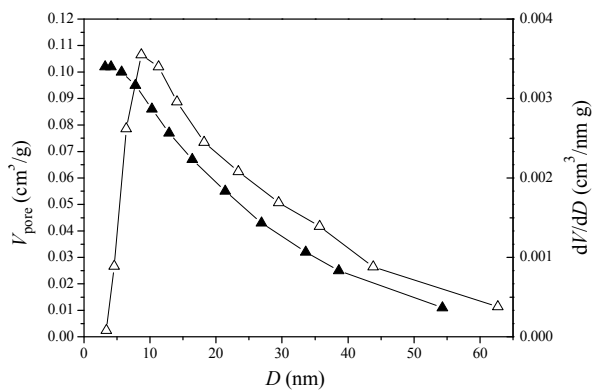


(b)

Slika 37. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na MTASEP; (b) zapremina (▲) i raspodela veličina pora (Δ) MTASEP.

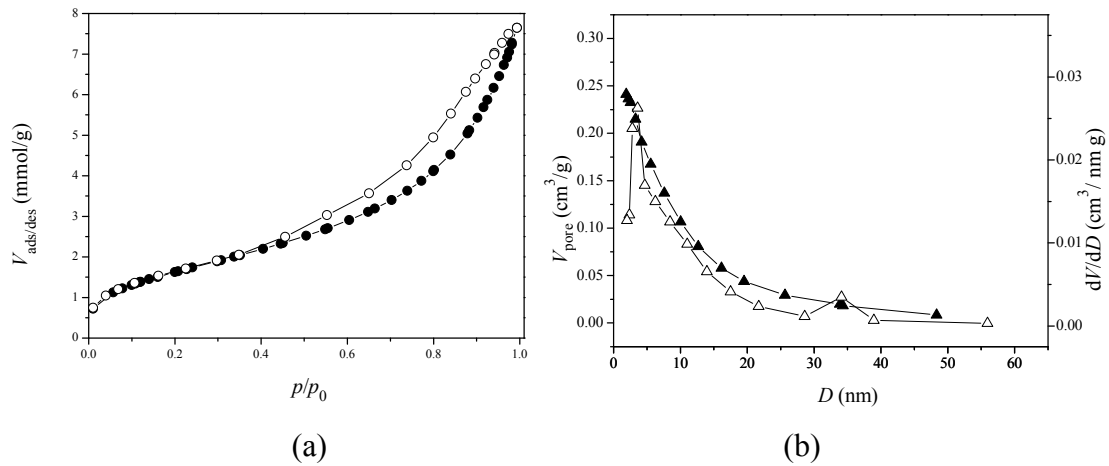


(a)

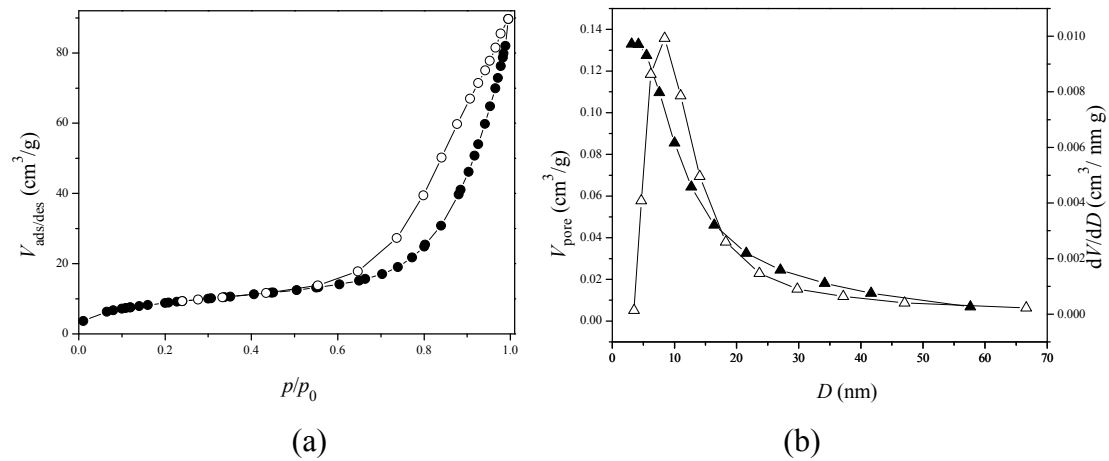


(b)

Slika 38. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na APT-SEP; (b) zapremina (▲) i raspodela veličina pora (Δ) APT-SEP.



Slika 39. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na APT-ASEP; (b) zapremina (▲) i raspodela veličina pora (Δ) APT-ASEP.



Slika 40. (a) Adsorpciona (●) i desorpciona (○) kriva pri adsorpciji azota na APT-TASEP; (b) zapremina (▲) i raspodela veličina pora (Δ) APT-TASEP.

Tabela 7. Specifične površine, zapremine i prečnici pora uzoraka MSEP, MASEP, MTASEP, APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP.

Uzorak	S_{BET} (m^2/g)	V_{ukupno} (cm^3/g)	$V_{\text{mikropora}}$ (cm^3/g)	V_{mezopora} (cm^3/g)	D_{mezopora} (nm)	D (nm)
MSEP	289,5	0,411	0,283	0,368	3,98	7,64
MASEP	352,4	0,440	0,333	0,392	3,96	6,49
MTASEP	403,4	0,467	0,349	0,396	3,93	6,48
APT-SEP	18,6	0,102	0,035	0,102	8,65	17,08
APT-ASEP	137,1	0,260	0,170	0,241	3,61	6,58
APT-TASEP	33,1	0,132	0,058	0,133	8,44	11,26

Poređenjem adsorpciono-desorpcione izoterme azota na merkaptosilaniziranim sepiolitima (slike 35 (a), 36 (a) i 37 (a)) sa odgovarajućom izotermom azota na polaznim sepiolitima (slike 21 (a), 22 (a) i 23 (a)), uočava se velika sličnost histerezisne petlje i adsorpcionog stupnja. Na osnovu toga se može zaključiti da sepioliti funkcionalizovani merkaptosilanima imaju i teksturalnu i strukturnu poroznost. Na postojanje teksturalne i strukturne poroznosti u merkaptosilaniziranim sepiolitima ukazuje i porast zapremine mezopora i mikropora (tabela 7) u odnosu zapremine odgovarajućih pora u polaznim sepiolitima (tabela 6). Zapremine pora su veće kod MSEP (mezopora za 59% i mikropora za 58%), kod MTASEP (mezopora za 53% i mikropora za 57%) i kod MASEP (mezopora za 30% i mikropora za 33%) nego kod polaznih sepiolita. Takođe, najveći broj mezopora u sepiolitima funkcionalizovanim merkaptosilanima ima malo veći prečnik (za 12% u MSEP, za 8% u MTASEP i za 6% u MASEP) u odnosu na najveći broj mezopora u polaznim sepiolitima. Međutim, u odnosu na polazne sepiolite specifična površina se veoma malo povećava kod MSEP (za 8%) i kod MTASEP (za 5%), a kod MASEP se smanjuje za 19% (tabele 6 i 7).

Poređenjem oblika i međusobnog položaja adsorpcione i desorpcione krive azota na aminosilaniziranim (slike od 38 (a), 39 (a) i 40 (a)) i na nefunkcionalizovanim (slike 21 (a), 22 (a) i 23 (a)) sepiolitima, jasno se uočava smanjenje adsorpcionog stupnja na krivama za APT-SEP i APT-TASEP, dok je za APT-ASEP ovo smanjenje manje uočljivo. Smanjenje adsorpcionog stupnja na adsorpciono-desorpcionoj izotermi azota na APT-SEP (slika 38 (a)) u odnosu na SEP (slika 21 (a)) i na APT-TASEP (40 (a)) u odnosu na TASEP (slika 23 (a)) ukazuje da je strukturna poroznost u APT-SEP manja nego u SEP odnosno da je u APT-TASEP manja nego u TASEP. Smanjenje adsorpcionog stupnja izoterme azota na APT-ASEP (slika 39 (a)) u odnosu na ASEP (22 (a)) je manje uočljivo, što ukazuje na manju promenu strukturne poroznosti u APT-ASEP u odnosu na polazni ASEP. Na promenu strukturne poroznosti u APT-SEP, APT-TASEP i APT-ASEP u odnosu na polazne sepiolite ukazuju i rezultati prikazani u tabelama 6 i 7. Zapremine mikropora polaznih sepiolita (tabela 6) nakon funkcionalizacije aminosilanima se više smanjuju u APT-SEP (za 71%) i APT-TASEP (za 61%) nego u APT-ASEP (za 7%) (tabela 7). U sva tri aminosilanizirana sepiolita zapremina mezopora je manja (za 33% u APT-SEP, za 28% u APT-TASEP i za 12% u APT-ASEP) u poređenju sa zapreminom mezopora u polaznim sepiolitima. Na osnovu rezultata prikazanih u

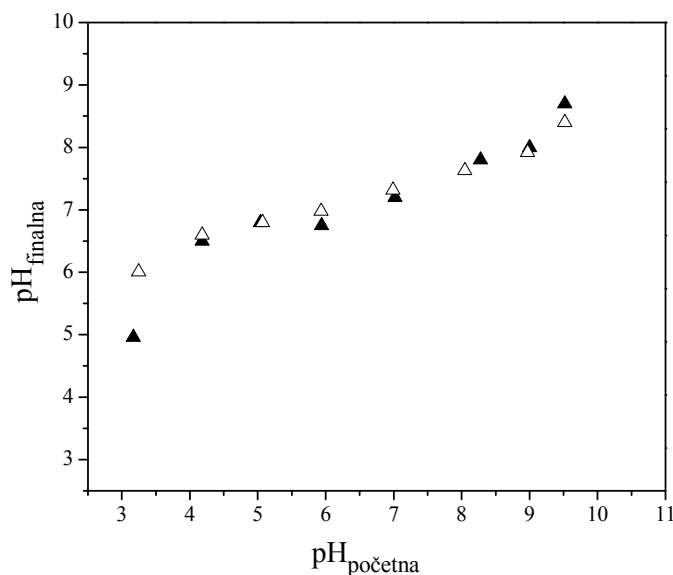
tabelama 6 i 7 prečnik najvećeg broja mezopora u APT-SEP je $\approx 2,5$ puta i u APT-TASEP $\approx 2,3$ puta veći, dok se u APT-ASEP smanjuje za $\approx 3\%$ u odnosu na odgovarajući prečnik u polaznim sepiolitima.

Promena poroznosti APT-SEP, APT-TASEP i APT-ASEP, nastala prvenstveno kao posledica gubitka mikro i mezopora pri funkcionalizaciji SEP, TASEP i ASEP amino-silanima ima za posledicu smanjanje specifične površine aminosilaniziranih sepiolita, za 93% kod APT-SEP, za 91% kod APT-TASEP i za 68% APT-ASEP (tabela 7) u odnosu na specifičnu površinu polaznih sepiolita (tabela 6).

7.1.6. ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA

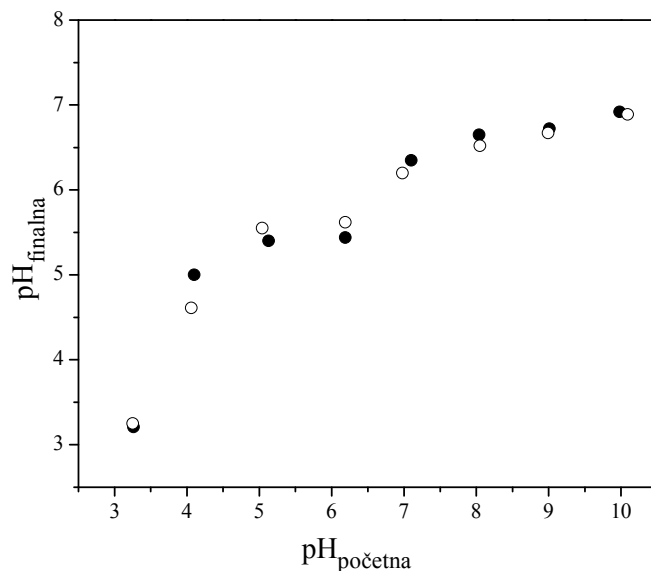
Tačka nultog naelektrisanja organosilaniziranih sepiolita u rastvorima KNO_3 različitih koncentracija, za odgovarajući odnos čvrsto/tečno, određena je na osnovu zavisnosti $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$, na osnovu platoa odnosno prevojne tačke na ovoj zavisnosti.

Rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja (pH_{tnn}) merkaptosilaniziranih sepiolita (MSEP, MASEP i MTASEP) prikazani su na slikama 41, 42 i 43, a amino-silaniziranih sepiolita (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) na slikama 44, 45 i 46.

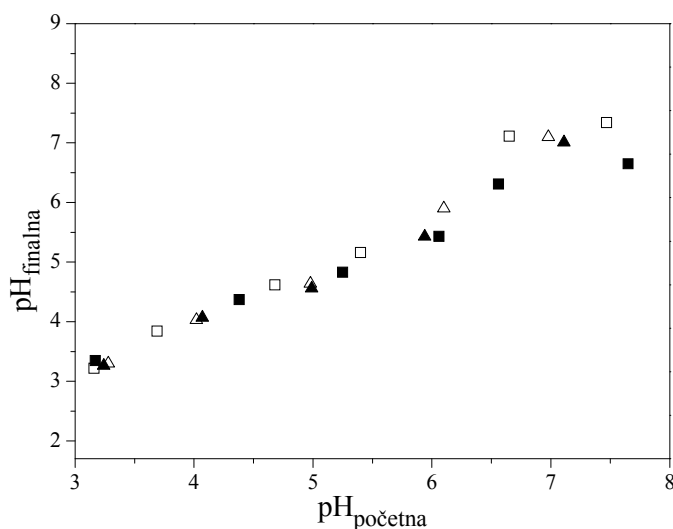


Slika 41. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka MSEP uravnotežavanjem 0,05 g MSEP sa 25 cm³ rastvora KNO_3 , koncentracije (▲) 0,1 mol/dm³ i (Δ) 0,01 mol/dm³.

Na slikama od 41 do 46 se uočava poklapanje zavisnosti $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$, koje su određene u rastvorima KNO_3 različitih koncentracija, što ukazuje da promena koncentracije rastvora KNO_3 ne dovodi do promene pH_{tnn} . Ova podudarnost potvrđuje pretpostavku da je KNO_3 indiferentan elektrolit, odnosno da ne postoji specifična sorpcija K^+ i NO_3^- -jona na površini uzoraka.

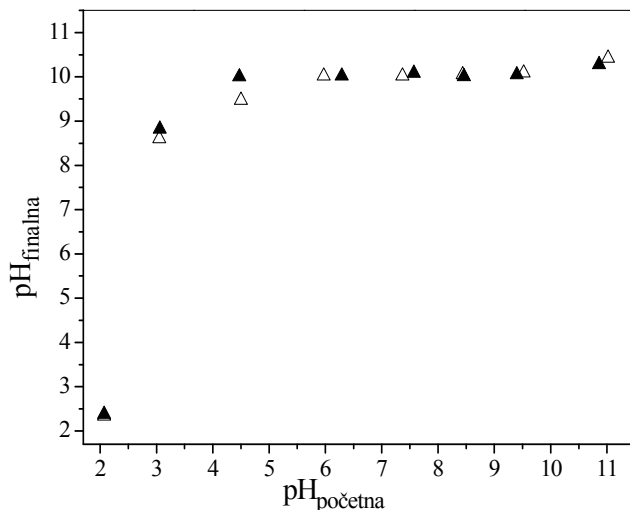


Slika 42. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka MASEP uravnotežavanjem 0,05 g MASEP sa 25 cm³ rastvora KNO_3 , koncentracije (●) 0,1 mol/dm³ i (○) 0,01 mol/dm³.

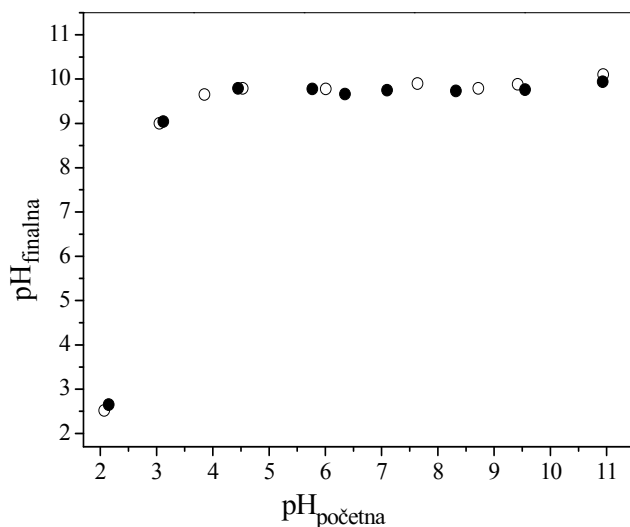


Slika 43. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka MTASEP uravnotežavanjem 0,1 g MTASEP sa 25 cm³ rastvora KNO_3 , koncentracije (■) 0,1 mol/dm³ i (□) 0,01 mol/dm³ i uravnotežavanjem 0,05 g uzorka MTASEP sa 25 cm³ rastvora KNO_3 , koncentracije (▲) 0,1 mol/dm³ i (△) 0,01 mol/dm³.

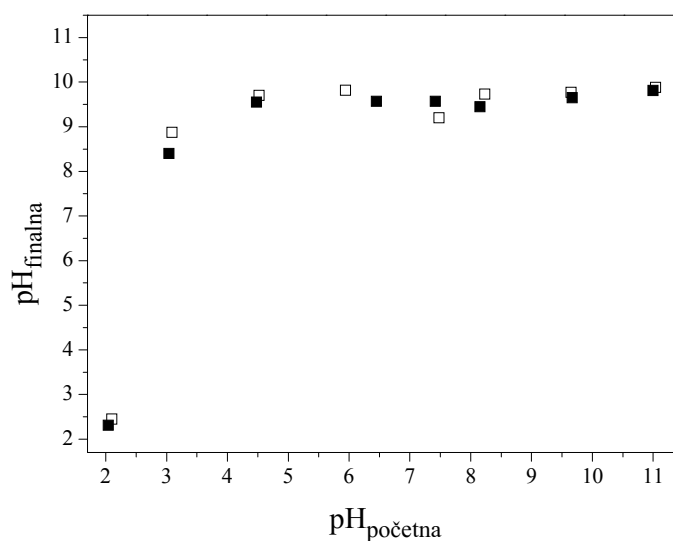
Na osnovu slike 41, tačka nultog naelektrisanja merkaptosilaniziranog prirodnog sepiolita iznosi $7,4 \pm 0,1$. Prema slici 42, tačka nultog naelektrisanja merkaptosilaniziranog kiselinski aktiviranog sepiolita je $5,4 \pm 0,1$. Na zavisnosti $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$, prikazanoj na slici 43, nije izražen plato, pa je vrednost tačke nultog naelektrisanja merkaptosilaniziranog termokiselinski aktiviranog sepiolita procenjena na osnovu prevojne tačke na ovoj zavisnosti i iznosi $4,7 \pm 0,1$.



Slika 44. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka APT-SEP uravnotežavanjem 0,05 g APT-SEP sa 25 cm^3 rastvora KNO_3 , koncentracije (\blacktriangle) $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i (\triangle) $0,01 \text{ mol/dm}^3$.



Slika 45. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka APT-ASEP uravnotežavanjem 0,05 g APT-ASEP sa 25 cm^3 rastvora KNO_3 , koncentracije (\bullet) $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i (\circ) $0,01 \text{ mol/dm}^3$.



Slika 46. Zavisnost $\text{pH}_{\text{finalna}}$ od $\text{pH}_{\text{početna}}$ pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka APT-TASEP uravnotežavanjem 0,05 g APT-TASEP sa 25 cm^3 rastvora KNO_3 , koncentracije (■) $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i (□) $0,01 \text{ mol/dm}^3$.

Vrednosti tačke nultog naelektrisanja aminosilaniziranih sepiolita su približno jednake i iznose: $10,0 \pm 0,1$ za APT-SEP (slika 44); $9,9 \pm 0,1$ za APT-ASEP (slika 45) i $9,5 \pm 0,1$ za APT-TASEP (slika 46).

7.2. REZULTATI ISPITIVANJA SORPCIJE Cr(VI) NA SEPIOLITIMA

7.2.1. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA

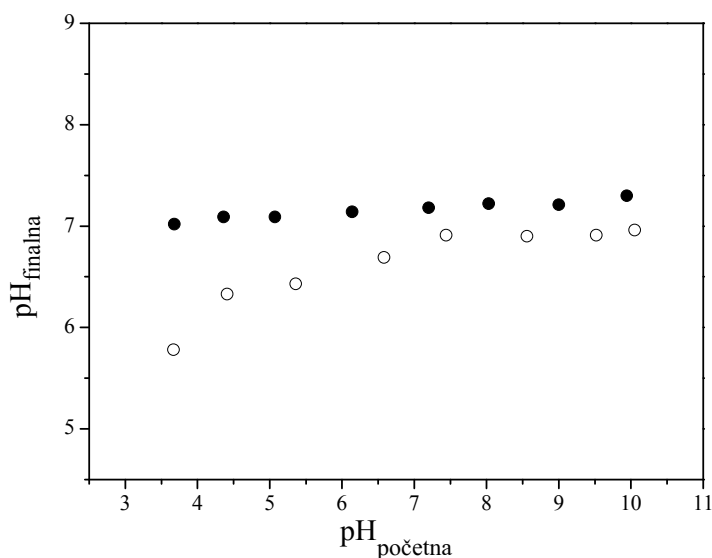
U tabeli 8 dati su rezultati sorpcije Cr(VI) na SEP i ASEP iz rastvora koncentracije $10 \text{ mg Cr(VI)/dm}^3$, koji su dobijeni uravnotežavanjem 2 g sepiolita i 100 cm^3 Cr(VI) rastvora, pri različitim početnim pH-vrednostima rastvora ($\text{pH}_{\text{početna}}$). Pored mase Cr(VI) koja se sorbuje po g sepiolita, u tabeli 8 su date i finalne pH-vrednosti rastvora ($\text{pH}_{\text{finalna}}$).

Tabela 8. Rezultati sorpcije Cr(VI) na prirodnom sepiolitu (SEP) i kiselinški aktiviranom sepiolitu (ASEP).

pH _{početna}	SEP		ASEP	
	pH _{finalna}	q_e (mg/g)	pH _{finalna}	q_e (mg/g)
5,0	7,28	< 0,01	6,39	< 0,01
4,5	7,25	< 0,01	6,26	< 0,01
4,0	7,22	< 0,01	6,15	~0,01
3,5	7,18	< 0,01	5,83	0,06
3,0	7,08	< 0,01	5,22	0,07
2,5	-	-	4,86	0,09
2,0	-	-	3,76	0,10

Da bi se utvrdilo da li postoji specifična adsorpcija Cr(VI)-jona na površini SEP i ASEP uzoraka, ispitivano je da li dolazi do pomeranja tačke nultog naelektrisanja uzoraka u rastvoru Cr(VI) u odnosu na tačke nultog naelektrisanja SEP (slika 24) i ASEP (slika 25) u rastvorima indiferentnog elektrolita.

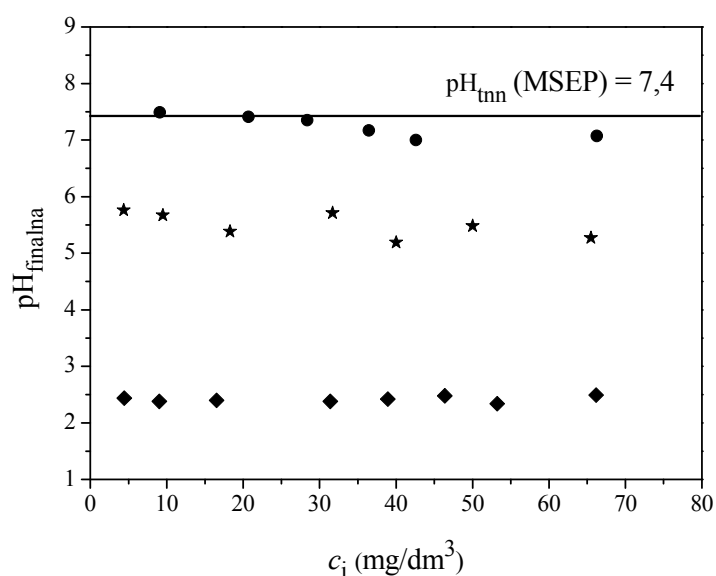
Zavisnosti finalne pH-vrednosti od početne pH-vrednosti koji su dobijeni uravnotežavanjem 0,05 g uzoraka sepiolita (SEP i ASEP) sa 25 cm³ rastvora K₂Cr₂O₇ koncentracije 0,001 mol/dm³ su prikazane na slici 47.



Slika 47. Zavisnost pH_{finalna} od pH_{početna} pri uravnotežavanju 0,05 g sepiolita SEP (●) i ASEP (○) sa 25 cm³ rastvora K₂Cr₂O₇, koncentracije 0,001 mol/dm³.

7.2.2. SORPCIJA Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

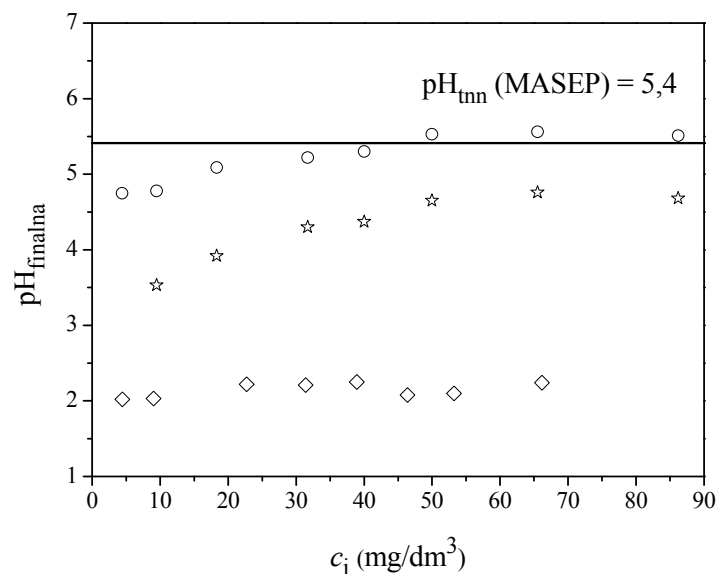
Finalne pH-vrednosti ($\text{pH}_{\text{finalna}}$), nakon uravnotežavanja Cr(VI) rastvora sa merkaptosilaniziranim (MSEP, MASEP i MTASEP) uzorcima u zavisnosti od polazne koncentracije Cr(VI) rastvora prikazane su na slikama 48, 49 i 50, dok je zavisnost finalne pH-vrednosti nakon uravnotežavanja Cr(VI)-rastvora sa aminosilaniziranim (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) uzorcima od polazne koncentracije Cr(VI)-rastvora prikazana na slikama 51, 52 i 53.



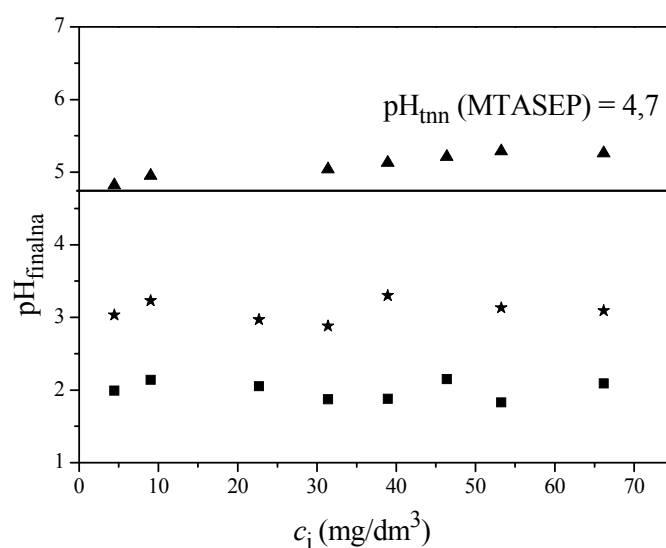
Slika 48. Zavisnost finalne pH-vrednosti rastvora od polazne Cr(VI) koncentracije tokom uravnotežavanja 25 cm³ Cr(VI)-rastvora sa 0,1 g MSEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (♦), 3,0 (★) i 4,5 (●).

Pri početnoj pH-vrednosti 4,5 finalne pH-vrednosti, pri sorpciji Cr(VI) na MSEP, su bile približno jednake tački nultog naelektrisanja MSEP i blago su se smanjivale sa povećanjem koncentracije Cr(VI)-jona. Pri početnoj pH-vrednosti 3,0 finalne pH-vrednosti su bile niže od pH_{tnn} MSEP i nisu zavisile mnogo od početne koncentracije Cr(VI)-jona (slika 48).

Tokom sorpcije na MASEP uzorku, za početnu pH-vrednost 4,5, ravnotežne pH-vrednosti su rasle od 4,8 do 5,5 sa porastom koncentracije Cr(VI)-rastvora, dok su za početnu pH-vrednost 3,0 ravnotežne pH-vrednosti rasle od 3,5 do 4,7 sa porastom polazne koncentracije Cr(VI)-rastvora (slika 49).

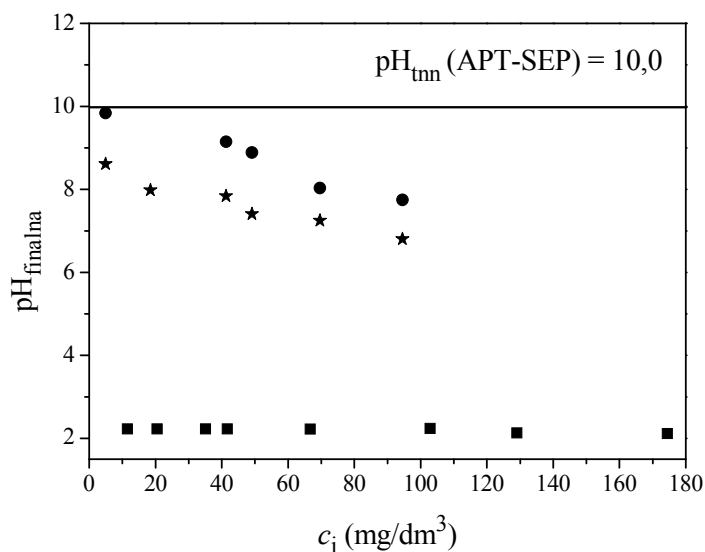


Slika 49. Zavisnost finalne pH-vrednosti rastvora od polazne Cr(VI) koncentracije tokom uravnotežavanja 25 cm³ Cr(VI)-rastvora sa 0,1 g MASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (◇), 3,0 (☆) i 4,5 (○).



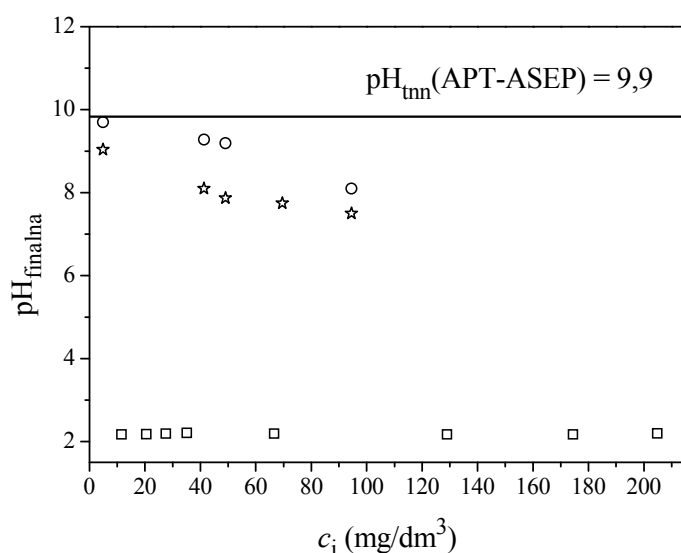
Slika 50. Zavisnost finalne pH-vrednosti rastvora od polazne Cr(VI) koncentracije tokom uravnotežavanja 25 cm³ Cr(VI)-rastvora sa 0,1 g MTASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (■), 3,0 (★) i 4,5 (▲).

Tokom sorpcije na MTASEP, finalne pH-vrednosti rastvora su bile više od početne pH = 4,5 i blago su rasle sa povećanjem koncentracije Cr(VI)-jona, dok su pri pH_{početna} = 3,0 finalne pH-vrednosti bile približno jednake početnoj vrednosti i praktično nezavisne od koncentracije Cr(VI)-jona (slika 50).



Slika 51. Zavisnost finalne pH-vrednosti rastvora od polazne Cr(VI) koncentracije tokom uravnotežavanja 25 cm³ Cr(VI)-rastvora sa 0,05 g APT-SEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (■), 3,0 (★) i 4,5 (●).

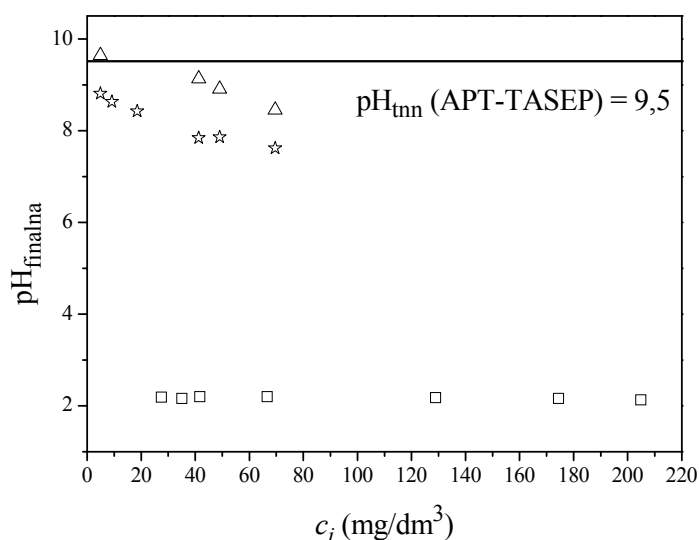
Tokom sorpcije na sva tri merkaptosilanizirana uzorka, pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0, bez obzira na porast koncentracije Cr(VI), nije zapažena bitna promena ravnotežnih u odnosu na početne pH-vrednosti rastvora (slike od 48 do 50).



Slika 52. Zavisnost finalne pH-vrednosti rastvora od polazne Cr(VI) koncentracije tokom uravnotežavanja 25 cm³ Cr(VI)-rastvora sa 0,05 g APT-ASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (□), 3,0 (☆) i 4,5 (○).

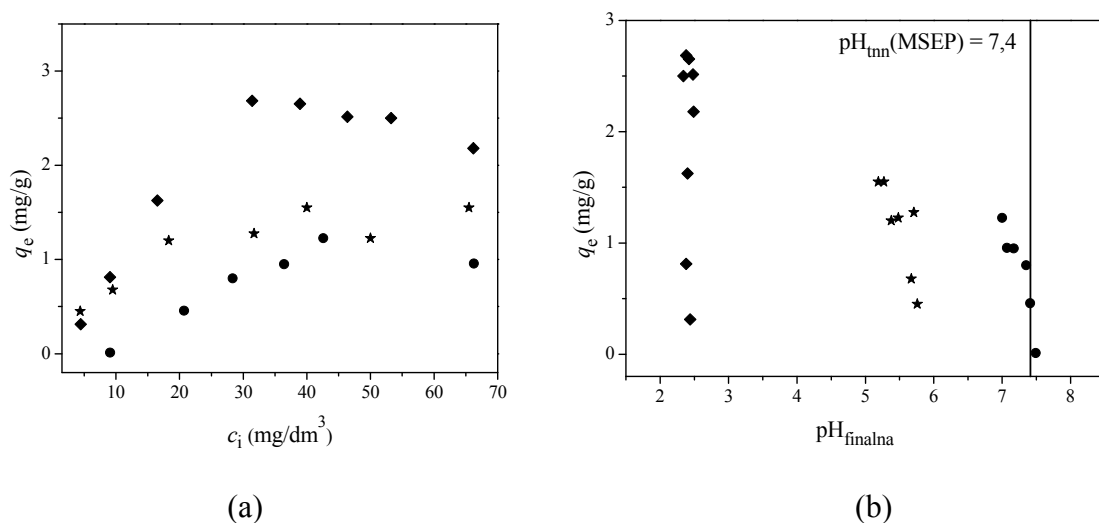
Na osnovu slika 51, 52 i 53, pri sorpciji Cr(VI) na sva tri aminosilanizirana sepiolita, pri početnim pH-vrednostima 4,5 i 3,0 uočeni su značajni porasti ravnotežnih pH-vrednosti rastvora kao i opadanje ravnotežnih pH-vrednosti sa porastom polaznih koncentracija Cr(VI)-rastvora.

Pri sorpciji Cr(VI) na sva tri aminosilanizirana sepiolita iz rastvora početne pH-vrednosti 2,0, pH-vrednosti rastvora su rasle od 2,0 do približno 2,2 i potom ostajale konstantne bez obzira na porast koncentracije Cr(VI)-rastvora (slike od 51 do 53).

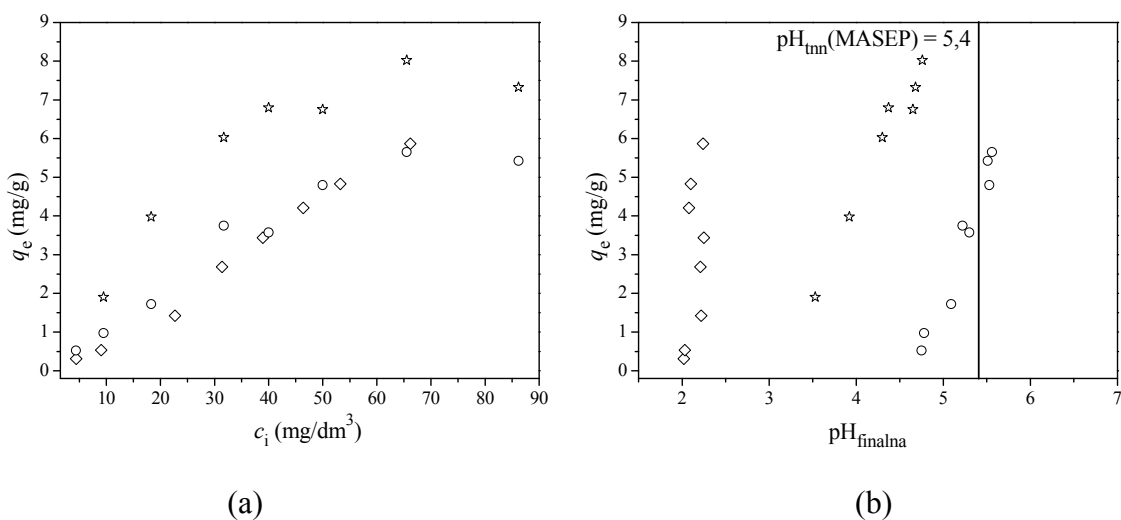


Slika 53. Zavisnost finalne pH-vrednosti rastvora od polazne Cr(VI) koncentracije tokom uravnotežavanja 25 cm³ Cr(VI)-rastvora sa 0,05 g APT-TASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (□), 3,0 (☆) i 4,5 (Δ).

Zavisnost količine sorbovanog Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima od početne koncentracije Cr(VI) i finalne pH-vrednosti rastvora prikazana je na slikama 54, 55 i 56, a zavisnost količine sorbovanog Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima od početne koncentracije Cr(VI) i finalne pH-vrednosti rastvora prikazana je na slikama 57, 58 i 59.



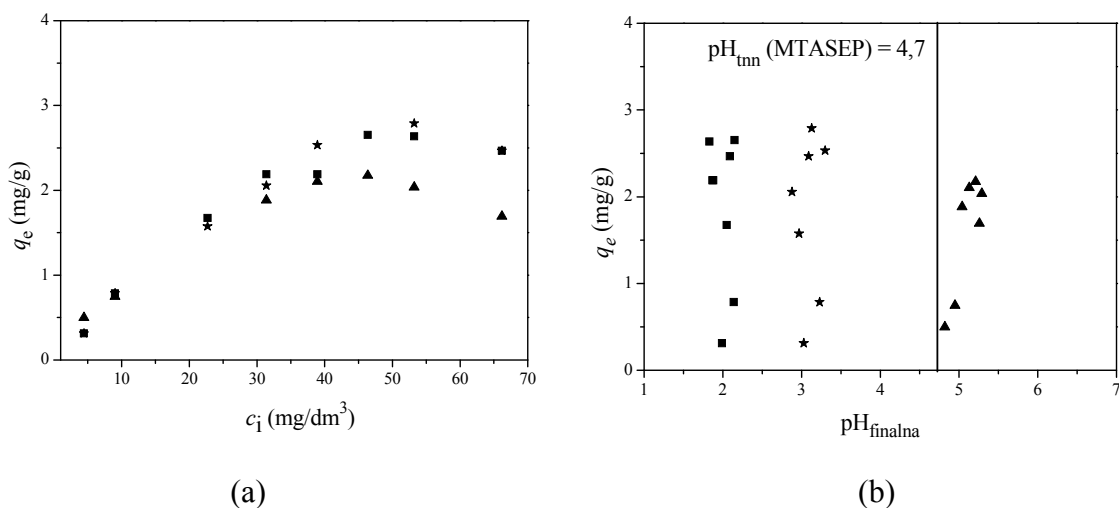
Slika 54. Zavisnost količine sorbovanih jona Cr(VI) na uzorku MSEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (◆), 3,0 (★) i 4,5 (●) od: (a) početne koncentracije Cr(VI) i (b) finalne pH-vrednosti rastvora. Odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = 0,1 g : 25 cm³.



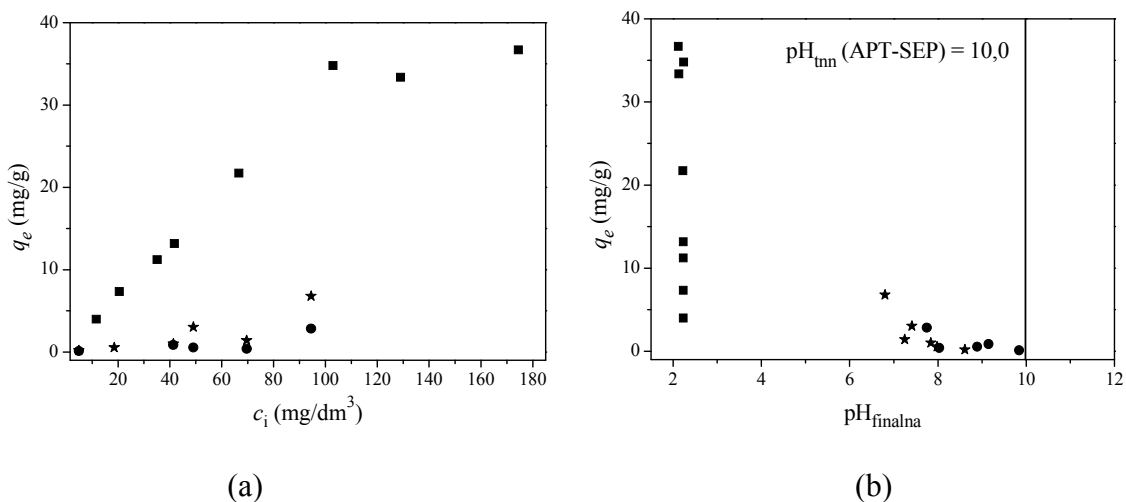
Slika 55. Zavisnost količine sorbovanih jona Cr(VI) na uzorku MASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (◇), 3,0 (☆) i 4,5 (○) od: (a) početne koncentracije Cr(VI) i (b) finalne pH-vrednosti rastvora. Odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = 0,1 g : 25 cm³.

Za ispitivane početne koncentracije Cr(VI), maksimalna količina Cr(VI) sorbovana na MSEP je iznosila 1,23 mg/g (za $pH_{početno} = 4,5$), 1,55 mg/g (za $pH_{početno} = 3,0$) i 2,69 mg/g (za $pH_{početno} = 2,0$) (slika 54). Kada je kao sorbent primenjivan MASEP,

pri početnim pH-vrednostima rastvora 2,0 i 4,5, dobijeni su slični sorpcioni kapaciteti, 5,65 mg/g (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$) i 5,90 mg/g (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$) i veći sorpcioni kapacitet (8,03 mg/g) pri početnoj pH-vrednosti 3,0 (slika 55). Na osnovu slike 56, sorpcioni kapacitet MTASEP uzorka je iznosio 2,18 mg/g (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$), 2,79 mg/g (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$) i 2,66 mg/g (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$).

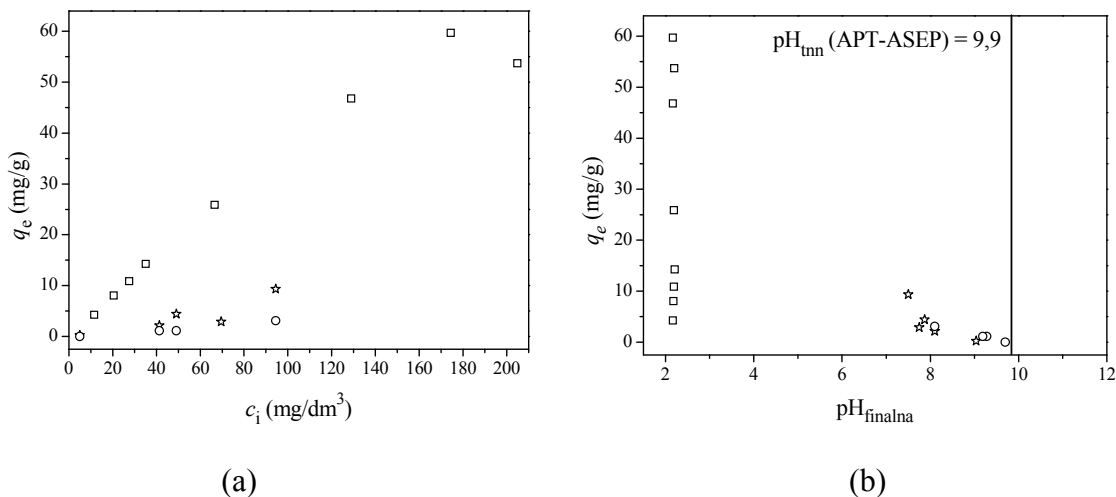


Slika 56. Zavisnost količine sorbovanih jona Cr(VI) na uzorku MTASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (■), 3,0 (★) i 4,5 (▲) od: (a) početne koncentracije Cr(VI) i (b) finalne pH-vrednosti rastvora. Odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = 0,1 g : 25 cm³.



Slika 57. Zavisnost količine sorbovanih jona Cr(VI) na uzorku APT-SEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (■), 3,0 (★) i 4,5 (●) od: (a) početne koncentracije Cr(VI) i (b) finalne pH-vrednosti rastvora. Odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³.

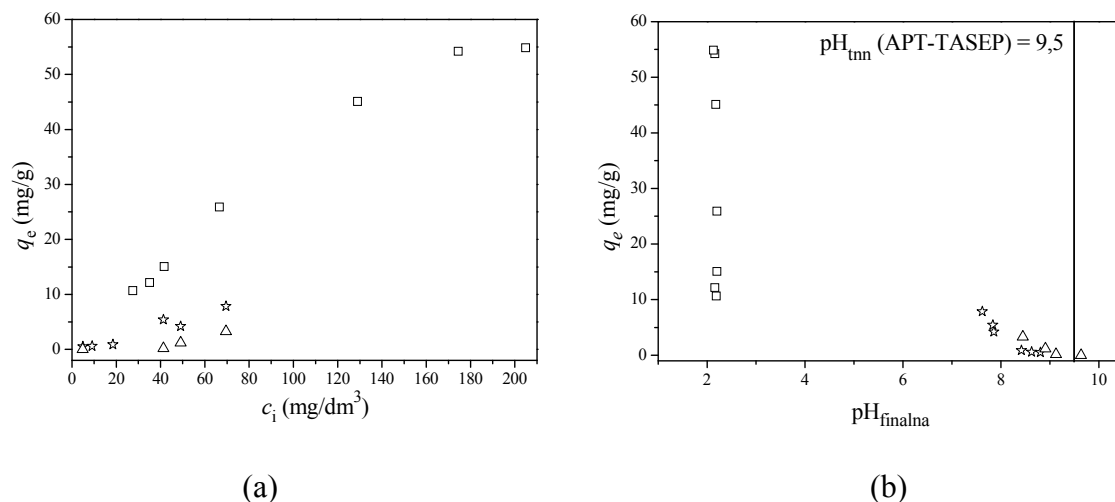
Na osnovu slika 54 i 56, sorpcioni kapaciteti uzorka MTASEP su veći nego sorpcioni kapaciteti uzorka MSEP (pri početnim pH-vrednostima 4,5 i 3,0) ili imaju približno istu vrednost (pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0). MASEP uzorak ima veći kapacitet sorpcije Cr(VI) u odnosu na MSEP i MTASEP uzorke, pri svim ispitivanim početnim pH-vrednostima rastvora (slike od 54 do 56).



Slika 58. Zavisnost količine sorbovanih jona Cr(VI) na uzorku APT-ASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (\square), 3,0 (\star) i 4,5 (\circ) od: (a) početne koncentracije Cr(VI) i (b) finalne pH-vrednosti rastvora. Odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³.

Za ispitivane početne koncentracije Cr(VI), maksimalna količina Cr(VI) sorbovana na APT-SEP je iznosila 2,83 mg/g (pri $pH_{početno} = 4,5$), 6,78 mg/g (pri $pH_{početno} = 3,0$) i 36,70 mg/g (pri $pH_{početno} = 2,0$) (slika 57). Primenom APT-ASEP sorbenta, količina sorbovanog Cr(VI) se menjala od 3,08 mg/g (pri $pH_{početno} = 4,5$), preko 9,35 mg/g (pri $pH_{početno} = 3,0$) i do 59,70 mg/g (pri $pH_{početno} = 2,0$) (slika 58). Kada je kao sorbent primenjivan APT-TASEP količina sorbovanog Cr(VI) je iznosila 3,30 mg/g (pri $pH_{početno} = 4,5$), 7,85 mg/g (pri $pH_{početno} = 3,0$) i 54,83 mg/g (pri $pH_{početno} = 2,0$) (slika 59).

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama od 57 do 59, sorpcioni kapacitet APT-TASEP uzorka je veći nego sorpcioni kapacitet APT-SEP uzorka pri svim ispitivanim početnim pH-vrednostima rastvora, ali je manji (pri $pH_{početno} = 3,0$ i 2,0) ili približno isti (pri $pH_{početno} = 4,5$) u odnosu na sorpcioni kapacitet APT-ASEP uzorka.



Slika 59. Zavisnost količine sorbovanih jona Cr(VI) na uzorku APT-TASEP pri početnim pH-vrednostima 2,0 (□), 3,0 (☆) i 4,5 (Δ) od: (a) početne koncentracije Cr(VI) i (b) finalne pH-vrednosti rastvora. Odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³.

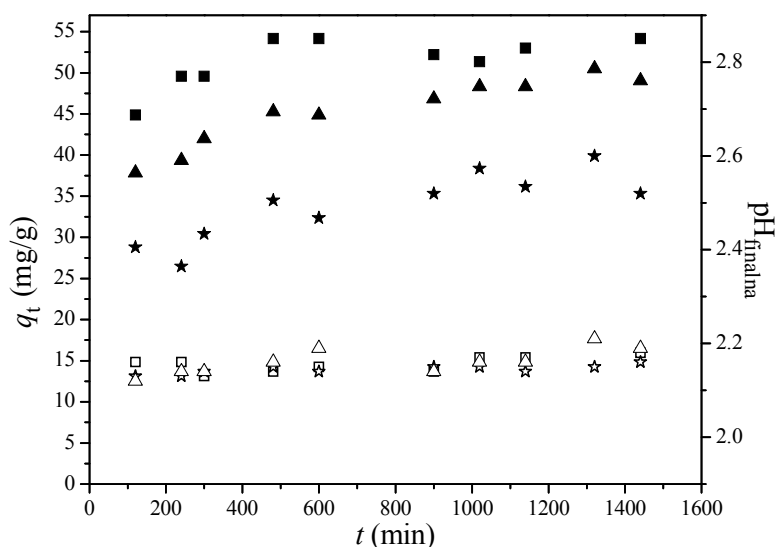
Rezultati prikazani na slikama od 54 do 56 ukazuju da su optimalne pH-vrednosti rastvora za Cr(VI) sorpciju približno 2,5 za MSEP, u oblasti 3,5 – 4,7 za MASEP i približno 3,0 za MTASEP, dok je optimalna pH-vrednost rastvora za Cr(VI) sorpciju primenom sva tri aminosilanizirana sepiolita približno 2,2 (slike od 57 do 59).

7.2.3. KINETIKA SORPCIJE Cr(VI) NA AMINOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

Za određivanje uticaja vremena kontakta organosilaniziranih sepiolita i rastvora Cr(VI) na količinu sorbovanog Cr(VI) ispitivana je sorpcija Cr(VI) iz rastvora početne pH-vrednosti 2,0 i koncentracije 200 mg/dm³ na aminosilaniziranim sepiolitima (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP), pri odnosu uzorak sepiolita/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³, na 25 °C. Istovremeno su praćene promene ravnotežne pH-vrednosti rastvora u odnosu na početne pH-vrednosti rastvora. Ispitivanje je izvođeno u vremenskom periodu od 2 do 24 h.

Na slici 60 su prikazani uticaj vremena uravnotežavanja rastvora Cr(VI) i uzoraka APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP sepiolita na količinu Cr(VI) sorbovanu na uzorcima sepiolita i na ravnotežne pH-vrednosti rastvora. Uočava se da količina Cr(VI) sorbovana na aminosilaniziranim sepiolitima ja najveća na APT-ASEP, manja

na APT-TASEP i najmanja na APT-SEP, što je zaključeno i na osnovu određivanja zavisnosti količine sorbovanog Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima od početne koncentracije Cr(VI) (slike 57 (a), 58 (a) i 59 (a)), dok su ravnotežne pH-vrednosti rastvora vrlo malo rasle u odnosu na početne pH-vrednosti rastvora i praktično su nezavisne od vremena uravnotežavanja.



Slika 60. Uticaj vremena uravnotežavanja na sorbovanu količinu Cr(VI), q_t , primenom APT-ASEP (■), APT-TASEP (▲) i APT-SEP (★); i ravnotežne pH-vrednosti rastvora, $pH_{finalna}$, za Cr(VI) sorpciju primenom APT-ASEP (□), APT-TASEP (Δ) i APT-SEP (☆) na 25 °C pri $pH_{početno} = 2,0$, i $c_i(Cr(VI)) = 200 \text{ mg/dm}^3$ (odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³).

Praćenjem zavisnosti količine Cr(VI) sorbovane na uzorcima APT-SEP, APT-TASEP i APT-ASEP sepiolita od vremena uravnotežavanja, uočava se da je brzina procesa sorpcije Cr(VI) najveća u početnoj fazi, a potom postepeno raste do postizanja stanja kada sorbovana količina Cr(VI) ostaje približno stalna iako je vreme uravnotežavanja duže. Zbog veoma kiselih uslova u rastvorima Cr(VI) početne $pH = 2,0$, u kojima su suspendovani uzorci APT-SEP, APT-TASEP i APT-ASEP, ravnotežne pH-vrednosti rastvora se ne menjaju značajnije u odnosu na početne pH-vrednosti i ostaju približno stalne bez obzira na dužinu vremena uravnotežavanja.

Rezultati prikazani na slici 60 pokazuju da se proces sorpcije odvija u tri stupnja.

Na početku sorpcionog procesa, tokom prvih 120 min, brzina sorpcije je veoma velika i količine Cr(VI) sorbovane na APT-SEP ($q_t = 28,80$ mg/g), na APT-TASEP ($q_t = 37,83$ mg/g) i APT-ASEP ($q_t = 44,87$ mg/g) su približno 72, 75 i 83% od maksimalno sorbovane količine Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima, redom. Velika brzina sorpcije u prvom stupnju sorpcionog procesa se objašnjava velikim brojem slobodnih sorpcionih mesta na površini uzoraka APT-SEP, APT-TASEP i APT-ASEP na koja se mogu sorbovati anjoni Cr(VI), pri čemu je na početku sorpcionog procesa najviša koncentracija Cr(VI) u rastvoru i najveći gradijent koncentracije između Cr(VI) u rastvoru i na površini uzoraka sepiolita.

Potom, količina sorbovanog Cr(VI) postepeno raste, tokom narednih 970 min do ≈ 37 mg Cr(VI) po g APT-SEP, tokom 950 min do ≈ 48 mg Cr(VI) po g APT-TASEP i tokom 450 min do ≈ 54 mg Cr(VI) po g APT-ASEP. Pošto su lako dostupna sorpciona mesta na površini aminosilaniziranih sepiolita zauzeta u prvom stupnju sorpcije, proces sorpcije u drugom stupnju je sporiji, zato što Cr(VI)-anjoni sa površine sepiolita polako difunduju kroz tečnost koja se nalazi u porama i sorbuju se na aktivna mesta na unutrašnjoj površini organosilaniziranih sepiolita [123].

U trećem stupnju sorpcionog procesa postignuta je ravnoteža i količina Cr(VI) sorbovana na površini organosilaniziranih sepiolita ostaje približno ista bez obzira što vreme uravnotežavanja raste do 1440 min.

8. DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

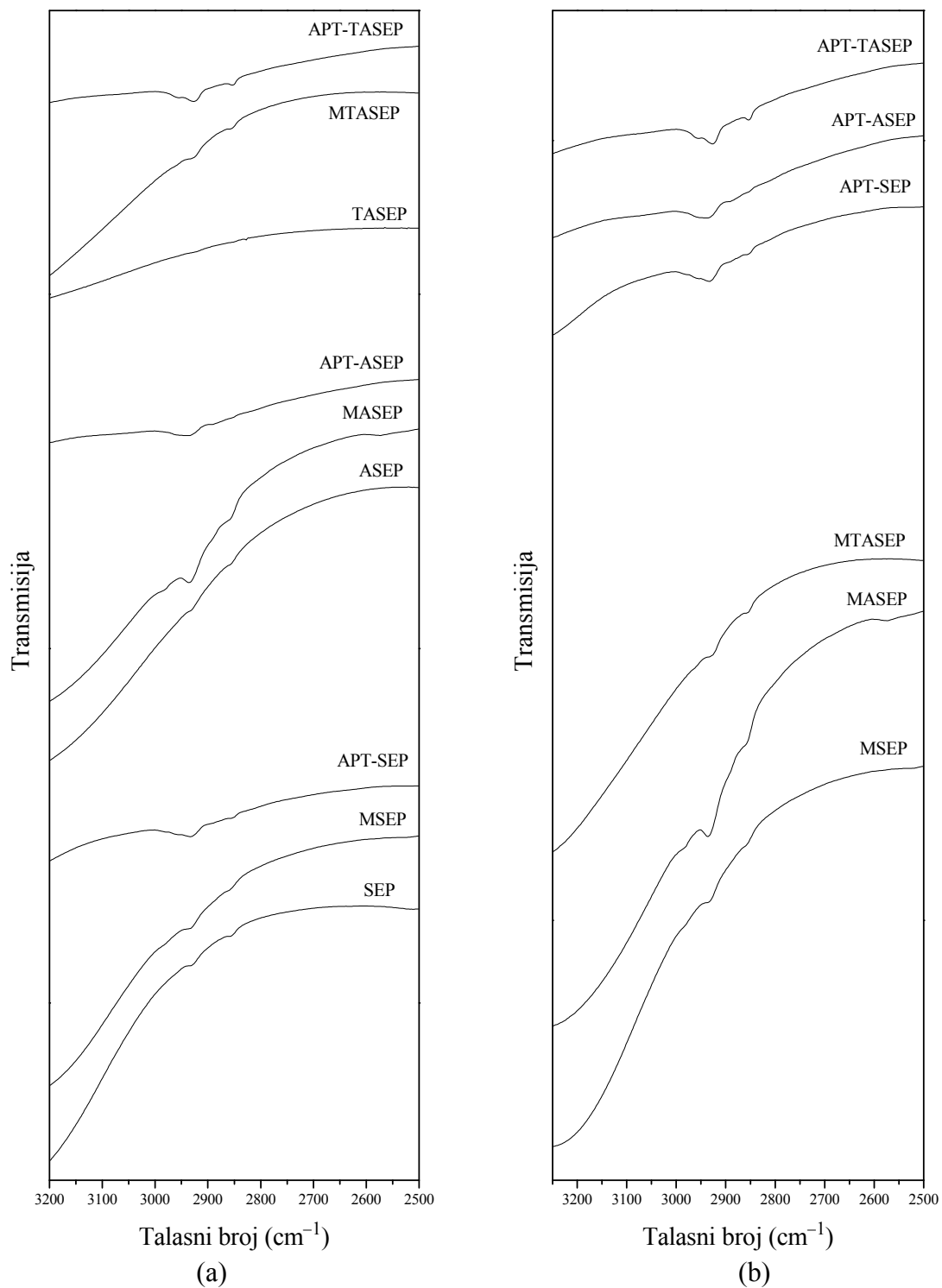
8.1. KARAKTERIZACIJA ORGANOSILANIZIRANIH SEPIOLITA

Rezultati rendgenske difrakcione analize su pokazali da se u organosilaniziranim sepiolitima zadržala struktura polaznog, nefunkcionalizovanog sepiolita, što ukazuje da se funkcionalizacija organosilanima odvija uglavnom na površini uzoraka sepiolita, ili delom zamenom zeolitske vode [135, 174, 175, 177, 182 – 184], dok struktura polaznog sepiolita ostaje nepromenjena.

Promena FT-IR spektara polaznih sepiolita nakon funkcionalizacije merkaptosilanima i amino-silanima ukazuje da su molekuli organosilana hemijskim vezama vezani za površinu sepiolita [195]. Radi boljeg sagledavanja razlika između funkcionalizovanih i nefunkcionalizovanih sepiolita, rezultati FT-IR spektroskopije polaznih (SEP, ASEP, TASEP), merkaptosilaniziranih (MSEP, MASEP i MTASEP) i aminosilaniziranih (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) sepiolita prikazani su u užoj oblasti $3750 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ (slike 61 (a) i 61 (b)).

Prema literaturi [174, 175, 185, 194] na FT-IR spektrima organosilana pik na 2839 cm^{-1} odgovara C–H vibracijama metoksi (OCH_3) grupa, a pik na 2940 cm^{-1} odgovara C–H vibracijama metilenskih (CH_2) grupa. Ova dva pika, karakteristična za organosilane se zapažaju u FT-IR spektrima organosilaniziranih sepiolita (slike 31, 32 i 61), uz izvesno pomeranje sa 2839 na 2857 cm^{-1} i sa 2940 na 2936 cm^{-1} . Pik na 2936 cm^{-1} koji odgovara metilenskim grupama je jasno uočljiv, dok je pik na 2857 cm^{-1} koji odgovara metoksi grupama manje uočljiv. Prisustvo metoksi grupa u funkcionalizovanim uzorcima ukazuje da se organosilani za površinu sepiolita ne vezuju reakcijom sve tri metoksi grupe, već verovatno reakcijom jedne OCH_3 grupe sa jednom silanolnom grupom na površini sepiolita [174, 178].

Na osnovu FT-IR spektara sepiolita na slici 61 (a), uočava se da su intenziteti pikova na 2936 i 2857 cm^{-1} najveći kod aminosilaniziranih, manji kod merkaptosilaniziranih i najmanji kod polaznih sepiolita. Veći intenzitet ovih pikova na FT-IR spektru APT-SEP nego na MSEP, na APT-ASEP nego na MASEP i na APT-TASEP nego na MTASEP (slika 61 (a)) govori da je sadržaj organske materije u aminosilaniziranim sepiolitima veći nego u merkaptosilaniziranim sepiolitima [174, 175, 181 – 185, 194, 196, 197]. To može biti pokazatelj bolje funkcionalizacije sepiolita amino-silanima nego merkaptosilanima, ali može biti i rezultat činjenice da amino-silan sadrži veći broj CH_2 grupa (pet) nego merkaptosilan (tri).



Slika 61. (a) FT-IR spektri nefunkcionalizovanih (SEP, ASEP, TASEP), merkaptosilaniziranih (MSEP, MASEP i MTASEP) i aminosilaniziranih (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) sepiolita; (b) FT-IR spektri merkaptosilaniziranih (MSEP, MASEP i MTASEP) i aminosilaniziranih (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) sepiolita.

Kod uzorka SEP pikovi na 2936 i 2857 cm^{-1} ukazuju na prisustvo organske materije u prirodnom sepiolitu, čiji sadržaj se smanjuje nakon kiselinskog tretmana u ASEP i naročito nakon termokiselinskog tretmana u TASEP (slika 61 (a)).

Poređenjem FT-IR spektara merkaptosilaniziranih sepiolita (slika 61 (b)), uočava se da su pikovi na 2936 i 2857 cm^{-1} najvećeg intenziteta na spektru MASEP, manjeg intenziteta na spektru MTASEP i najmanjeg intenziteta na spektru MSEP, na osnovu čega se može zaključiti da je sadržaj merkaptosilana najveći u MASEP, manji u MTASEP i najmanji u MSEP. FT-IR spektar MASEP (slika 61 (b)) pored toga što ima veći intenzitet pikova na 2936 i 2857 cm^{-1} ima i traku na 2580 – 2560 cm^{-1} koja se ne uočava na FT-IR spektrima MTASEP i MSEP sepiolita. Ova traka odgovara S–H vibracijama merkaptopropil ($\text{HS}(\text{CH}_2)_3$) grupe i ukazuje na prisustvo merkaptosilana u MASEP sepiolitu [180].

Na osnovu poređenja FT-IR spektara APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP (slika 61 (b)) uočava se da su pikovi na 2936 i 2857 cm^{-1} u spektrima sva tri aminosilanizirana sepiolita približno istog intenziteta, na osnovu čega bi se moglo reći da je sadržaj amino-silana u sva tri aminosilanizirana uzorka približno isti.

Diferencijalno-termijskom analizom organosilaniziranih sepiolita (slike 33 i 34) utvrđeno je da su endotermni pikovi u oblasti od 25 do 200 $^{\circ}\text{C}$, koji ukazuju na gubitke zeolitske vode, kod merkaptosilaniziranih uzoraka manjeg intenziteta nego kod nefunkcionalizovanih sepiolita (slika 20), a u slučaju aminosilaniziranih približno istog intenziteta. Smanjenje intenziteta endotermnih pikova kod merkaptosilaniziranih sepiolita u odnosu na nefunkcionalizovane ukazuje da se manje zeolitske vode uklanja iz merkaptosilaniziranih sepiolita nego iz polaznih, pa se može pretpostaviti da je deo zeolitske vode u strukturnim kanalima polaznih sepiolita zamenjen relativno malim molekulima merkaptosilana [174, 175], teorijske dužine 0,6 – 0,7 nm [198]. Pošto je intenzitet navedenih endotermnih pikova kod aminosilaniziranih uzoraka (slika 34) istog intenziteta kao kod polaznih sepiolita, može se pretpostaviti da su molekuli amino-silana, čija teorijska dužina iznosi približno 1,2 nm [199, 200], previše velikih dimenzija da bi mogli ući u strukturne kanale sepiolita i zameniti molekule zeolitske vode.

Egzotermni pikovi na DTA krivama merkaptosilaniziranih sepiolita na približno 330 i 450 $^{\circ}\text{C}$ ukazuju na uklanjanje, odnosno sagorevanje organskih komponenti u uzorcima. Pikovi na približno 450 $^{\circ}\text{C}$ na DTA krivama za MSEP i MASEP odgovaraju sagorevanju organske materije prirodno prisutne u sepiolitu. Mali intenzitet ovog pika u uzorku MASEP ukazuje na smanjenje sadržaja organske materije u sepiolitu nakon ki-

selinskog tretmana. Egzotermni pik na približno 330 °C ukazuje na prisustvo merkaptosilana u uzorcima MSEP, MASEP i MTASEP. Ovaj pik na DTA krivoj za uzorak MTASEP je malo pomeren u odnosu na odgovarajući pik na DTA krivama za uzorke MSEP i MASEP. Intenzitet egzoternog pika na 330 °C je najveći na DTA krivoj za MASEP, što se slaže sa rezultatima FT-IR analize merkaptosilaniziranih sepiolita, koji su pokazali da je sadržaj merkaptosilana veći u MASEP nego u MTASEP i MSEP.

DTA krive APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP uzoraka u temperaturnoj oblasti od 200 do 800 °C imaju nekoliko egzotermnih pikova, ukazujući da se amino grupe aminosilaniziranih uzoraka zagrevanjem u prisustvu vazduha postepeno razlažu [131, 201, 202]. Takođe uočava se da su intenziteti egzotermnih pikova koji odgovaraju sagorevanju amino-silana najveći kod APT-ASEP, malo manji kod APT-TASEP i najmanji kod APT-SEP. Za razliku od rezultata FT-IR analize, rezultati diferencijalno-termijske analize aminosilaniziranih sepiolita ukazuju na različit stepen funkcionalizacije polaznih sepiolita, odnosno ukazuju da sadržaj amino-silana u aminosilaniziranim sepiolitima raste u nizu: APT-SEP < APT-TASEP < APT-ASEP.

Najbolja funkcionalizacija kiselinski aktiviranog sepiolita, odnosno najveći sadržaj merkaptosilana u MASEP, odnosno amino-silana u APT-ASEP, može se objasniti najvećom specifičnom površinom i najvećom zapreminom pora, a time i najvećim brojem silanolnih grupa [133, 137] za koje se organosilan vezuje u uzorku ASEP u odnosu na TASEP i SEP.

Analizom rezultata određivanja specifične površine i zapremine i veličine pora, uočava se bitna razlika između aminosilaniziranih i merkaptosilaniziranih sepiolita. U odnosu na polazne sepiolite, kod merkaptosilaniziranih uzoraka vrednosti specifične površine su malo veće i zapremine pora su značajno veće (MSEP i MTASEP) ili su zapremine pora veće a specifična površina malo manja (MASEP), dok je kod aminosilaniziranih sepiolita došlo do drastičnog smanjenja (APT-SEP i APT-TASEP), odnosno relativno velikog smanjenja (APT-ASEP) i specifične površine i zapremine pora. Ovakve razlike se mogu objasniti pre svega veličinom molekula organosilana, odnosno mogućnošću ulaska molekula merkaptosilana i amino-silana u pore polaznih sepiolita.

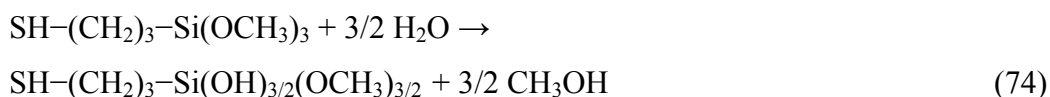
Vrednosti specifične površine, zapremine i veličine pora aminosilaniziranih sepiolita ukazuju na drastično smanjenje pre svega mikroporoznosti, pa se može pretpostaviti da veliki molekuli amino-silana popunjavaju i zatvaraju mikropore [130, 180,

193, 196], čineći ih na taj način nedostupnim za molekule azota tokom određivanja specifične površine, a time i za eventualno vezivanje nekih vrsta iz vodenih rastvora. Pošto ASEP u odnosu na TASEP i SEP ima najveće vrednosti zapremine pora i specifične površine, poroznost kod uzorka APT-ASEP je smanjena u manjoj meri nego kod APT-TASEP i APT-SEP, odnosno uzorak APT-ASEP ima i veću specifičnu površinu i veću poroznost, pri čemu i značajnu mikroporoznost, u odnosu na ostale aminosilanizirane sepiolite. Može se pretpostaviti da je razlog veća mezoporoznost uzorka ASEP, pri čemu tokom funkcionalizacije dolazi do zatvaranja strukturnih mikropora i smanjenja nekih mezopora, koje time postaju mikropore.

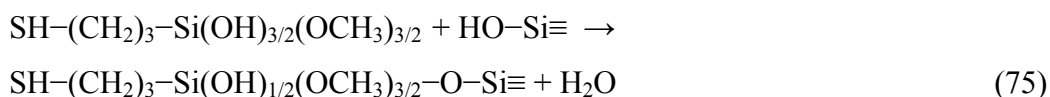
Imajući u vidu rezultate određivanja teksturalnih karakteristika aminosilaniziranih sepiolita, odnosno činjenicu da je zapremina mikropora veoma mala i pretpostavku da se strukturne mikropore sepiolita zatvaraju tokom funkcionalizacije, moraju se ponovo razmotriti razlozi pojave endotermnih pikova na DTA krivama aminosilaniziranih sepiolita u oblasti od 25 do 200 °C. Ovi pikovi ne mogu biti rezultat uklanjanja zeolitske vode iz strukturnih kanala sepiolita, jer su ti kanali zatvoreni molekulima amino-silana. Verovatno je da se navedeni endotermni pikovi kod sva tri aminosilanizirana sepiolita javljaju kao rezultat uklanjanja adsorbovane vode, odnosno vode fizički vezane za površinu čestica.

Teksturalne karakteristike sepiolita funkcionalizovanih merkpto-silanima su slične karakteristikama polaznih sepiolita, što ukazuje pre svega da nije došlo do zatvaranja mikropora tokom funkcionalizacije. To može da znači da se merkpto-silan vezuje u unutrašnjosti strukturnih kanala, ostavljajući dovoljno mesta u njima, ili da uopšte ne ulazi u kanale, odnosno da se vezuje samo za spoljašnju površinu [180, 197]. Na osnovu rezultata DTA pretpostavljeno je da merkpto-silani smanjuju sadržaj zeolitske vode u strukturnim kanalima sepiolita, pa se prva navedena pretpostavka može usvojiti kao verovatnija.

Pretpostavljeno je da se pri funkcionalizaciji sepiolita merkpto-silanima, $\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, deo metoksi grupa ovog agensa prvo hidrolizom sa zeolitskom vodom u strukturnim kanalima sepiolita prevede u reaktivne silanolne grupe i metanol [174], prema jednačini [176, 178]:



Potom nastale silanolne grupe reaguju sa silanolnim grupama na unutrašnjoj površini sepiolita, gde se tokom reakcije kondenzacije izdvaja molekul vode i obrazuje jedna kovalentna Si–O–Si veza između merkpto-silana i površine sepiolita [176], prema jednačini:



Može se pretpostaviti da metanol nastao hidrolizom metoksi grupa merkpto-silana (jednačina 74), dodatno izlužuje jone magnezijuma iz strukture sepiolita [203], što može biti razlog povećanja zapremine pora merkptosilaniziranih sepiolita u odnosu na polazne sepiolite.

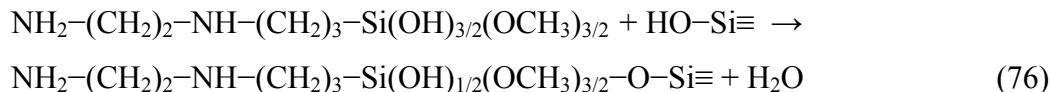
Rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja su pokazali da kiselo-bazna svojstva funkcionalizovanih sepiolita veoma mnogo zavise od vrste organosilana koji je korišćen za funkcionalizaciju. U odnosu na svojstva polaznih, nefunkcionalizovanih sepiolita, do mnogo većih promena je došlo tokom funkcionalizacije amino-silanima, nego kada je korišćen merkpto-silan.

Molekul merkpto-silana kovalentno vezan za površinu merkptosilaniziranih sepiolita ($\text{SH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OH})_{1/2}(\text{OCH}_3)_{3/2}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) sadrži merkpto grupu ($-\text{SH}$), slabe kiselosti, koja se može protonovati u jako kiseloj i deprotonovati u slabo baznoj sredini. Osim slabo kiselih svojstava, merkpto grupa ima i redukciona svojstva [204]. S druge strane, molekuli metanola, nastali hidrolizom metoksi grupa merkpto-silana (jednačina 74), reaguju sa Mg^{2+} -jonom smeštenim na ivici oktaedarskog sloja sepiolita pri čemu nastaje $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{O})_2$ i gasoviti vodonik [203]. Izlužavanjem magnezijuma iz strukture sepiolita narušava se veza $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ u sepiolitu i nastaju dve nove $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ grupe [166]. Pošto funkcionalizacijom merkpto-silanima, pored uvođenja slabo kiselih $-\text{SH}$ grupa, koje mogu da prime ili otpuste H^+ , na površini sepiolita nastaju i nove $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ grupe koje mogu da prime H^+ , površina merkptosilaniziranog sepiolita ima nižu vrednost tačke nultog naelektrisanja u odnosu na površinu nefunkcionalizovanog sepiolita.

Tačka nultog naelektrisanja merkptosilaniziranog prirodnog sepiolita (slika 41) ima istu vrednost kao tačka nultog naelektrisanja prirodnog sepiolita (slika 24), što govori da su kiselo-bazna svojstva uzoraka MSEP i SEP slična, ali je puferski kapacitet MSEP uzorka manji od puferskog kapaciteta SEP uzorka. Funkcionalizacija termokise-

linski aktiviranog sepiolita (TASEP) merkpto-silanima nije mnogo uticala na tačku nultog naelektrisanja TASEP uzorka (slika 26). Može se pretpostaviti da je malo sniženje (od 5,0 do 4,7) tačke nultog naelektrisanja MTASEP (slika 43) posledica veoma niskog sadržaja magnezijuma u TASEP, čijim izluživanjem se veoma malo povećava broj $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ grupa u MTASEP, koje snižavaju vrednost tačke nultog naelektrisanja MTASEP u odnosu na TASEP. Funkcionalizacijom kiselinski aktiviranog sepiolita (ASEP) merkpto-silanom tačka nultog naelektrisanja ASEP (slika 25) je značajno pomerena ka nižim pH-vrednostima (od 6,9 do 5,4), uz istovremeno smanjenje puferskog kapaciteta. Najveća promena tačke nultog naelektrisanja ASEP usled funkcionalizacije merkpto-silanom može da ukaže da je najveći stepen funkcionalizacije ovog sepiolita [135, 174, 177, 181 – 185], što je u saglasnosti sa rezultatima DTA i FT-IR analize.

Pretpostavljeno je da, prilikom funkcionalizacije sepiolita amino-silanima, deo metoksi grupa organosilana se prvo hidrolizuje vodom adsorbovanom na spoljašnjoj površini sepiolita [205], prema jednačini 71 [174, 176, 178], nakon čega se molekul amino-silana preko kovalentne veze $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ vezuje za površinu sepiolita [176], prema jednačini:



Vezivanjem molekula amino-silana na površinu sepiolita se uvode primarna ($-\text{NH}_2$) i sekundarna ($-\text{NH}-$) amino grupa. Azot iz amino grupe ima slobodan elektronski par i može biti akceptor protona, ili donor elektronskog para, odnosno ponaša se kao baza i prema Bronsted-Lauri-jevoj i prema Lewis-ovoj teoriji [204]. Imajući ovo u vidu, moglo bi se očekivati da vezivanje amino-silana za $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ grupe na površini sepiolita poveća vrednost tačke nultog naelektrisanja u odnosu na nefunkcionalizovane sepiolite.

Nasuprot rezultatima za merkptosilanizirane sepiolite, vrednosti tačke nultog naelektrisanja aminosilaniziranih uzoraka ukazuju na veliku baznost površine sva tri uzorka, kao rezultat vezivanja amino-silana za površinu SEP, ASEP i TASEP [135, 174, 175, 177, 181 – 185]. Iako su vrednosti pH_{tn} za sva tri aminosilanizirana uzorka veoma bliske, zbog sve manjeg sadržaja magnezijuma, a time i sve manjeg sadržaja baznih grupa u uzorcima, vrednosti pH_{tn} opadaju u nizu: $\text{APT-SEP} > \text{APT-ASEP} > \text{APT-TASEP}$.

Međutim, široki platoi na zavisnostima pH_{finalna} od $pH_{\text{početna}}$ za aminosilanizirane sepiolite (slike 44, 45 i 46), odnosno veliki puferski kapaciteti APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP uzoraka, ukazuju da se na površini sepiolita pored baznih amino grupa ($-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$), nalaze i $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ grupe [166], koje nisu ostvarile kovalentnu vezu sa amino-silanom i koje su dodatno nastale izlužavanjem magnezijuma iz strukture sepiolita metanolom, što znači da u širokom opsegu početnih pH-vrednosti, finalne pH-vrednosti su konstantne i jednake pH_{tnn} aminosilaniziranih sepiolita. Tek kada su početne pH-vrednosti manje od $\approx 4,0$, za dati odnos čvrsto/tečno, finalne pH-vrednosti su manje od pH_{tnn} aminosilaniziranih sepiolita.

8.2. MEHANIZMI Cr(VI) SORPCIJE

Polazne koncentracije rastvora Cr(VI) koji su primenjivani u sorpcionim eksperimentima su bile manje od 1 g Cr(VI)/dm^3 , a uravnotežavanjem sa nefunkcionalizovanim i organosilaniziranim sepiolitima postizane su ravnotežne pH-vrednosti u oblasti ($2,2 < pH_{\text{finalna}} < 9,9$). U takvim uslovima, osnovni oblici Cr(VI) u rastvoru su hidrohromatni-joni, HCrO_4^- i hromatni-joni, CrO_4^{2-} [2]. Sa opadanjem pH-vrednosti rastvora, koncentracija HCrO_4^- raste, odnosno koncentracija CrO_4^{2-} opada. Pri pH-vrednostima manjim od 6,8, HCrO_4^- je dominantna jonska vrsta šestovalentnog hroma, dok je pri pH-vrednostima većim od 6,8, dominantna vrsta CrO_4^{2-} -jon [2].

8.2.1. SORPCIJA Cr(VI) NA NEFUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA

Rezultati prikazani u tabeli 8 ukazuju da kada se kao sorbent koristio prirodni sepiolit, bez obzira na različite početne pH-vrednosti rastvora, količina Cr(VI) koja se sorbovala po gramu sepiolita je praktično bila jednaka nuli ($< 0,01 \text{ mg/g}$). Dobijeni rezultati se mogu objasniti prirodom naelektrisanja površine sepiolita u ispitivanoj pH oblasti [137], uzimajući u obzir oblik u kome se hrom(VI) [2] nalazi u datoj pH oblasti. Dispergovanjem prirodnog sepiolita u Cr(VI)-rastvoru, kome je prethodno podešena početna pH-vrednost, H^+ -joni iz rastvora se sorbuju na negativno naelektrisanju površini sepiolita. Pri tome se, u zavisnosti od početne pH-vrednosti rastvora, odnosno od količine H^+ -jona, neutrališe veći ili manji deo negativnog naelektrisanja površine. Broj

H^+ -jona koji ostaje u rastvoru se smanjuje, odnosno finalna pH-vrednost rastvora raste u odnosu na početnu pH-vrednost. Činjenica da se finalne pH-vrednosti rastvora praktično približavaju tački nultog naelektrisanja (7,4) SEP (slika 24), ukazuje da negativno naelektrisanje površine nije neutralisano [138], pa takva površina ne može sorbovati elektrostatičkim interakcijama anjonske vrste Cr(VI) koje su zastupljene u rastvoru pri pH-vrednostima od 3,0 do 7,3 (tabela 8). Zbog velikog puferskog kapaciteta prirodnog sepiolita, SEP (slika 24), bez obzira na različite početne pH-vrednosti rastvora, finalne pH-vrednosti rastvora su bile visoke i približno jednake pH_{tnn} SEP, tako da je promena početne pH-vrednosti rastvora imala veoma slab uticaj na uklanjanje Cr(VI) iz rastvora [138].

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 8, može se zaključiti da količina Cr(VI) koja se sorbovala na kiselinski aktiviranom sepiolitu je, kao i u slučaju prirodnog sepiolita, veoma mala, ali se uočava porast sorbovane količine Cr(VI) sa sniženjem početne pH-vrednosti. Pošto su sa opadanjem početne pH-vrednosti rastvora (od 5,0 do 2,0) postignute finalne pH-vrednosti rastvora (od 6,4 do 3,8) niže od pH_{tnn} (6,9) ASEP (slika 25), površina sorbenta je postajala sve više pozitivno naelektrisana. Što je finalna pH-vrednost bila niža, ASEP je imao veće pozitivno površinsko naelektrisanje. Naime, hidroksilne grupe (M–OH) na površini ASEP su bile više protonovane. Protonovane hidroksilne grupe (M–OH₂⁺) na površini ASEP uzorka su sorpciona mesta na kojima se mogu sorbovati HCrO₄⁻-joni putem elektrostatičkih privlačnih sila [119]. Međutim, imajući u vidu da je količina Cr(VI) koja se izdvaja na ASEP veoma mala, može se zaključiti da je pozitivno površinsko naelektrisanje veoma malo, što je i potvrđeno u ranijim istraživanjima [137] potenciometrijskom titracijom.

Poznato je da specifična adsorpcija anjona ima za posledicu pomeranje pH_{tnn} ka višim pH-vrednostima (poglavlje 2.1.1.). Poređenjem rezultata određivanja pH_{tnn} SEP i ASEP u rastvoru K₂Cr₂O₇ (slika 47) sa rezultatima određivanja pH_{tnn} SEP (slika 23) i ASEP (slika 24) u rastvoru indiferentnog elektrolita uočava se da nema promene položaja platoa na dijagramima zavisnosti pH_{finalna} od $pH_{\text{početna}}$ što ukazuje da se na površini SEP i ASEP ne grade kompleksi [M–HCrO₄⁻] i [M–CrO₄²⁻] [119].

Dakle, na površini SEP i ASEP nema specifične sorpcije Cr(VI)-anjona, a zbog prirode naelektrisanja površine SEP i ASEP sepiolita u ispitivanoj pH oblasti i anjonskog oblika u kojima se Cr(VI) nalazi u datoj pH oblasti uspostavljaju se veoma slabe

elektrostatičke interakcije između površine sepiolita i Cr(VI)-aniona, pa je sorpcija Cr(VI) iz rastvora primenom SEP i ASEP sepiolita zanemarljivo mala.

8.2.2. SORPCIJA Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

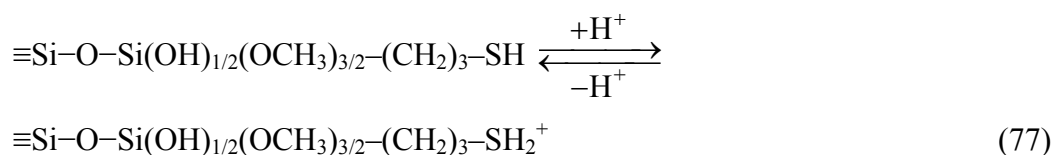
8.2.2.1. SORPCIJA Cr(VI) NA MERKAPTOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

Pri sorpciji Cr(VI) na MSEP sepiolitu, na osnovu slika 48 i 54, sa sniženjem početnih pH-vrednosti rastvora od 4,5 preko 3,0 pa do 2,0, ravnotežne vrednosti pH rastvora su opadale od 7,5, preko 5,7 do 2,5, što je imalo za posledicu povećanje sorbovane količine Cr(VI) od 1,23 preko 1,55 do 2,69 mg po gramu MSEP sepiolita.

Prema slikama 49 i 55, u slučaju sorpcije Cr(VI) na MASEP sa sniženjem početnih pH-vrednosti od 4,5 preko 3,0 do 2,0 opadale su i ravnotežne pH-vrednosti, međutim, zavisnost količine sorbovanog Cr(VI) od pH-vrednosti nije ista kao u slučaju MSEP sorbenta. Najveća količina sorbovanog Cr(VI) postignuta je pri početnoj pH-vrednosti rastvora 3,0 (8,03 mg/g), dok su količine sorbovanog Cr(VI) pri početnim pH-vrednostima 4,5 (5,65 mg/g) i 2,0 (5,90 mg/g) približno iste (slika 55), ali manje nego pri početnoj pH-vrednosti rastvora 3,0.

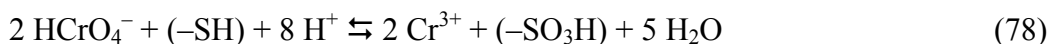
Na osnovu slika 50 i 56, pri sorpciji Cr(VI) na MTASEP, sa smanjenjem početnih pH-vrednosti rastvora od 4,5 preko 3,0 do 2,0, ravnotežne pH-vrednosti su se menjale od $\approx 5,0$, preko $\approx 3,0$ do $\approx 2,0$, dok se sorpcioni kapacitet MTASEP menjao od 2,18, preko 2,79 do 2,66 mg Cr(VI) po gramu MTASEP. Dakle, količina sorbovanog Cr(VI) je veća pri nižim (3,0 i 2,0) nego pri višoj (5,0) ravnotežnoj pH-vrednosti, ali je sorpcioni kapacitet MTASEP nešto veći pri ravnotežnoj pH-vrednosti 3,0 nego pri 2,0.

Rezultati prikazani na slikama 54, 55 i 56 ukazuju da su sa snižavanjem početnih pH-vrednosti rastvora, finalne pH rastvora imale vrednosti niže od vrednosti tačke nultog naelektrisanja merkaptosilaniziranih sepiolita, pa su površine sorbenata postajale sve više pozitivno naelektrisane, usled protonovanja površinskih merkaptol (-SH) grupa, prema jednačini:

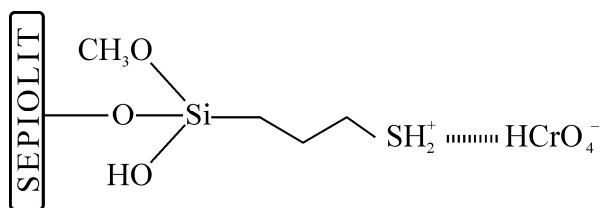


Što su vrednosti pH rastvora niže od pH tačke nultog naelektrisanja merkaptosilaniziranih sepiolita, utoliko su njihove površine pozitivnije naelektrisane usled protonovanja većeg broja površinskih merkaptogrupa. Povećanje količine sorbovanog Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sorbentima, pri $\text{pH}_{\text{finalno}} < \text{pH}_{\text{tln}}$ sorbenata, može se objasniti povećanjem pozitivnog naelektrisanja površine sorbenata, a time i povećanjem elektrostatičkog privlačenja između pozitivno naelektrisanih protonovanih merkaptogrupa ($-\text{SH}_2^+$) grupa [28, 131, 132, 182, 183, 187, 206, 207] na površini merkaptosilaniziranih sorbenata i Cr(VI)-anjona [2] dominantno zastupljenih u rastvoru u ispitivanoj pH oblasti, prema šemi prikazanoj na slici 62.

Tokom sorpcije Cr(VI) na sva tri merkaptosilanizirana uzorka, pri početnim pH-vrednostima rastvora $\leq 3,0$, zbog veoma kiselih uslova, moguća je redukcija Cr(VI) do Cr(III) [34, 35, 187, 206 – 210], pri čemu je merkaptogrupa ($-\text{SH}$) redukciono sredstvo. Merkaptogrupe se oksiduju do sulfonskih ($-\text{SO}_3\text{H}$) grupa [182, 183, 204, 211], prema jednačini:



Na osnovu slika 48, 49 i 50, pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0, sorpcijom Cr(VI) na sva tri merkaptosilanizirana uzorka, ravnotežne pH-vrednosti se nisu bitno menjale (približno 2,5 za MSEP (slika 48), približno 2,2 za MASEP (slika 49) i približno 2,0 za MTASEP (slika 50)) u odnosu na početne pH-vrednosti rastvora, bez obzira na porast koncentracije rastvora. Zbog veoma kiselih uslova i prisustva površinskih merkaptogrupa, redukcija Cr(VI) do Cr(III)-jona u ovim rastvorima je verovatna. Oksidacijom merkaptogrupa ($-\text{SH}$) nastaju sulfonske grupe ($-\text{SO}_3\text{H}$), velike kiselosti ($\text{pK}_a \approx 1,0$), koje jonizacijom mogu dati sulfonatne grupe ($-\text{SO}_2\text{O}^-$) [182, 183, 204, 211]. Međutim zbog izuzetno kiselih uslova, odnosno visoke koncentracije H^+ -jona, nastale sulfonske grupe su verovatno slabo jonizovane, a neoksidisane merkaptogrupe su značajno protonovane [182, 183]. Cr^{3+} -joni nastali redukcijom Cr(VI) se u tim uslovima slabo sorbuju na površini sorbenata zbog veoma malog broja $-\text{SO}_2\text{O}^-$ grupa na kojima se Cr^{3+} -joni mogu vezivati putem elektrostatičkog privlačenja, kao i usled elektrostatičkog odbijanja između Cr^{3+} -jona i protonovanih merkaptogrupa. Prema tome, elektrostatičko privlačenje između protonovanih merkaptogrupa ($-\text{SH}_2^+$) grupa na MSEP, MASEP i MTASEP površini i HCrO_4^- -jona je verovatno osnovni mehanizam uklanjanja Cr(VI) iz rastvora pri početnoj pH-vrednosti 2,0 [182, 183] (slika 62).



Slika 62. Šematski prikaz sorpcije Cr(VI)-aniona na površini merkaptosilaniziranih sepiolita elektrostatičkim privlačenjem između HCrO_4^- -jona i protonovane merkaptogrupe [178].

Kada je MSEP primenjivan kao sorbent u Cr(VI)-rastvorima početne $\text{pH} = 3,0$, pošto su ravnotežne pH -vrednosti iznosile približno 5,7 (slika 48), zbog slabo kiselih uslova, redukcija Cr(VI) do Cr(III)-jona je bila malo verovatna [209], dok je protonovanje površinskih merkaptogrupa bilo slabije nego u Cr(VI)-rastvoru početne $\text{pH} = 2,0$, u kome je ravnotežna pH -vrednost rastvora iznosila približno 2,5. Zbog toga je uklanjanje Cr(VI) iz rastvora početne $\text{pH} = 3,0$ na MSEP bilo slabije nego iz rastvora početne $\text{pH} = 2,0$ (slika 54).

Sorpcijom na MSEP, pri početnoj pH -vrednosti rastvora 4,5, ravnotežne pH -vrednosti rastvora su dosežale tačku nultog naelektrisanja MSEP (7,4), pa je protonovanje merkaptogrupa bilo još slabije nego pri početnoj pH -vrednosti rastvora 3,0 dok se proces redukcije Cr(VI) do Cr(III) pod ovim pH uslovima verovatno nije odvijao [209]. Iz tih razloga količina Cr(VI) sorbovana na MSEP pri početnoj pH -vrednosti rastvora 4,5 bila je još manja nego pri početnoj $\text{pH} = 3,0$ (slika 54).

Na osnovu slike 49, pri uravnotežavanju MASEP uzorka sa Cr(VI)-rastvorima rastuće koncentracije Cr(VI)-jona, pri početnoj pH -vrednosti rastvora 3,0, ravnotežne pH -vrednosti rastvora su rasle od 3,5 do 4,7. Naime, pri umereno kiselim uslovima, zbog protonovanja površinskih merkaptogrupa, kao i zbog potrošnje H^+ -jona tokom redukcije Cr(VI), smanjivala se koncentracija H^+ -jona u rastvoru, odnosno rasla je finalna pH -vrednost rastvora [34, 182, 209]. Pošto je pri početnoj pH -vrednosti rastvora 3,0, broj protonovanih merkaptogrupa na MASEP površini manji nego pri početnoj pH -vrednosti rastvora 2,0, elektrostatičko privlačenje između $-\text{SH}_2^+$ grupa i HCrO_4^- -jona je manje. S druge strane, iako je redukcija Cr(VI)- do Cr(III)-jona slabija pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$ nego pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$ [209], uklanjanje redukcijom nastalih Cr^{3+} -jona iz rastvora je bolje, usled manjeg elektrostatičkog odbijanja Cr^{3+} -jona i slabije protonovane MASEP površine, kao i zbog porasta elektrostatičkog privlačenja Cr^{3+} -jona sa povećanim brojem sulfonatnih ($-\text{SO}_2\text{O}^-$) grupa nastalih jonizacijom sulfonskih grupa pri višim pH -vre-

dnostima. Prema tome, veći sorpcioni kapacitet MASEP pri početnoj pH-vrednosti rastvora 3,0 nego pri početnoj pH = 2,0 može biti protumačen slabijom redukcijom Cr(VI) do Cr(III), koja je praćena boljim izdvajanjem nastalih Cr³⁺-jona, kao i elektrostatičkim privlačenjem HCrO₄⁻-jona sa još uvek značajno protonovanim merkaptogrupama. Maksimalno uklanjanje Cr(VI) iz rastvora primenom MASEP je postignuto pri finalnoj pH-vrednosti rastvora 4,7 (slika 55).

Zbog porasta ravnotežnih pH-vrednosti od 4,8 do 5,5 pri uravnotežavanju MASEP sa Cr(VI)-rastvorima pri početnoj pH-vrednosti 4,5 (slika 49), redukcija Cr(VI) je bila zastupljena u maloj meri, a zbog približavanja ravnotežnih pH-vrednosti tački nultog naelektrisanja (5,4) MASEP, merkaptogrupe na površini MASEP su vrlo slabo protonovane. Dakle, količina HCrO₄⁻ uklonjena iz rastvora pomoću MASEP pri početnoj pH-vrednosti 4,5 je bila smanjena u odnosu na količinu uklonjenu pri početnoj pH rastvora 3,0.

Kada je MTASEP primenjivan kao sorbent u Cr(VI)-rastvorima početne pH = 3,0, ravnotežne pH rastvora su bile približno jednake početnoj pH-vrednosti i nisu se menjale bez obzira na porast koncentracije Cr(VI)-rastvora (slika 50). Redukcija Cr(VI) do Cr(III) se slabije odvijala u rastvoru pri početnoj pH rastvora 3,0 nego u rastvoru pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0 u kome je ravnotežna pH-vrednost rastvora iznosila približno 2,2. Zbog smanjene redukcije Cr(VI) preostao je veći broj HCrO₄⁻-jona koji su sorbovani na protonovanim merkaptogrupama (–SH₂⁺) na površini MTASEP, zahvaljujući elektrostatičkim privlačnim silama [34, 183]. Na pH-vrednosti rastvora približno 3,0, protonovanje merkaptogrupa na MTASEP površini je manje nego na pH-vrednosti približno 2,2, pa je bilo slabije elektrostatičko odbijanje između redukcijom nastalih Cr³⁺-jona i protonovanih (–SH₂⁺) grupa. S druge strane, pri višoj ravnotežnoj vrednosti pH (pH_{finalna} ≈ 3,0), zbog bolje jonizacije sulfonskih (–SO₃H) grupa i porasta broja sulfonatnih (–SO₂O⁻) grupa raste elektrostatičko privlačenje između Cr³⁺-jona i –SO₂O⁻ grupa. Dakle, u rastvoru Cr(VI) pri početnoj pH-vrednosti 3,0, MTASEP je imao veći sorpcioni kapacitet nego pri početnoj pH-vrednosti 2,0 (slika 56) zbog jakih elektrostatičkih privlačnih sila između HCrO₄⁻-jona i protonovanih merkaptogrupa (–SH₂⁺) grupa, ali i zbog boljeg sorbovanja redukcijom nastalih Cr³⁺-jona na površini MTASEP.

Pri uravnotežavanju MTASEP sa Cr(VI) rastvorima pri početnoj pH-vrednosti 4,5 (slika 50), ravnotežne pH-vrednosti rastvora su bile približno jednake tački nultog naelektrisanja (4,7) MTASEP pa su merkaptogrupe na površini MTASEP bile veoma slabo protonovane. Proces redukcije Cr(VI) do Cr(III) znatno je slabiji u rastvoru pri pH-vrednosti približno 5,0 nego u rastvoru pri pH-vrednosti približno 3,0. Šestovalentni

hrom prisutan u rastvoru u obliku HCrO_4^- -jona se sorbovao na površinu MTASEP uglavnom putem elektrostatičkog privlačenja sa slabo protonovanim ($-\text{SH}_2^+$) grupama, zbog čega sorpcioni kapacitet MTASEP je bio manji pri početnoj $\text{pH} = 4,5$ nego pri početnoj $\text{pH} = 3,0$ (slika 56).

MASEP uzorak ima veći kapacitet sorpcije Cr(VI) nego MTASEP i MSEP uzorci pri svim ispitivanim početnim pH -vrednostima rastvora Cr(VI). Ovi rezultati se objašnjavaju boljom funkcionalizacijom merkaptosilanima ASEP uzorka nego TASEP i SEP uzoraka. Bolja funkcionalizacija ASEP merkaptosilanima je moguća zbog velike specifične površine, poroznosti i sadržaja silanolnih grupa u uzorku ASEP, dok su vrednosti ovih veličina manje u TASEP i najmanje u SEP (tabela 6). Na najveći stepen funkcionalizacije ASEP merkaptosilanima ukazuju i rezultati FT-IR (slike 31, 61 (b)) i DTA (slika 33) analize prema kojima je sadržaj merkaptosilana najveći u MASEP, manji u MTASEP i najmanji u MSEP. Zbog većeg sadržaja merkaptosilana na MASEP sepiolitu u odnosu na MTASEP i MSEP sepiolite kapacitet sorpcije Cr(VI) na MASEP je veći u odnosu na MTASEP i MSEP sepiolite što govori da se sorpcija Cr(VI) odigrava na merkaptosilaniziranim sepiolitima.

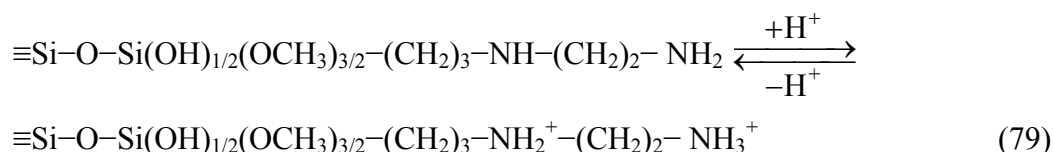
8.2.2.2. SORPCIJA Cr(VI) NA AMINOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

Zbog velikog puferskog kapaciteta aminosilaniziranih sepiolita (slike od 44 do 46), za širok opseg početnih pH -vrednosti rastvora (od $\text{pH} \approx 4,0$ do $\text{pH} \approx 9,0$), finalne pH -vrednosti rastvora su bile visoke i približno jednake pH_{tn} aminosilaniziranih sepiolita. Međutim, za početne pH -vrednosti rastvora manje od približno 4,0 ravnotežne pH rastvora su postizale vrednosti niže od pH tačke nultog naelektrisanja aminosilaniziranih sepiolita.

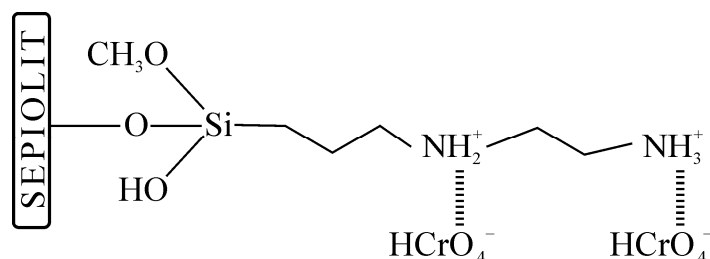
Prema rezultatima prikazanim na slikama od 51 do 53, pri sorpciji Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima, sa snižavanjem početnih pH -vrednosti rastvora postizane su niže ravnotežne pH -vrednosti rastvora: od ≈ 10 do $\approx 7,8$ (za $\text{pH}_{\text{početna}} = 4,5$), od $\approx 9,0$ do $\approx 6,8$ (za $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$) i približno 2,2 (za $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$), što je imalo za posledicu povećanje količine sorbovanog Cr(VI): od 2,83, preko 6,78 do 36,70 mg po gramu APT-SEP, od 3,08, preko 9,35 do 59,70 mg po gramu APT-ASEP i od 3,30, preko 7,85 do 54,83 mg po gramu APT-TASEP.

Uravnotežavanjem Cr(VI)-rastvora početne pH -vrednosti 2,0 sa uzorcima aminosilaniziranih sepiolita, prema slikama od 51 do 53, postignute ravnotežne pH -vre-

dnosti rastvora ($\text{pH}_{\text{finalna}} \approx 2,2$) se nisu menjale sa porastom koncentracije Cr(VI)-rastvora. Postignute ravnotežne pH-vrednosti rastvora značajno niže od pH_{tnn} aminosilaniziranih sepiolita ukazivale su da su površine APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP dobile veliko pozitivno naelektrisanje. Naime, veliki broj amino grupa ($-\text{NH}-$ i $-\text{NH}_2$) na površinama APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP se prema ravnoteži datoj jednačinom 79, prevodi u protonovane amino ($-\text{NH}_2^+$ i $-\text{NH}_3^+$) grupe [34, 84, 131, 132, 174, 188, 192, 202]:



Prisustvo velikog broja protonovanih amino ($-\text{NH}_2^+$ i $-\text{NH}_3^+$) grupa na površinama APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP omogućava sorpciju HCrO_4^- -jona iz rastvora putem elektrostatičkog privlačenja [34, 84, 125, 131, 132, 183, 184, 204], prema šemi prikazanoj na slici 63:



Slika 63. Šematski prikaz sorpcije Cr(VI)-aniona na površini aminosilaniziranih sepiolita elektrostatičkim privlačenjem između HCrO_4^- -jona i protonovanih amino grupa [84, 178].

Tokom sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima, pri promeni pH rastvora od $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$ do $\text{pH}_{\text{finalno}} \approx 2,2$, zbog veoma kiselih uslova, moguća je redukcija Cr(VI) do Cr(III) [34, 125, 187, 207, 212, 213], pri čemu su amino grupe na površini aminosilaniziranih sepiolita redukciona sredstva. Oksidacijom sekundarne ($-\text{NH}-$) i primarne ($-\text{NH}_2$) amino grupe nastaju hidroksilamino ($-\text{N}(\text{OH})-$ i $-\text{NH}(\text{OH})$), nitrozo ($-\text{NO}$) ili nitro ($-\text{NO}_2$) grupe [214 – 216]. Iako je tokom Cr(VI) sorpcije na aminosilaniziranim sepiolitima iz rastvora pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0 redukcija HCrO_4^-

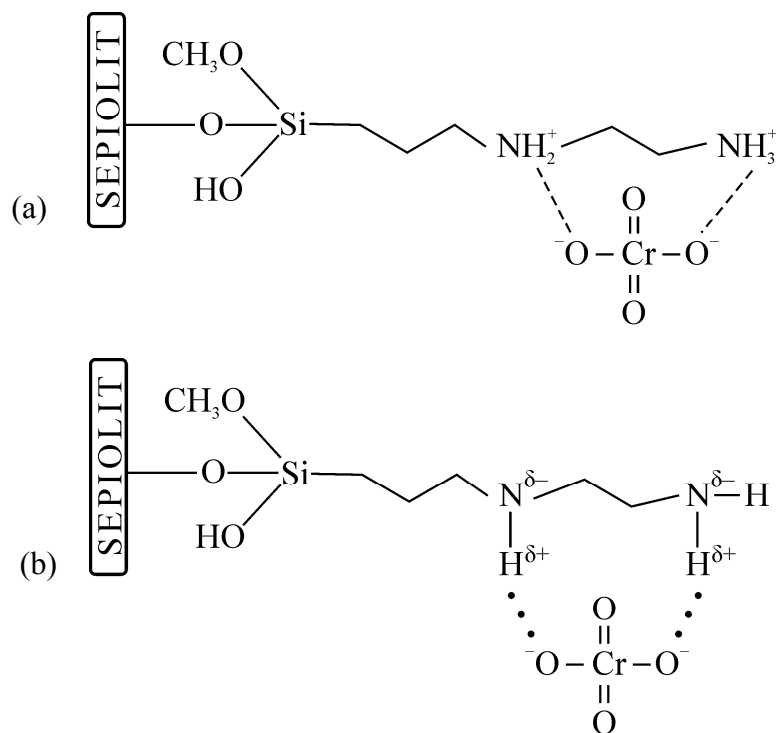
do Cr^{3+} -jona moguća, u veoma kiselim uslovima ne dolazi do jonizacije grupa nastalih oksidacijom amino grupa i nastajanja negativno naelektrisanih grupa koje bi elektrostatički privlačile Cr^{3+} -jone, pa je doprinos redukcije Cr(VI) ukupnoj sorpciji hroma iz rastvora veoma mali. Pored toga, u izuzetno kiselim uslovima obrazovanje slabo rastvorljivog $\text{Cr}(\text{OH})_3$ je nemoguće. Prema tome, veliki sorpcioni kapacitet APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP uzoraka pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0 (slike od 57 do 59) se tumači značajnim protonovanjem amino grupa i elektrostatičkim privlačenjem između protonovanih amino grupa i Cr(VI)-aniona.

Tokom uravnotežavanja aminosilaniziranih sepiolita i Cr(VI)-rastvora, početnih pH-vrednosti 4,5, i 3,0, na osnovu slika 51, 52 i 53, nakon naglog porasta ravnotežnih pH-vrednosti od 4,5 do približno 10,0 i od 3,0 do 9,0 uočava se značajno opadanje ravnotežnih vrednosti pH rastvora sa porastom polazne Cr(VI) koncentracije (do $\approx 6,8$ za APT-SEP, do $\approx 7,5$ za APT-ASEP i do $\approx 7,6$ za APT-TASEP). Prema hemijskoj ravnoteži Cr(VI)-aniona [117, 120, 127], datoj jednačinom:



pri promeni pH rastvora od početnih vrednosti 3,0 i 4,5 do ravnotežnih pH-vrednosti viših od 6,8 [2] za svaki mol HCrO_4^- preveden u CrO_4^{2-} potroši se jedan mol OH^- -jona iz rastvora, što vodi smanjenju finalnih pH-vrednosti rastvora sa porastom polazne koncentracije Cr(VI)-rastvora.

Za početne pH-vrednosti 3,0 ravnotežne pH rastvora su se približavale pH-vrednostima tačke nultog naelektrisanja aminosilaniziranih sepiolita (slike 51, 52 i 53), pa su amino grupe na površini APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP bile veoma slabo protonovane, zbog čega su elektrostatičke interakcije između površine aminosilaniziranih sepiolita i CrO_4^{2-} -jona, koji su dominantni oblik Cr(VI)-jona pri postignutim ravnotežnim pH-vrednostima (slika 64 (a)), bile slabije nego između površine aminosilaniziranih sepiolita i HCrO_4^- -jona pri početnim $\text{pH} = 2,0$ (slika 63). Zbog veoma velikog broja neprotonovanih amino grupa, pri ravnotežnim pH-vrednostima rastvora većim od 6,8, obrazovanje vodonične veze između atoma vodonika neprotonovanih amino grupa i atoma kiseonika hromatnog-jona, CrO_4^{2-} je bilo moguće [84, 132] (slika 64 (b)). Redukcija Cr(VI) u Cr(III) je, zbog visokih pH-vrednosti, bila malo verovatna [209].



Slika 64. Šematski prikaz sorpcije Cr(VI)-anjona na površini aminosilaniziranih sepiolita: (a) elektrostatičkim privlačenjem između CrO₄²⁻-jona i protonovanih amino grupa, (b) obrazovanjem vodoničnih veza između atoma kiseonika CrO₄²⁻-jona i atoma vodonika amino grupa [84, 178].

Pri uravnotežavanju aminosilaniziranih sepiolita sa Cr(VI)-rastvorima pri početnoj pH-vrednosti 4,5, ravnotežne pH-vrednosti rastvora su bile približno jednake tački nultog naelektrisanja aminosilaniziranih sepiolita (slike 51, 52 i 53), pa je protonovanje amino grupa bilo još slabije nego pri početnoj pH = 3,0. Takođe, pri ovim pH-vrednostima nije moglo doći do redukcije Cr(VI) u Cr(III) [209]. Obrazovanje vodonične veze između atoma vodonika neprotonovanih amino grupa i atoma kiseonika hromatnog-jona, CrO₄²⁻ je moguć mehanizam sorpcije Cr(VI) na površini aminosilaniziranih sepiolita, pri datim ravnotežnim pH-vrednostima rastvora (pH_{finalno} > 6,8) [84, 132] (slika 64 (b)).

Prema tome, elektrostatičko privlačenje između Cr(VI)-anjona i protonovanih amino grupa, zajedno sa obrazovanjem vodoničnih veza između CrO₄²⁻-jona i neprotonovanih amino grupa su mogući mehanizmi sorpcije Cr(VI) na APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP pri početnoj pH-vrednosti rastvora 3,0, dok pri početnoj pH-vrednosti rastvora 4,5, jedino vodonične veze mogu biti obrazovane. Iz tih razloga uklanjanje Cr(VI) iz rastvora početne pH = 3,0 na aminosilaniziranim sepiolitima bilo je slabije

nego iz rastvora početne $\text{pH} = 2,0$, dok je količina Cr(VI) sorbovana na aminosilaniziranim sepiolitima pri početnoj pH rastvora $= 4,5$ bila još manja nego pri početnoj $\text{pH} = 3,0$ (slike 57, 58 i 59).

Kao i u slučaju merkaptosilaniziranih sepiolita, veći kapacitet sorpcije Cr(VI) na APT-ASEP nego na APT-TASEP i APT-SEP sepiolitima se dovodi u vezu sa boljom aminosilanizacijom ASEP zbog veće specifične površine, poroznosti i sadržaja silanolnih grupa polaznog ASEP u odnosu na polazne TASEP i SEP sepiolite (tabela 6). Na bolju funkcionalizaciju ASEP amino-silanima ukazuju rezultati DTA (slika 34) analize prema kojima je sadržaj amino-silana najveći kod APT-ASEP, manji kod APT-TASEP i najmanji kod APT-SEP. Boljom funkcionalizacijom amino-silanima povećava se sadržaj amino grupa na APT-ASEP sepiolitu u odnosu na APT-TASEP i APT-SEP sepiolite, a pošto je kapacitet sorpcije Cr(VI) veći na APT-ASEP u odnosu na APT-TASEP i APT-SEP to govori da se sorpcija Cr(VI) odigrava na amino-grupama aminosilaniziranih sepiolita [131, 132]. Međutim na dobru funkcionalizaciju sva tri polazna sepiolita ukazuje vrednost tačke nultog naelektrisanja polaznih sepiolita nakon aminosilanizacije (slike 44, 45 i 46), kao i uporedive količine Cr(VI) sorbovane po gramu aminosilaniziranih sepiolita: pri početnoj pH -vrednosti 2,0 količina Cr(VI) sorbovana na APT-TASEP je za $\approx 8\%$, a na APT-SEP za $\approx 39\%$ manja nego na APT-ASEP; pri početnoj pH -vrednosti 3,0 količina Cr(VI) sorbovana na APT-TASEP je za $\approx 16\%$, a na APT-SEP za $\approx 28\%$ manja nego na APT-ASEP, dok je pri početnoj pH -vrednosti 4,5 količina Cr(VI) sorbovana na APT-SEP manja za $\approx 8\%$, ali na APT-TASEP veća za $\approx 7\%$ nego na APT-ASEP (slike 57, 58 i 59).

8.3. PRIMENLJIVOST MODELA ADSORPCIONIH IZOTERMI NA REZULTATE SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

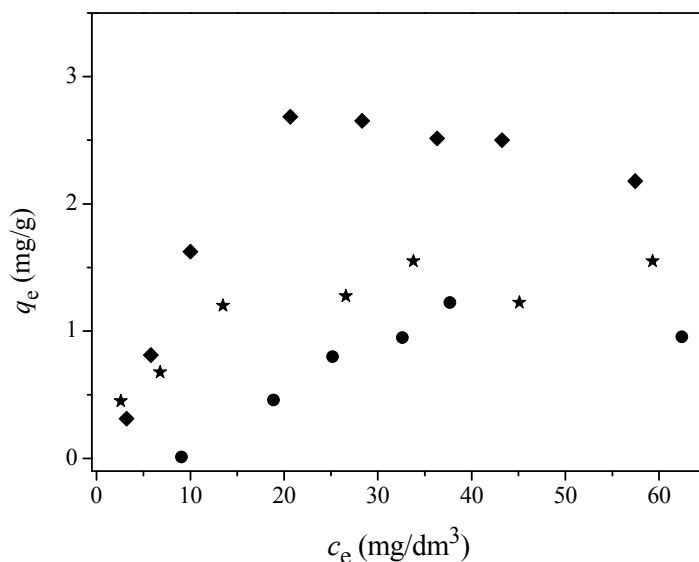
8.3.1. IZOTERME SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

Kada je u sorpcionim sistemima (rastvor Cr(VI) – organosilanizirani sepiolit) na konstantnoj temperaturi ($25\text{ }^\circ\text{C}$) uspostavljena ravnoteža, na osnovu sorbovane količine Cr(VI) , q_e i koncentracije Cr(VI) u rastvoru, c_e konstruisane su adsorpcione izoterme kao zavisnosti q_e od c_e za različite organosilanizirane sepiolite i pri različitim početnim pH -vrednostima rastvora. Na slikama od 65 do 70 prikazane su izoterme za sorpciju Cr(VI) iz rastvora različitih početnih pH -vrednosti na merkaptosilaniziranim sepiolitima

(MSEP, MASEP i MTASEP) i na aminosilaniziranim sepiolitima (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP).

Na osnovu adsorpcionih izoterma mogu se uporediti relativne količine Cr(VI), koje su sorbovane primenom određenog organosilaniziranog sepiolita pod različitim uslovima i uporediti kapaciteti sorpcije Cr(VI) različitih sepiolita pri određenim, sličnim uslovima (slike od 65 do 70). Svojim oblikom adsorpcione izoterme pružaju i informacije o jačini veze između sorbovanih Cr(VI)-anjona i sorpcionih mesta na površini organosilaniziranih sepiolita.

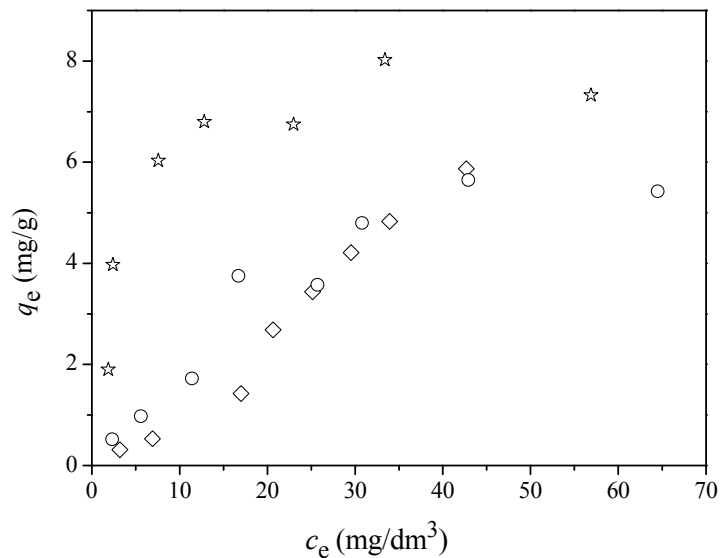
Prema slikama 65, 66 i 67, MASEP uzorak ima veći kapacitet sorpcije Cr(VI) nego MSEP i MTASEP uzorci pri svim ispitivanim početnim pH-vrednostima rastvora Cr(VI). Sorpcioni kapacitet MSEP uzorka raste sa opadanjem početne pH-vrednosti rastvora (slika 65). Kod MASEP uzorka maksimalan sorpcioni kapacitet je zabeležen pri početnoj pH-vrednosti rastvora 3,0 (slika 66), a pri početnim pH-vrednostima rastvora 2,0 i 4,5 sorpcioni kapacitet ovog uzorka je približno isti. Sorpcioni kapacitet MTASEP uzorka raste sa opadanjem početne pH-vrednosti rastvora, ali ima približno istu vrednost pri početnim vrednostima pH rastvora 2,0 i 3,0 (slika 67).



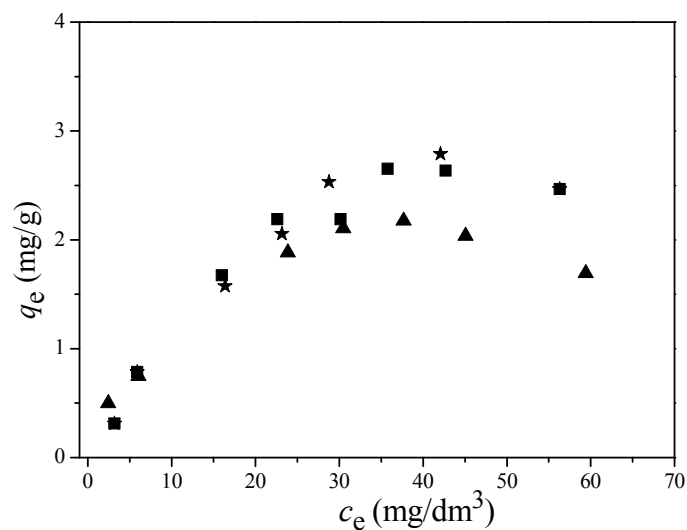
Slika 65. Adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) na MSEP pri različitim početnim pH-vrednostima rastvora: 2,0 (◆), 3,0 (★) i 4,5 (●); na 25 °C, pri odnosu MSEP/Cr(VI)-rastvor = 0,1 g : 25 cm³.

Pri sorpciji Cr(VI) iz rastvora na aminosilaniziranim sepiolitima, uočava se da APT-ASEP (slika 69) ima veći sorpcioni kapacitet nego APT-SEP (slika 68) i

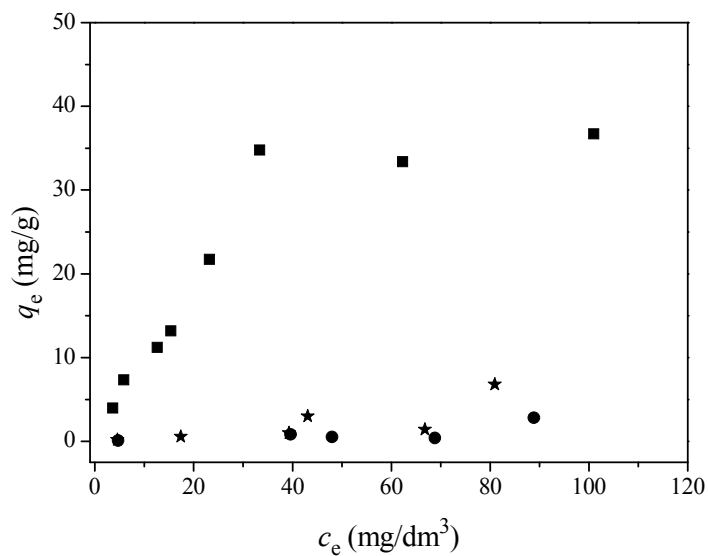
APT-TASEP (slika 70), pri ispitivanem početnim pH-vrednostima rastvora. Pri nižim početnim pH-vrednostima Cr(VI)-rastvora sorbovana je veća količina Cr(VI) na sva tri aminosilanizirana sepiolita. Na osnovu slika 68, 69 i 70, uočava se da je sorpcioni kapacitet sva tri aminosilanizirana sepiolita pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0 značajno veći nego pri početnim pH-vrednostima 3,0 i 4,5.



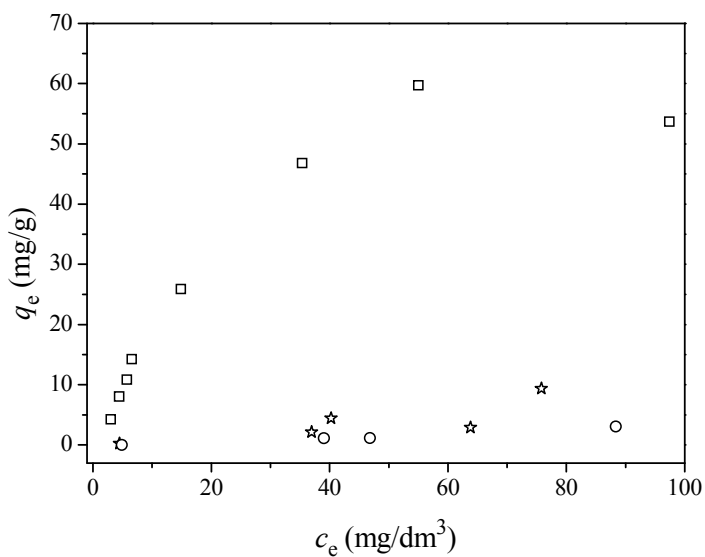
Slika 66. Adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) na MASEP pri različitim početnim pH-vrednostima rastvora: 2,0 (◇), 3,0 (☆) i 4,5 (○); na 25 °C, pri odnosu MASEP/Cr(VI)-rastvor = 0,1 g : 25 cm³.



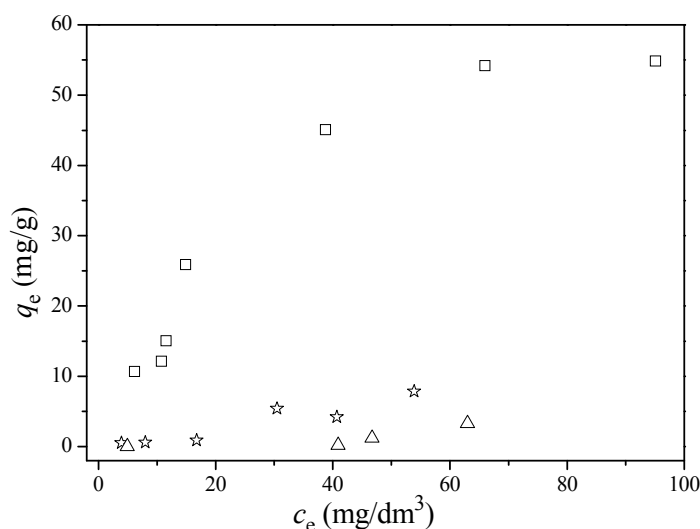
Slika 67. Adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) na MTASEP pri različitim početnim pH-vrednostima rastvora: 2,0 (■), 3,0 (★), 4,5 (▲); na 25 °C, pri odnosu MTASEP/Cr(VI)-rastvor = 0,1 g : 25 cm³.



Slika 68. Adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) na APT-SEP pri različitim početnim pH-vrednostima rastvora: 2,0 (■), 3,0 (★) i 4,5 (●); na 25 °C, pri odnosu APT-SEP/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³.



Slika 69. Adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) na APT-ASEP pri različitim početnim pH-vrednostima rastvora: 2,0 (□), 3,0 (☆) i 4,5 (○); na 25 °C, pri odnosu APT-ASEP/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³.



Slika 70. Adsorpcione izoterme za sorpciju Cr(VI) na APT-TASEP pri različitim početnim pH-vrednostima rastvora: 2,0 (□), 3,0 (☆), 4,5 (Δ); na 25 °C, pri odnosu APT-TASEP/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³.

8.3.2. ODREĐIVANJE PARAMETARA SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA PREMA MODELIMA ADSORPCIONIH IZOTERMI

Ispitivana je primenljivost tri modela adsorpcionih izotermi, Langmuir-a, Freundlich-a i Dubinin-Radushkevick-a (D-R), na proces sorpcije Cr(VI) iz rastvora na organosilaniziranim sepiolitima, sa ciljem da se što bolje opiše sorpcija Cr(VI).

U tabelama od 9 do 26 prikazani su parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcionih izotermi i koeficijenti korelacije, R^2 određeni na osnovu ispitivanja slaganja eksperimentalno određenih rezultata sa linearnim oblicima modela adsorpcionih izotermi, datih, redom, izrazima 38, 41 i 43.

Tabela 9. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MSEP, pH_{početna} = 2,0.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	2,850	0,911
	K_L (dm ³ /mg)	0,098	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,235	0,793
	n	1,506	
D-R-ov	q_m (mg/g)	2,675	0,997
	β (mol ² /kJ ²)	4,727	

Tabela 10. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MSEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	1,767	0,993
	K_L (dm ³ /mg)	0,115	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,318	0,944
	n	2,504	
D-R-ov	q_m (mg/g)	1,466	0,978
	β (mol ² /kJ ²)	1,817	

Tabela 11. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MSEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 4,5$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	1,502	0,597
	K_L (dm ³ /mg)	0,039	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,047	0,887
	n	0,955	
D-R-ov	q_m (mg/g)	1,406	0,993
	β (mol ² /kJ ²)	71,447	

Tabela 12. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	57,504	0,286
	K_L (dm ³ /mg)	0,002	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,083	0,999
	n	0,871	
D-R-ov	q_m (mg/g)	5,468	0,997
	β (mol ² /kJ ²)	6,307	

Tabela 13. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	7,732	0,994
	K_L (dm ³ /mg)	0,617	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,270	0,840
	n	5,013	
D-R-ov	q_m (mg/g)	7,496	0,993
	β (mol ² /kJ ²)	1,226	

Tabela 14. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 4,5$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	8,253	0,899
	K_L (dm ³ /mg)	0,037	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,243	0,994
	n	1,192	
D-R-ov	q_m (mg/g)	5,336	0,997
	β (mol ² /kJ ²)	2,922	

Tabela 15. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MTASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	4,065	0,863
	K_L (dm ³ /mg)	0,010	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,182	0,920
	n	1,375	
D-R-ov	q_m (mg/g)	2,272	0,937
	β (mol ² /kJ ²)	4,652	

Tabela 16. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MTASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	4,174	0,843
	K_L (dm ³ /mg)	0,036	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,176	0,924
	n	1,351	
D-R-ov	q_m (mg/g)	2,229	0,923
	β (mol ² /kJ ²)	4,605	

Tabela 17. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na MTASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 4,5$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	2,134	0,920
	K_L (dm ³ /mg)	0,176	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,343	0,896
	n	2,105	
D-R-ov	q_m (mg/g)	1,806	0,778
	β (mol ² /kJ ²)	1,966	

Tabela 18. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-SEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	52,994	0,920
	K_L (dm ³ /mg)	0,026	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	2,042	0,923
	n	1,445	
D-R-ov	q_m (mg/g)	25,818	0,743
	β (mol ² /kJ ²)	5,736	

Tabela 19. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-SEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	28,768	0,005
	K_L (dm ³ /mg)	0,001	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,032	0,810
	n	0,936	
D-R-ov	q_m (mg/g)	1,862	0,569
	β (mol ² /kJ ²)	9,853	

Tabela 20. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-SEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 4,5$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	2,288	0,058
	K_L (dm ³ /mg)	0,008	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,026	0,701
	n	1,169	
D-R-ov	q_m (mg/g)	0,863	0,614
	β (mol ² /kJ ²)	9,272	

Tabela 21. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-ASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	80,841	0,893
	K_L (dm ³ /mg)	0,028	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	2,845	0,926
	n	1,370	
D-R-ov	q_m (mg/g)	38,717	0,851
	β (mol ² /kJ ²)	5,112	

Tabela 22. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-ASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	11,388	0,147
	K_L (dm ³ /mg)	0,005	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,038	0,912
	n	0,849	
D-R-ov	q_m (mg/g)	4,146	0,851
	β (mol ² /kJ ²)	11,664	

Tabela 23. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-ASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 4,5$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	0,192	0,617
	K_L (dm ³ /mg)	0,014	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,001	0,988
	n	0,023	
D-R-ov	q_m (mg/g)	1,692	0,972
	β (mol ² /kJ ²)	24,247	

Tabela 24. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-TASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	87,873	0,891
	K_L (dm ³ /mg)	0,021	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	3,204	0,923
	n	1,500	
D-R-ov	q_m (mg/g)	39,879	0,685
	β (mol ² /kJ ²)	12,053	

Tabela 25. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-TASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	9,041	0,182
	K_L (dm ³ /mg)	0,008	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,073	0,872
	n	0,887	
D-R-ov	q_m (mg/g)	1,635	0,476
	β (mol ² /kJ ²)	2,944	

Tabela 26. Parametri sorpcije Cr(VI) na osnovu Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i D-R-ovog modela adsorpcione izoterme i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-TASEP, $\text{pH}_{\text{početna}} = 4,5$.

Model izoterme	Sorpcioni parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Langmuir-ov	q_m (mg/g)	0,185	0,184
	K_L (dm ³ /mg)	0,016	
Freundlich-ov	K_f (mg/g)(dm ³ /mg) ^{1/n}	0,0001	0,900
	n	0,455	
D-R-ov	q_m (mg/g)	0,964	0,791
	β (mol ² /kJ ²)	21,621	

Rezultati prikazani u tabelama od 9 do 26 ukazuju da se sorpcija Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima može opisati primenom sva tri modela adsorpcionih izoterma, dok se sorpcija Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima najbolje opisuje primenom Freundlich-ovog modela.

Dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cr(VI) na MSEP i MASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$) i MTASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$), kao i prihvatljivo slaganje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cr(VI) na MSEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$) sa Langmuir-ovim sorpcionim modelom ukazuje da se sorpcija Cr(VI) iz rastvora odvija vezivanjem za energetski identična aktivna mesta na površini ovih sorbenta do formiranjem monosloja Cr(VI)-anjona. Porast vrednosti Langmuir-ove konstante, K_L od 0,115 (za MSEP pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$) preko 0,176 (za MTASEP pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$) do 0,617 (za MASEP pri

$\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$) ukazuje na porast afiniteta aktivnih mesta na površinama ovih sorbenata prema Cr(VI)-anjonu, odnosno da intenzitet sorpcionog procesa raste kada se primenjuju sorbenti sledećim redom: MSEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$) < MTASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$) < MASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$).

Za poznate vrednosti Langmuir-ovih konstanti, K_L određeni su parametri ravnoteže, R_L , po jednačini 39, čije vrednosti su u granicama: od 0,0185 do 0,1460 (za MASEP, pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$), od 0,0791 do 0,5613 (za MTASEP, pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$) i od 0,1172 do 0,6645 (za MSEP, pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$). Ravnotežni parametri, R_L čije su vrednosti u granicama $0 < R_L < 1$, ukazuju da je proces sorpcije Cr(VI) na MSEP, MASEP i MTASEP sepiolitima pri datim uslovima favorizovan [18, 27, 31–34].

Sorpcija Cr(VI)-jona na uzorcima MSEP i MTASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$) kao i MSEP i MASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$) najbolje se opisuje D-R-ovim modelom izoterme. Slaganje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cr(VI) na MSEP, MASEP i MTASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$) i MASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$) sa D-R-ovim modelom je prihvatljivo. Takođe, uočava se da se sorpcija Cr(VI) na svim merkaptosilaniziranim sepiolitima može dobro opisati ($R^2 > 0,92$) primenom D-R-ovog modela izoterme, sa izuzetkom sorpcije Cr(VI) na MTASEP pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$, za koju je $R^2 = 0,778$. Prema D-R-ovom modelu, sorpcija Cr(VI) se odvija obrazovanjem serije ekvipotencijalnih površina u blizini površine sorbenta, koje imaju isti sorpcioni potencijal.

Na osnovu određenih vrednosti konstante β po modelu D-R-a i izraza 44 određene su vrednosti srednje slobodne energije sorpcije Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima po molu sorbovanog Cr(VI), E . Pošto se vrednosti parametara E nalaze u intervalu $0,0837 \text{ kJ/mol} \leq E \leq 0,5768 \text{ kJ/mol}$ može se zaključiti da je sorpcija Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima po prirodi fizički proces [18, 37, 38].

Freundlich-ov model izoterme uspešno opisuje sorpciju Cr(VI)-jona na sva tri aminosilanizirana sepiolita, pri svim ispitivanim početnim pH-vrednostima rastvora, kao i na merkaptosilaniziranim uzorcima MASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$) i MTASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 3,0$), mada je prihvatljivo slaganje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cr(VI) na MASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5$) i MTASEP (pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0$) sa ovim modelom.

Vrednosti Freundlich-ove empirijske konstante, $K_f \text{ (mg/g)(dm}^3\text{/mg)}^{1/n}$ rastu za pojedine aminosilanizirane sepiolite sa opadanjem početnih pH-vrednosti rastvora: od 0,026, preko 0,032 do 2,042 (za APT-SEP pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5, 3,0$ i $2,0$, redom), od 0,001, preko 0,038 do 2,845 (za APT-ASEP pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5, 3,0$ i $2,0$, redom) i od 0,0001, preko 0,073 do 3,204 (za APT-TASEP pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 4,5, 3,0$ i $2,0$, redom).

Porast vrednosti Freundlich-ove konstante K_f ukazuje na porast sorpcionog kapaciteta [31] aminosilaniziranih sepiolita sa sniženjem početne pH-vrednosti rastvora, odnosno da pri nižim pH-vrednostima rastvora raste afinitet aminosilaniziranih sepiolita prema Cr(VI).

Promena početnih pH-vrednosti rastvora utiče na vrednosti faktora energetske heterogenosti površine, n aminosilaniziranih sepiolita koji se menjaju od 0,086 do 2,198. Ovo ukazuje da se zbog promene početne pH-vrednosti rastvora menja broj protonovanih površinskih amino grupa, koje su aminosilanizacijom vezane za površinu sepiolita, što u smislu sorpcije Cr(VI) čini površinu aminosilaniziranih sepiolita neuniformnom [32].

Za razliku od aminosilaniziranih sepiolita, kod merkaptosilaniziranih sepiolita uočava se opadanje vrednosti K_f (mg/g)(dm³/mg)^{1/n} (od 0,243 do 0,083) za sorpciju Cr(VI) na MASEP uzorku, pri sniženju početne pH-vrednosti rastvora (od 4,5 do 2,0), odnosno približno iste vrednosti K_f (mg/g)(dm³/mg)^{1/n} (0,176 \approx 0,182) za sorpciju Cr(VI) na MTASEP pri sniženju početne pH-vrednosti rastvora (od 3,0 do 2,0). Eksperimentalno određeni sorpcioni kapacitet MTASEP uzorka pri početnim pH-vrednostima rastvora 2,0 i 3,0 su približno isti (2,66 mg/g, pri pH_{početno} = 2,0 i 2,79 mg/g pri pH_{početno} = 3,0), dok je sorpcioni kapacitet MASEP uzorka pri početnoj pH-vrednosti rastvora 2,0 (5,90 mg/g) nešto veći nego pri 4,5 (5,65 mg/g). Međutim proces sorpcije Cr(VI) na MASEP (pri pH_{početno} = 4,5), kao i na MTASEP (pri pH_{početno} = 2,0) se bolje opisuje primenom D-R modela.

Činjenica da se sorpcija Cr(VI) na najvećem broju uzoraka organosilaniziranih sepiolita uspešno može opisati modelom Freundlich-ove sorpcione izoterme ukazuje na višeslojnu sorpciju Cr(VI), pri čemu između sorbovanih Cr(VI)-anjona postoje lateralne interakcije. Površina uzorka sepiolita je energetski heterogena i energija sorpcije Cr(VI) zavisi od stepena pokrivenosti površine uzorka sepiolita sorbovanim Cr(VI) [30].

8.4. ODREĐIVANJE TERMODINAMIČKIH PARAMETARA SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

U tabeli 27 prikazane su vrednosti standardne Gibbs-ove energije, ΔG^θ sorpcije Cr(VI) na organosilaniziranim sepiolitima određene primenom izraza 45 [18, 27–29, 32, 39].

Vrednosti ΔG^0 prikazane u tabeli 27 se nalaze u intervalu vrednosti $-20,019 \text{ kJ/mol} \leq \Delta G^0 \leq -2,457 \text{ kJ/mol}$. Negativne vrednosti ΔG^0 ukazuju da se proces sorpcije Cr(VI) na organosilaniziranim sepiolitima spontano odvija [27, 28].

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 27, sa sniženjem početnih pH-vrednosti od 4,5 preko 3,0 do 2,0 apsolutne vrednosti slobodne energije sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima rastu, što ukazuje da spontanost procesa raste. Pri početnoj pH-vrednosti 2,0 dobijene su najviše negativne vrednosti ΔG^0 (tabela 27) i najveći kapaciteti sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima (slike 68, 69 i 70). Od sva tri aminosilanizirana sepiolita, najveća količina Cr(VI) se izdvaja na APT-ASEP (slika 69) pri sorpciji za koju ΔG^0 ima najveću negativnu vrednost (tabela 27). Dakle, za aminosilanizirane sepiolite vrednosti ΔG^0 (tabela 27) i maksimalni kapaciteti sorpcije Cr(VI) (slike 68, 69 i 70) se slažu sa opisom procesa sorpcije Cr(VI) primenom Freundlich-ovog modela. Na osnovu toga izvodi se zaključak, da se Cr(VI) sorbuje u više slojeva na površini aminosilaniziranih sepiolita i sa sniženjem početne pH-vrednosti rastvora raste afinitet aminosilaniziranih sepiolita prema Cr(VI) [31], odnosno raste spontanost procesa sorpcije [27, 28]. Sorpcija Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima po prirodi je fizički proces na šta ukazuje formiranje više slojeva na površini aminosilaniziranih sepiolita (prema modelu Freundlich-a), kao i vrednosti ΔG^0 prikazane u tabeli 27 koje se nalaze u intervalu vrednosti $-18,958 \text{ kJ/mol} \leq \Delta G^0 \leq -4,056 \text{ kJ/mol}$.

Tabela 27. Standardne Gibbs-ove energije procesa sorpcije Cr(VI) iz rastvora početnih pH-vrednosti 2,0, 3,0 i 4,5 na organosilaniziranim sepiolitima pri 25 °C.

Sorbent	ΔG^0 (kJ/mol)		
	pH _{početno} = 2,0	pH _{početno} = 3,0	pH _{početno} = 4,5
MSEP	-12,067	-14,079	-2,457
MASEP	-10,995	-20,019	-13,318
MTASEP	-12,193	-12,091	-13,437
APT-SEP	-17,733	-8,210	-6,002
APT-ASEP	-18,958	-7,289	-4,056
APT-TASEP	-17,937	-10,729	-5,435

Za razliku od aminosilaniziranih, kod merkaptosilaniziranih sepiolita ne dobijaju se u svim slučajevima najviše negativne vrednosti slobodne energije sorpcije Cr(VI) za

najveće kapacitete sorpcije Cr(VI). Kod MSEP, najveća apsolutna vrednost ΔG^0 dobija se za sorpciju Cr(VI) pri početnoj pH-vrednosti 3,0 (tabela 27) iako je najveći kapacitet sorpcije Cr(VI) na MSEP pri početnoj pH-vrednosti 2,0 (slika 65). Pri početnoj pH-vrednosti 4,5 apsolutna vrednost ΔG^0 sorpcije Cr(VI) na MSEP je za $\approx 83\%$ manja nego pri početnoj pH-vrednosti 3,0 iako je pri početnoj pH-vrednosti 4,5 kapacitet sorpcije Cr(VI) na MSEP za 20% manji nego pri početnoj pH-vrednosti 3,0. Takođe, kod MTASEP najveća apsolutna vrednost ΔG^0 dobija se za sorpciju Cr(VI) pri početnoj pH-vrednosti 4,5 (tabela 27) iako je najveći kapacitet sorpcije Cr(VI) na MTASEP pri početnoj pH-vrednosti 3,0 (slika 67). Za MASEP, najviša negativna vrednost ΔG^0 sorpcije Cr(VI) (tabela 27) i najveći kapacitet sorpcije Cr(VI) (slika 66) su pri istoj početnoj pH-vrednosti (3,0), međutim, pri početnoj pH-vrednosti 2,0 većem kapacitetu sorpcije na MASEP odgovara niža apsolutna vrednost ΔG^0 i pri početnoj pH-vrednosti 4,5 manjem kapacitetu sorpcije na MASEP odgovara viša apsolutna vrednost ΔG^0 . Nesklad između vrednosti najvećih kapaciteta sorpcije Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima (slike od 65 do 67) i vrednosti ΔG^0 (tabela 27) sorpcije Cr(VI) i činjenica da se sorpcija na sva tri merkaptosilanizirana sepiolita pri istoj početnoj pH-vrednosti veoma dobro može opisati primenom različitih modela adsorpcionih izoterma (tabele od 9 do 17) ukazuje da se sorpcija Cr(VI) iz vodenih rastvora može odvijati prema različitim mehanizmima, čija zastupljenost u ukupnom uklanjanju Cr(VI) se menja sa promenom pH-vrednosti rastvora. Vrednosti ΔG^0 sorpcije Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima prikazane u tabeli 27 se nalaze u intervalu vrednosti $-20,019 \text{ kJ/mol} \leq \Delta G^0 \leq -2,457 \text{ kJ/mol}$, što ukazuje na pretežno fizičku prirodu sorpcionog procesa [18, 26, 27]. Međutim, na osnovu vrednosti $|\Delta G^0| = 20,019 \text{ kJ/mol}$, za sorpciju Cr(VI) na MASEP, pri početnoj pH-vrednosti rastvora 3,0, može se zaključiti da su pored fizičkih mehanizama sorpcije mogući i hemijski mehanizmi sorpcije [18, 26, 27].

8.5. PRIMENLJIVOST KINETIČKIH MODELA NA BRZINU SORPCIJE Cr(VI) NA AMINOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA

Obrada eksperimentalnih rezultata kinetike sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima je bazirana na primeni linearanog oblika jednačine kinetičkih modela prvog reda i pseudo-drugog reda prikazanih, redom, izrazima 27 i 33. U tabelama 28, 29

i 30 prikazani su kinetički parametri i koeficijenti korelacije, R^2 , modela prvog reda i pseudo-drugog reda za sorpciju Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP).

Prema rezultatima prikazanim u tabelama 28, 29 i 30 model pseudo-drugog reda mnogo bolje opisuje proces sorpcije Cr(VI) na ispitivanim aminosilaniziranim sepiolitima u odnosu na model prvog reda.

Poređenjem rezultata prikazanih u tabelama 28, 29, 30 i na slici 60, uočava se da su teorijske količine Cr(VI) sorbovane na APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP, q_e izračunate primenom linearanog oblika jednačine pseudo-drugog reda (izraz 33) i eksperimentalno određene sorbovane količine Cr(VI), q_t (slika 60) u veoma dobroj saglasnosti.

Tabela 28. Kinetički parametri i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-SEP (za odnos APT-SEP/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³) na 25 °C, pri pH_{početno} = 2,0 i $c_i(\text{Cr(VI)}) = 200 \text{ mg/dm}^3$.

Kinetički model	Kinetički parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Prvog reda	k_1 (1/min)	39,750	0,704
	q_e (mg/g)	37,230	
Pseudo-drugog reda	k_2 (g/(mg · min))	$3,646 \cdot 10^{-4}$	0,986
	q_e (mg/g)	38,986	
	h (mg/(g · min))	0,554	

Tabela 29. Kinetički parametri i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-ASEP (za odnos APT-ASEP/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³) na 25 °C, pri pH_{početno} = 2,0 i $c_i(\text{Cr(VI)}) = 200 \text{ mg/dm}^3$.

Kinetički model	Kinetički parametri		Koeficijent korelacije, R^2
Prvog reda	k_1 (1/min)	25,518	0,854
	q_e (mg/g)	54,645	
Pseudo-drugog reda	k_2 (g/(mg · min))	$9,030 \cdot 10^{-4}$	0,998
	q_e (mg/g)	54,113	
	h (mg/(g · min))	2,644	

Tabela 30. Kinetički parametri i koeficijenti korelacije za sorpciju Cr(VI) na APT-TASEP (za odnos APT-TASEP/Cr(VI)-rastvor = 0,05 g : 25 cm³) na 25 °C, pri pH_{početno} = 2,0 i c_i(Cr(VI)) = 200 mg/dm³.

Kinetički model	Kinetički parametri		Koeficijent korelacije, R ²
Prvog reda	k ₁ (1/min)	43,185	0,867
	q _e (mg/g)	49,505	
Pseudo-drugog reda	k ₂ (g/(mg · min))	2,795 · 10 ⁻⁴	0,998
	q _e (mg/g)	51,653	
	h (mg/(g · min))	0,746	

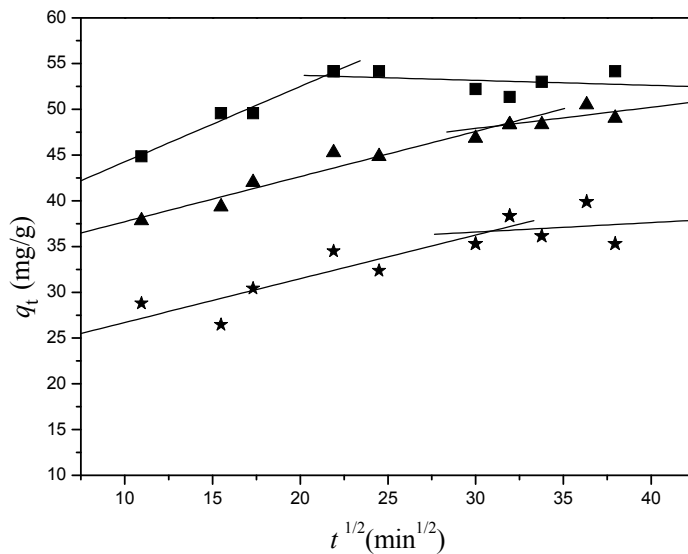
Konstanta brzine pseudo-drugog reda, k₂ i početna brzina sorpcije Cr(VI), h (tabele 28, 29 i 30) su veće za sorpciju na APT-ASEP nego na APT-SEP i APT-TASEP, što ukazuje na veći sorpcioni afinitet APT-ASEP nego APT-SEP i APT-TASEP prema Cr(VI).

U najvećem broju slučajeva kinetika sorpcije Cr(VI) [34, 36, 123, 125, 127, 187, 202] opisana je kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, što je u saglasnosti sa dobijenim rezultatima.

Za određivanje uticaja pojedinih stupnjeva sorpcionog procesa na ukupnu brzinu sorpcije, eksperimentalni kinetički rezultati sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP) su obrađivani primenom jednačine modela unutarčestične difuzije prikazane izrazom 35 [18, 31, 187].

Na slici 71 prikazane su zavisnosti q_t od t^{1/2} modela unutarčestične difuzije za sorpciju Cr(VI) na APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP. Na osnovu slike 71 uočava se da se zavisnosti q_t od t^{1/2} za sorpciju Cr(VI) na sva tri aminosilanizirana sepiolita sastoje od dve oblasti.

U prvoj oblasti zavisnosti q_t od t^{1/2} su pravolinijske, što ukazuje da je difuzija Cr(VI) kroz tečnost koja se nalazi u porama unutar čestica aminosilaniziranih sepiolita deo sorpcionog procesa. Međutim, s obzirom da ove prave linije ne prolaze kroz koordinatni početak, unutarčestična difuzija nije jedini stupanj koji određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa na aminosilaniziranim sepiolitima. Druga oblast predstavlja plato zavisnosti q_t od t^{1/2} i odgovara uspostavljanju sorpcione ravnoteže [18, 19, 187].



Slika 71. Zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ za sorpciju Cr(VI) na APT-SEP (★), APT-ASEP (■) i APT-TASEP (▲); za $c_i(\text{Cr(VI)}) = 200 \text{ mg/dm}^3$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$; pri $\text{pH}_{\text{početno}} = 2,0 \pm 0,1$ (odnos sorbent/Cr(VI)-rastvor = $0,05 \text{ g} : 25 \text{ cm}^3$).

Za postizanje sorpcione ravnoteže između rastvora Cr(VI) i aminosilaniziranih sepiolita i dostizanje maksimalanog sorpcionog kapaciteta APT-SEP, APT-TASEP i APT-ASEP pri datom odnosu sorbenta i rastvora ($0,05 \text{ g} : 25 \text{ cm}^3$), početne pH-vrednosti $2,0 \pm 0,1$ i koncentracije rastvora 200 mg/dm^3 na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$, bilo je dovoljno vreme kontakta od $\approx 450 \text{ min}$ za APT-ASEP, $\approx 950 \text{ min}$ za APT-TASEP i $\approx 970 \text{ min}$ za APT-SEP.

8.6. POREĐENJE REZULTATA SORPCIJE Cr(VI) NA ORGANOSILANIZIRANIM SEPIOLITIMA I NA DRUGIM SORBENTIMA

Maksimalni kapaciteti sorpcije Cr(VI) dobijeni u ovom radu iznose približno $2,70 \text{ mg/g}$ (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$) za MSEP, $2,80 \text{ mg/g}$ (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$) za MTASEP, $8,00 \text{ mg/g}$ (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$) za MASEP, $37,00 \text{ mg/g}$ (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$) za APT-SEP, $55,00 \text{ mg/g}$ (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$) za APT-TASEP i $60,00 \text{ mg/g}$ (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$) za APT-ASEP.

Sorpcioni kapacitet funkcionalizovanog sepiolita zavisi od stepena funkcionalizacije polaznog sepiolita, odnosno od sadržaja molekula organosilana kovalentno veza-

nih za silanolne grupe na polaznim sepiolitima. Organosilaniziran kiselinski aktiviran sepiolit ima najveći kapacitet sorpcije Cr(VI). Organosilaniziran termokiselinski aktiviran ima manji, a organosilaniziran prirodni sepiolit najmanji kapacitet sorpcije Cr(VI). Od svih polaznih sepiolita, kiselinski aktiviran sepiolit je najbolje funkcionalizovan organosilanima, dok je sadržaj molekula organosilana u organosilaniziranom termokiselinski aktiviranom i organosilaniziranom prirodnom sepiolitu manji zbog manje specifične površine, poroznosti, a time i sadržaja silanolnih grupa u termokiselinski aktiviranom i prirodnom sepiolitu (tabela 6).

Najveći sadržaj merkapto grupa u MASEP, manji u MTASEP i najmanji u MSEP sepiolitu odgovara najvećem kapacitetu sorpcije Cr(VI) na MASEP, manjem na MTASEP i najmanjem na MSEP sepiolitu. Takođe, najvećem sadržaju amino-silana kod APT-ASEP manjem kod APT-TASEP i najmanjem kod APT-SEP odgovara najveći kapacitet sorpcije Cr(VI) na APT-ASEP, manji na APT-TASEP i najmanji na APT-SEP. Imajući ovo u vidu, kao i da su sorpcioni kapaciteti nefunkcionalizovanih sepiolita za Cr(VI) zanemarljivo mali, bez obzira na veliku specifičnu površinu (tabela 6), može se zaključiti da se Cr(VI) sorbuje na merkapto odnosno amino grupama organosilaniziranih sepiolita koje nisu prisutne na nefunkcionalizovanim sepiolitima [131].

Veći sorpcioni kapacitet aminosilaniziranih u odnosu na merkaptosilanizirane sepiolite je posledica prirode grupa koje su funkcionalizacijom uvedene na površinu sepiolita.

Za razliku od baznih amino grupa (baznost sekundarne amino ($-NH-$) grupe je veća u odnosu na baznost primarne amino ($-NH_2$) grupe), merkapto grupa ($-SH$) se ponaša kao slaba kiselina ($pK_a \approx 12$). Baznost amino grupa potiče od slobodnog elektronskog para na azotu koji omogućava primanje protona i građenje pozitivnih jona, dok se merkapto grupa može protonovati u veoma kiselim uslovima. Za razliku od azota, sumpor ima manju elektronegativnost, pa je veza $S-H$, u merkapto grupi, slabo polarna (koeficijenti elektronegativnosti S i H iznose, redom, 2,5 i 2,1) i ne omogućava merkapto grupi građenje vodonične veze, dok je veza $N-H$, u amino grupama, polarna (koeficijenti elektronegativnosti N i H iznose, redom, 3,0 i 2,1) i omogućava amino grupama građenje vodoničnih veza [204].

Pošto se pri početnoj pH-vrednosti 2,0, bolje protonuju bazne amino grupe nego kiselina merkapto grupa, moguće je izdvajanje, elektrostatičkim privlačenjem, veće koli-

čine Cr(VI)-aniona na površini protonovanih aminosilaniziranih sepiolita, nego na površini protonovanih merkaptosilaniziranih sepiolita. Takođe, pri višim početnim pH-vrednostima (3,0 i 4,5), izdvajanje Cr(VI)-aniona na površini aminosilaniziranih sepiolita je veće nego na površini merkaptosilaniziranih sepiolita, zbog mogućnosti formiranja vodoničnih veza između amino grupa aminosilaniziranih sepiolita i Cr(VI)-aniona, odnosno nemogućnosti formiranja vodonične veze između merkaptogrupe merkaptosilaniziranih sepiolita i Cr(VI)-aniona.

U tabeli 31 dato je poređenje kapaciteta sorpcije Cr(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima dobijenim u ovom radu i drugih nefunkcionalizovanih [119, 217] i funkcionalizovanih [121, 127, 128, 197, 218] sorbenata čiji su sorpcioni kapaciteti nađeni u literaturi.

Tabela 31. Poređenje sorpcionih kapaciteta Cr(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima sa ostalim sorbentima

Sorbenti	Sorpcioni kapacitet (mg/g)	Optimalna pH	Literatura
Dodecilbenzildimetilamonijumhlorid rektorit (OREC1)*	0,97	6,0	[128]
Volastonit	0,826	2,5	[217]
Iskorišćena aktivirana glina	1,42	2,0	[119]
Cetiltrimetilamonijumbromid sepiolit (CTA-sepiolit)*	1,77	–	[127]
Heksadeciltrimetilamonijumbromid rektorit (OREC2)*	2,39	6,0	[128]
(3-Merkaptopropil)trimetoksisilanom funkcionalizovan prirodni sepiolit (MSEP)*	2,69	2,5	[182]
(3-Merkaptopropil)trimetoksisilanom funkcionalizovan termokiselinski-aktiviran sepiolit (MTASEP)*	2,79	3,0	[183]
Oktadeciltrimetilamonijumbromid rektorit (OREC3)*	3,57	6,0	[128]
Al-stevensit*	3,93	3,5–6,0	[127]
Merkaptopropil-silikat*	5,2	6,0	[197]
Aktivirana glinica*	7,44	4,0	[218]
(3-Merkaptopropil)trimetoksi-silanom funkcionalizovan kiselo-aktiviran sepiolit (MASEP)*	8,03	4,7	[182]
Cetiltrimetilamonijumbromid stevensit (CTA-stevensit)*	10,27	2,0–6,0	[127]

Benzildimetiloktadecilamonijumhlorid bentonit (BDMODA-bentonite)*	13	2,5–7,0	[121]
[3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom funkcionalizovan prirodni sepiolit (APT-SEP)*	36,7	2,2	[184]
[3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom funkcionalizovan termokiselinski-aktiviran sepiolit (APT-TASEP)*	54,83	2,2	[183]
[3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom funkcionalizovan kiselo-aktiviran sepiolit (APT-ASEP)*	59,7	2,2	[184]

* – Funkcionalizovani sorbenti

Sorpcioni kapaciteti merkaptosilaniziranih sepiolita (MSEP i MTASEP) [182, 183] su uporedivi sa sorpcionim kapacitetima CTA-sepiolita [127] i organomodifikovanih rektorita [128]. Prema sorpcionom kapacitetu merkaptosilaniziran sepiolit (MASEP) [182] je uporediv sa merkaptopropil-silikatom [197], aktiviranom glinicom [218] i CTA-stevensitom [127]. Međutim sorpcioni kapaciteti aminosilaniziranih sepiolita (APT-SEP, APT-TASEP i APT-ASEP) [183, 184] su značajno veći u odnosu na sorpcione kapacitete nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih sorbenata prikazanih u tabeli 31.

Na osnovu poređenja sorpcionih kapaciteta, prikazanih u tabeli 31, uočava se da su funkcionalizovani sepioliti primenjeni u ovom radu efikasni sorbenti za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora.

9. ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije je uklanjanje anjonskih vrsta hroma(VI) iz vodenih rastvora primenom prirodnog, kiselinski aktiviranog i funkcionalizovanih sepiolita kao sorbenata. Prirodni sepiolit (SEP), sepiolit kiselinski aktiviran na sobnoj temperaturi (ASEP) i sepiolit kiselinski aktiviran uz zagrevanje (TASEP) su funkcionalizovani kovalentnim vezivanjem merkaptosilana i aminosilana za površinske silanolne grupe sepiolita. Rezultati ispitivanja su pokazali da je sorpcija Cr(VI) na prirodnom i kiselinski aktiviranom sepiolitu zanemarljivo mala zbog negativnog naelektrisanja površine u širokom opsegu pH-vrednosti rastvora i da se funkcionalizacijom kapacitet sorpcije Cr(VI)-jona značajno povećava.

Na osnovu rezultata rendgenske difrakcione analize i skenirajuće elektronske mikroskopije uočeno je da se u funkcionalizovanim sepiolitima zadržala struktura i morfologija vlakana polaznih, nefunkcionalizovanih sepiolita. Specifična površina, zapremina i veličina pora aminosilaniziranih sepiolita su značajno manje u odnosu na polazne sepiolite, dok su ove teksturalne karakteristike merkaptosilaniziranih sepiolita slične karakteristikama polaznih sepiolita. Rezultati infracrvene spektroskopske analize funkcionalizovanih sepiolita su ukazali na bolju funkcionalizaciju aminosilanima nego merkaptosilanima. Na osnovu rezultata infracrvene spektroskopske i diferencijalno-termijske analize funkcionalizovanih uzoraka uočena je najbolja funkcionalizacija kiselinski aktiviranog sepiolita, usled najveće specifične površine, zapremine pora, a time i velikog broja silanolnih grupa za koje se silan vezuje. Na osnovu rezultata određivanja tačke nultog naelektrisanja pokazano je da se funkcionalizacijom aminosilanima povećava bazni karakter površine (pH_{tnn} raste od 7,4 (SEP); 6,9 (ASEP) i 5,0 (TASEP) do 10,0 (APT-SEP); 9,9 (APT-ASEP) i 9,5 (APT-TASEP), redom), dok se nakon funkcionalizacije merkaptosilanima kiselobazna svojstva površine ne menjaju značajno (pH_{tnn} iznose 7,4 (MSEP), 5,4 (MASEP) i 4,7 (MTASEP)).

Na osnovu rezultata ispitivanja sorpcije Cr(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima uočeno je da sorpcioni kapaciteti funkcionalizovanih sepiolita zavise kako od tipa funkcionalne grupe silana vezanog za sepiolit, tako i od specifične površine, poroznosti i broja površinskih silanolnih grupa polaznog sepiolita preko kojih se silani kovalentno vezuju za površinu sepiolita. Bolja funkcionalizacija kiselinski aktiviranog sepiolita

dovela je do većeg kapaciteta sorpcije Cr(VI) na funkcionalizovanom kiselinski aktiviranom sepiolitu nego na funkcionalizovanim uzorcima termokiselinski aktiviranog i prirodnog sepiolita. Takođe, pokazano je da su sorpcioni kapaciteti aminosilaniziranih sepiolita značajno veći u odnosu na sorpcione kapacitete merkaptosilaniziranih sepiolita. Na efikasnost sorpcije Cr(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima u velikoj meri utiče pH-vrednost rastvora. Optimalne pH-vrednosti rastvora pri kojima su postignute maksimalne sorpcije Cr(VI) iznose: na MSEP približno 2,5 (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$), na MASEP u oblasti 3,5 – 4,7 (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$) i na MTASEP približno 3,0 (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 3,0$). Optimalna pH-vrednost rastvora za maksimalnu sorpciju Cr(VI) na sva tri aminosilanizirana sepiolita je približno 2,2 (pri $\text{pH}_{\text{početna}} = 2,0$). Pri višim početnim vrednostima pH, zbog visokih vrednosti pH_{tnn} i velikih puferskih kapaciteta aminosilaniziranih sepiolita, ravnotežne pH-vrednosti rastvora pri sorpciji Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima su visoke i bliske pH_{tnn} , što uzrokuje mali kapacitet sorpcije Cr(VI) na ovim sorbentima pri višim pH-vrednostima.

Sorpcija Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima se zasniva uglavnom na nespecifičnim elektrostatičkim interakcijama između Cr(VI)-anjona i protonovanih merkaptogrupa, ali je moguća i redukcija Cr(VI) do Cr^{3+} -jona merkaptogrupama, praćena elektrostatičkim privlačenjem između redukcijom nastalih Cr^{3+} -jona i sulfonatnih grupa ($-\text{SO}_2\text{O}^-$), dobijenih oksidacijom merkaptogrupa. Dominantan mehanizam sorpcije Cr(VI) pri niskim početnim pH-vrednostima rastvora na aminosilaniziranim sepiolitima je elektrostatičko privlačenje između Cr(VI)-anjona i protonovanih amino grupa, dok je pri višim početnim vrednostima pH rastvora dominantno obrazovanje vodoničnih veza između CrO_4^{2-} -jona i amino-grupa. Dubinin-Radushkevich-ov model izoterme dobro opisuje sorpciju Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima, dok model Freundlich-a najbolje opisuje sorpcioni proces na aminosilaniziranim sepiolitima. Standardna Gibbs-ova energija sorpcionog procesa ukazuje da je sorpcija Cr(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima spontan proces koji se uglavnom zasniva na fizičkim interakcijama hromatnih anjona i površine sorbenta.

Kinetika sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima iz rastvora početne pH-vrednosti 2,0 se može opisati modelom pseudo-drugog reda. Iako je zastupljena u procesu sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima, unutarčestična difuzija nije jedini stupanj koji određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa.

Rezultati pokazuju da je moguće uklanjanje Cr(VI)-anjona iz vodenih rastvora primenom funkcionalizovanih sepiolita dobijenih u ovoj doktorskoj disertaciji. Pokazano je da se sorbenti značajnih sorpcionih kapaciteta i afiniteta prema Cr(VI) mogu dobiti kovalentnim vezivanjem merkaptosilana i aminosilana za silano grupe na prirodnom, termokiselinski i kiselinski aktiviranom sepiolitu, pri čemu su aminosilanizirani sepioliti efikasniji sorbenti od merkaptosilaniziranih sepiolita.

LITERATURA:

- [1] I. Filipović, S. Lipanović, „Opća i anorganska kemija“, Školska knjiga - Zagreb (1982).
- [2] D. Mohan, C. U. Pittman Jr., Review: activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 762–811.
- [3] R. Kovačević, S. Milačić, D. Jovičić, I. Tanasković, Savremeni aspekti patogenetskih mehanizama delovanja metala na ljudski organizam tokom profesionalne ekspozicije, UDC:616-057-099:669.01=861
- [4] Pravilnik o opasnim materijama u vodama, Sl. glasnik SRS 31/1982.
- [5] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl. list SRJ 42/1998.
- [6] S. Rengaraj, K. H. Yeon, S. H. Moon, Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 87 (2001) 273–287.
- [7] Y. Benito, M. L. Ruiz, Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater, *Desalination* 142 (2002) 229–234.
- [8] L. Yurlova, A. Kryvoruchko, Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 144 (2002) 255–260.
- [9] J. R. Parga, D. L. Cocke, V. Valverde, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, H. Moreno, M. Weir, D. Mencer, Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, *Chem. Eng. Technol.* 28 (5) (2005) 605–612.
- [10] B. Dalmacija, J. Agbaba, M. Klašnja, Savremene metode u pripremi vode za piće, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad (2009).
- [11] S. Đorđević, V. Dražić, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1987).
- [12] S. Đorđević, Fizička hemija 2, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (1981).
- [13] Ž. Grbavčić, Mehaničke operacije, Interna skripta Katedre za HI, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2006).

- [14] S. Đorđević, Fizička hemija 1, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (1983).
- [15] S. Lazarević, Proučavanje sorpcionih svojstava sepiolita, Magistarska teza Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd (2007).
- [16] S. Hosseini, M. A. Khan, M. R. Malekbala, W. Cheah, T. S. Y. Choong, Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1124–1131.
- [17] S. S. Gupta, K. G. Bhattacharyya, Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Adv. Colloid Interfac.* 162 (2011) 39–58.
- [18] A. Özcan, E. M. Öncü, A. S. Özcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloid Surface A* 277 (2006) 90–97.
- [19] N. Rajic, Dj. Stojakovic, S. Jevtic, N. Zabukovec Logar, J. Kovac, V. Kaucic, Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1450–1457.
- [20] A. Özcan, E. M. Öncü, A. S. Özcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite, *J. Hazard. Mater.* B129 (2006) 244–252
- [21] A. S. Özcan and A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid Interf. Sci.* 276 (2004) 39–46.
- [22] N. Kannan, M. M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study, *Dyes Pigments* 51 (2001) 25–40.
- [23] S. Tunali, A.S. Özcan, A. Özcan, T. Gedikbey, Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite, *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 141–148.
- [24] A. Özcan, A. S. Özcan, S. Tunali, T. Akar, I. Kiran, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*, *J. Hazard. Mater.* B124 (2005) 200–208.
- [25] 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 Manage.* 26 (2006) 260–267.

- [26] E. Sabah, Decolorization of vegetable oils: Chlorophyll-*a* adsorption by acid-activated sepiolite, *J. Colloid Interf. Sci.* 310 (2007) 1–7.
- [27] E. Sabah, M. Majdan, Removal of phosphorus from vegetable oil by acid-activated sepiolite, *J. Food Eng.* 91 (2009) 423–427.
- [28] S. Edeballi, E. Pehlivan, Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1×8 ion-exchange resins for the removal of Cr(VI) from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 161–166.
- [29] M. Abdel Salam, R. C. Burk, Thermodynamics of pentachlorophenol adsorption from aqueous solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1975–1981.
- [30] I. X. García-Zubiri, G. González-Gaitano, J. R. Isasi, Sorption models in cyclodextrin polymers: Langmuir, Freundlich, and a dual-mode approach, *J. Colloid Interf. Sci.* 337 (2009) 11–18.
- [31] M. Hamdi Karaoğlu, Şule Zor, Mehmet Uğurlu, Biosorption of Cr(III) from solutions using vineyard pruning waste, *Chem. Eng. J.* 159 (2010) 98–106.
- [32] M. Mohapatra, S. Khatun, S. Anand, Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 184–190.
- [33] M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Çelikçapa, M. Doğan, Sorption of Acid Red 57 from aqueous solution onto sepiolite, *J. Hazard. Mater.* B116 (2004) 135–145.
- [34] P. A. Kumar, M. Rayb, S. Chakraborty, Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 24–32.
- [35] C. Namasivayam, M.V. Sureshkumar, Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 2218–2225.
- [36] S. Gupta, B. V. Babu, Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 352–365.
- [37] M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi, E. C. Bernardo, H. Matsuda, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from

water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *J. Colloid Interf. Sci.* 279 (2004) 341–350.

[38] S. S. Dubey, R. K. Gupta, Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg^{2+} from aqueous solutions: a radiotracer study, *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 21–28.

[39] V. K. Gupta, P. Singh, N. Rahman, Adsorption behavior of Hg(II) , Pb(II) , and Cd(II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin, *J. Colloid Interf. Sci.* 275 (2004) 398–402.

[40] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (1) (2005) 38–70.

[41] S. J. T. Pollard, G. D. Fowler, C. J. Sollars, R. Perry, Lowcost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Sci. Tot. Environ.* 116 (1992) 31–52.

[42] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, *Carbon* 35 (9) (1997) 1315–1339.

[43] M. O. Corapcioglu, C. P. Huang, The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Res.* 21 (9) (1987) 1031–1044.

[44] Z. Hu, L. Lei, Y. Li, Y. Ni, Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 31 (1) (2003) 13–18.

[45] S.-J. Park, Y.-S. Jang, Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI) , *J. Colloid Interface Sci.* 249 (2) (2002) 458–463.

[46] D. Aggarwal, M. Goyal, R.C. Bansal, Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, *Carbon* 37 (12) (1999) 1989–1997.

[47] I. Bautista-Toledo, J. Rivera-Utrilla, M. A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, Influence of the oxygen surface complexes of activated carbons on the adsorption of chromium ions from aqueous solutions: effect of sodium chloride and humic acid, *Carbon* 32 (1) (1994) 93–100.

[48] I. Han, M. A. Schlautman, B. Batchelor, Removal of hexavalent chromium from groundwater by granular activated carbon, *Water Environ. Res.* 72 (1) (2000) 29–39.

- [49] C. Selomulya, V. Meeyoo, R. Amal, Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (2) (1999) 111–122.
- [50] S. Babel, T.A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere* 54 (2004) 951–967.
- [51] D. Mohan, K. P. Singh, V. K. Singh, Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1027–1042.
- [52] D. Mohan, K. P. Singh, V. K. Singh, Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 280–295.
- [53] L. Khezami, R. Capart, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 123 (1–3) (2005) 223–231.
- [54] K. Mohanty, M. Jha, B. C. Meikap, M. N. Biswas, Removal of chromium(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride, *Chem. Eng. Sci.* 11 (11) (2005) 3049–3059.
- [55] M. Kobya, Adsorption kinetics and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon, *Adsorp. Sci. Technol.* 22 (1) (2004) 51–64.
- [56] E. Demirbas, M. Kobya, E. Senturk, T. Ozkan, Adsorption kinetics for removal of chromium(VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA* 30 (4) (2004) 533–539.
- [57] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L. R. Miranda, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea brasiliensis* sawdust activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 124 (1–3) (2005) 192–199.
- [58] N. R. Bishnoi, M. Bajaj, N. Sharma, A. Gupta, Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina, *Bioresour. Technol.* 91 (3) (2004) 305–307.
- [59] K. Ranganathan, Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves, *Bioresour. Technol.* 73 (2) (2000) 99–103.

- [60] Y. Guo, J. Qi, S. Yang, K. Yu, Z. Wang, H. Xu, Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Mater. Chem. Phys.* 78 (1) (2003) 132–137.
- [61] M. Peerez-Candela, J. Martiin-Martinez, R. Torregrosa-Maciaa, Chromium(VI) removal with activated carbons, *Water Res.* 29 (9) (1995) 2174–2180.
- [62] N. K. Hamadi, X. D. Chen, M. M. Farid, M. G. Q. Lu, Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chem. Eng. J.* 84 (2) (2001) 95–105.
- [63] D. D. Das, R. Mahapatra, J. Pradhan, S. N. Das, R. S. Thakur, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated cowdung carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2) (2000) 235–240.
- [64] S. B. Lalvani, A. Hübner, A. A. Weston, N. Mandich, Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent, *Carbon* 36 (7/8) (1998) 1219–1226.
- [65] E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo, J. J. Rodriguez, Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors, *Water Res.* 38 (2004) 3043–3050.
- [66] G. S. Agarwal, H. K. Bhuptawat, S. Chaudhari, Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds, *Bioresour. Technol.* 97 (7) (2006) 949–956.
- [67] V. Sarin, K. K. Pant, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresour. Technol.* 97 (1) (2006) 15–20.
- [68] H. S. Altundogan, Cr(VI) removal from aqueous solution by iron(III) hydroxide-loaded sugar beet pulp, *Process Biochem.* 40 (3/4) (2005) 1443–1452.
- [69] V. K. Garg, R. Gupta, R. Kumar, R. K. Gupta, Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 92 (1) (2004) 79–81.
- [70] C. Raji, T. S. Anirudhan, Batch Cr(VI) removal by polyacrylamidegrafted sawdust: kinetics and thermodynamics, *Water Res.* 32 (12) (1998) 3772–3780.
- [71] M. Ajmal, R. A. K. Rao, B. A. Siddiqui, Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, *Water Res.* 30 (6) (1996) 1478–1482.

- [72] M. R. Unnithan, V. P. Vinod, T. S. Anirudhan, Synthesis, characterization, and application as a chromium(VI) adsorbent of amino-modified polyacrylamide-grafted coconut coir pith, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2247–2255.
- [73] N. Daneshvar, D. Salari, S. Aber, Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake, *J. Hazard. Mater.* 94 (1) (2002) 49–61.
- [74] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Adv. Environ. Res.* 6 (4) (2002) 533–540.
- [75] D. C. Sharma, C. F. Forster, A comparison of the sorptive characteristics of leaf mould and activated carbon columns for the removal of hexavalent chromium, *Process Biochem.* 31 (3) (1996) 213–218.
- [76] L. Dupont, E. Guillon, Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran, *Environ. Sci. Technol.* 37 (18) (2003) 4235–4241.
- [77] B. Bayat, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes. II. The case of chromium(VI) and cadmium(II), *J. Hazard. Mater.* 95 (3) (2002) 275–290.
- [78] S. S. Banarjee, M. V. Joshi, R. V. Jayaram, Removal of Cr(VI) and Hg(II) from aqueous solutions using fly ash and impregnated fly ash, *Sep. Sci. Technol.* 39 (7) (2004) 1611–1629.
- [79] K. Selvaraj, S. Manonmani, S. Pattabhi, Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresour. Technol.* 89 (2) (2003) 207–211.
- [80] V. K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma, Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste, *Water Res.* 35 (5) (2001) 1125–1134.
- [81] N. N. Fathima, R. Aravindhan, J. R. Rao, B. U. Nair, Solid waste removes toxic liquid waste: adsorption of Cr(VI) by iron complexed protein waste, *Environ. Sci. Technol.* 39 (8) (2005) 2804–2810.
- [82] L. H. Wartelle, W. E. Marshall, Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride, *Water Res.* 39 (13) (2005) 2869–2876.

- [83] F. Gode, E. Pehlivan, Removal of Cr(VI) from aqueous solution by two Lewatit-anion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 119 (1–3) (2005) 175–182.
- [84] S. Denga, R. Bai, Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms, *Water Res.* 38 (9) (2004) 2424–2432.
- [85] A. Nakajima, Y. Baba, Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel, *Water Res.* 38 (12) (2004) 2859–2864.
- [86] Y. Nakano, K. Takeshita, T. Tsutsumi, Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tannin gel, *Water Res.* 35 (2) (2001) 496–500.
- [87] V. K. Gupta, A.K. Shrivastava, N. Jain, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *spirogyra* species, *Water Res.* 35 (17) (2001) 4079–4085.
- [88] M. Y. Arıca, G. Bairamoğlu, Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 253 (1–3) (2005) 203–221.
- [89] R. Aravindhana, B. Madhan, J. R. Rao, B. U. Nair, T. Ramasami, Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse, *Environ. Sci. Technol.* 38 (1) (2004) 300–306.
- [90] D. Park, Y.-S. Yun, H. Y. Cho, J. M. Park, Chromium biosorption by thermally treated biomass of the brown seaweed, *Ecklonia* sp., *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 8226.
- [91] H. Seki, A. Suzuki, H. Maruyama, Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2) (2005) 261–266.
- [92] R. S. Prakasham, J. S. Merrie, R. Sheela, N. Saswathi, S. V. Ramakrishna, Biosorption of chromium(VI) by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*, *Environ. Pollut.* 104 (3) (1999) 421–427.
- [93] S. Deng, Y. P. Ting, Polyethylenimine-modified fungal biomass as a highcapacity biosorbent for Cr(VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* 39 (21) (2005) 8490–8496.

- [94] S. Tunalı, I. Kiran, T. Akar, Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass, *Min. Eng.* 18 (7) (2005) 681–689.
- [95] D. Park, Y.-S. Yun, J. H. Jo, J. M. Park, Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, *Water Res.* 39 (2005) 533–540.
- [96] D. Park, Y.-S. Yun, J. M. Park, Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp., *Chemosphere* 60 (10) (2005) 1356–1364.
- [97] M. X. Loukidou, A. I. Zouboulis, T. D. Karapantsios, K. A. Matis, Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (1–3) (2004) 93–104.
- [98] M. X. Loukidou, T. D. Karapantsios, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, Diffusion kinetic study of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, *Ind.Eng. Chem. Res.* 43 (7) (2004) 1748–1755.
- [99] H. Uçun, Y. K. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici, O. F. Algur, Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresour. Technol.* 85 (2) (2002) 155–158.
- [100] J. L. Gardea-Torresdey, K. J. Tiemann, V. Armendariz, L. Bess-Oberto, R. R. Chianelli, J. Rios, J. G. Parsons, G. Gamez, Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (oat) biomass, *J. Hazard. Mater.* 80 (2000) 175–188.
- [101] J. Hu, G. Chen, I. M. C. Lo, Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res.* 39 (18) (2005) 4528–4536.
- [102] J. Hu, I. M. C. Lo, G. Chen, Fast removal and recovery of Cr(VI) using surface-modified jacobsite (MnFe_2O_4) nanoparticles, *Langmuir* 21 (24) (2005) 11173–11179.
- [103] Y. S. Kang, S. Rishud, J. F. Rabolt, P. Stroeve, Synthesis and characterization of nanoparticle-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2209–2211.
- [104] M. Erdem, H. S. Altundogan, F. Tümen, Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite, *Min. Eng.* 17 (9/10) (2004) 1045–1052.
- [105] H. Tel, Y. Altaş, M. S. Taner, Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium(IV) oxide, *J. Hazard. Mater.* 112 (3) (2004) 225–231.

- [106] C. S. Uyguner, M. Bekbolet, Evaluation of humic acid, chromium(VI) and TiO₂ ternary system in relation to adsorptive interactions, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (4) (2004) 267–275.
- [107] K. Csobán, P. Joó, Sorption of Cr(III) on silica and aluminium oxide: experiments and modeling, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 151 (1/2) (1999) 97–112.
- [108] N. N. Das, J. Konar, M. K. Mohanta, S.C. Srivastava, Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer, *J. Colloid Interface Sci.* 270 (1) (2004) 1–8.
- [109] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, D. K. Dutta, Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 13 (1) (1998) 21–34.
- [110] N. K. Lazaridis, D. D. Asouhidou, Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite, *Water Res.* 37 (12) (2003) 2875–2882.
- [111] D. Carriazo, M. Del Arco, C. Martín, V. Rives, A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI), *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 231–239.
- [112] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J. P. Besse, Removal of Chromate ions from water by anionic clays, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biolog.* 96 (1999) 455–463.
- [113] E. Álvarez-Ayuso, H. W. Nugteren, Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg–Al–CO₃–hydrotalcite, *Water Res.* 39 (2005) 2535–2542.
- [114] Y.-M. Tzou, S.-L. Wang, L.-C. Hsu, R.-R. Chang, L. Chenfang, Deintercalation of Li/Al LDH and its application to recover adsorbed chromate from used adsorbent, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 107–114.
- [115] S. V. Prasanna, R. A. Padmanabha Rao, P. V. Kamath, Layered double hydroxides as potential chromate scavengers, *J. Colloid Interf. Sci.* 304 (2006) 292–299.
- [116] Y. C. Sharma, Cr(VI) removal from industrial effluents by adsorption on an indigenous low cost material, *Colloid Surface A* 215 (2003) 155–162.

- [117] M. B. Fritzen, A. J. Souza, T. A. G. Silva, L. Souza, R. A. Nome, H. D. Fiedler, F. Nome, Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface-water interface, *J. Colloid Interf. Sci.* 296 (2006) 465–471.
- [118] J. H. Potgieter, S. S. Potgieter Vermaak, P.D. Kalibantonaga, Heavy metals removal from solution by palygorskite clay, *Miner. Eng.* 19 (2006) 463–470.
- [119] C. H. Weng, Y. C. Sharma, S. H. Chua, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 65–75.
- [120] B. S. Krishna, D. S. R. Murty, B. S. Prakash Jai, Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate, *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 65–71.
- [121] O. Maryuk, S. Pikus, E. Olszewska, M. Majdan, H. Skrzypek, E. Zięba, Benzyltrimethyloctadecylammonium bentonite in chromates adsorption, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2015–2017.
- [122] Y. Bayrak, Y. Yesiloglu, U. Gecgel, Adsorption behavior of Cr(VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite, *Micropor. Mesopor. Mat.* 91 (2006) 107–110.
- [123] B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, G. S. R. Krishnamurti, D. Rajarathnam, R. Naidu, Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad 2HT-75 organoclays, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 87–97.
- [124] A. A. Atia, Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Appl. Clay Sci.* 41 (2008) 73–84.
- [125] P. Yuan, M. Fan, D. Yanga, H. He, D. Liua, A. Yuan, J. X. Zhu, T. H. Chen, Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 821–829.
- [126] N. Rajesh, B. G. Mishra, P. K. Pareek, Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed adsorbent (acid activated montmorillonite–silica gel) column, *Spectrochim. Acta A* 69 (2008) 612–618.
- [127] A. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti, Chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 104–109.

- [128] Y. Huang, X. Ma, G. Liang, Y. Yan, S. Wang, Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite, *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 187–193.
- [129] H. Hong, W.-T. Jiang, X. Zhang, L. Tie, Z. Li, Adsorption of Cr(VI) on STAC-modified rectorite, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 292–299.
- [130] J. Li, X. Miao, Y. Hao, J. Zhao, X. Sun, L. Wang, Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr(VI), *J. Colloid Interf. Sci.* 318 (2008) 309–314.
- [131] K. Barquist, S. C. Larsen, Chromate adsorption on amine-functionalized nanocrystalline silicalite-1, *Micropor. Mesopor. Mat.* 116 (2008) 365–369.
- [132] J. Qiu, Z. Wang, H. Li, L. Xua, J. Penga, M. Zhaia, C. Yang, J. Li, G. Wei, Adsorption of Cr(VI) using silica-based adsorbent prepared by radiation-induced grafting, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 270–276.
- [133] J. L. Valentín, M. A. López-Manchado, A. Rodríguez, P. Posadas, L. Ibarra, Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 245–255.
- [134] E. Sabaha, M. S. Çelik, Sepiolite: An Effective Bleaching Adsorbent for the Physical Refining of Degummed Rapeseed Oil, *JAOCS*, Vol. 82, no. 12 (2005) 911–916.
- [135] G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite, *Micropor. Mesopor. Mat.* 107 (2008) 161–168.
- [136] J. Lemić, M. Tomašević-Čanović, M. Đuričić, T. Stanić, Surface modification of sepiolite with quaternary amines, *J. Colloid Interf. Sci.* 292 (2005) 11–19.
- [137] S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, Dj. Janačković, R. Petrović, Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 47–57.
- [138] A. Tabak, E. Eren, B. Afsin, B. Caglar, Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1087–1094.

- [139] M. Uğurlu, Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite, *Micropor. Mesopor. Mat.* 119 (2009) 276–283.
- [140] E. Demirbas, M. Z. Nas, Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite, *Desalination* 243 (2009) 8–21.
- [141] M. Alkan, Özkan Demirbaş, M. Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Micropor. Mesopor. Mat.* 101 (2007) 388–396.
- [142] M. Alkan, S. Çelikçapa, Ö. Demirbaş, M. Doğan, Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes Pigments* 65 (2005) 251–259.
- [143] E. Sabah, M. S. Çelik, Interaction of pyridine derivatives with sepiolite, *J. Colloid Interf. Sci.* 251 (2002) 33–38.
- [144] S. Akyüz, T. Akyüz, A. E. Yakar, FT-IR spectroscopic investigation of adsorption of 3 - aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia, *J. Mol. Struct.* 565-566 (2001) 487–491.
- [145] E. Sabah, M. S. Çelik, Adsorption mechanism of quaternary amines by sepiolite, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 3081–3097.
- [146] E. Sabah, B. Turan, M. S. Çelik, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid and heat activated sepiolites, *Water Res.* 36 (2002) 3957–3964.
- [147] O. Özdemir, M. Çınar, E. Sabah, F. Arslan, M. S. Çelik, Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 625–632.
- [148] M. J. Sánchez-Martín, M. C. Dorado, C. del Hoyo, M. S. Rodríguez-Cruz, Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 115–123.
- [149] N. Öztürk, T. E. Köse, A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon, *Desalination* 223 (2008) 174–179.
- [150] S. Balcı, Y. Dinçel, Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method, *Chem. Eng. Process.* 41 (2002) 79–85.
- [151] S. Balci, Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms, *Water Res.* 38 (2004) 1129–1138.

- [152] M. Molina-Sabio, F. Caturla, F. Rodriguez-Reinoso, G.V. Kharitonova, Porous structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N₂, CO₂, NH₃, and H₂O, *Micropor. Mesopor. Mat.* 47 (2001) 389–396.
- [153] E. González-Pradas, M. Socías-Viciano, M. D. Ureña-Amate, A. Cantos-Molina, M. Villafranca-Sánchez, Adsorption of chloridazon from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites, *Water Res.* 39 (2005) 1849–1857.
- [154] M. F. Brigatti, C. Lugli, L. Poppi, Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 45–57.
- [155] M. Kara, H. Yüzer, E. Sabah, M. S. Çelik, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Res.* 37 (2003) 224–232.
- [156] E. Sabah, M. Çinar, M.S. Çelik, Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite, *Food Chem.* 100 (2007) 1661–1668.
- [157] V. Gruver, A. Sun, J. J. Fripiat, Catalytic properties of aluminated sepiolite in ethanol conversion, *Catal. Lett.* 34 (1995) 359–364.
- [158] F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, R. A. Quiros, A. A. Romero, Gas-phase oxydehydrogenation of ethylbenzene with nitrobenzene by hydrogen transfer catalyzed reaction to produce styrene and aniline, *Catal. Lett.* 60 (1999) 229–235.
- [159] J.-B. d'Espinose de la Caillerie, V. Gruver, J. J. Fripiat, Modification of the Surface Properties of Natural Phyllosilicate Sepiolite by Secondary Isomorphic Substitution, *J. Catal.* 151 (1995) 420–430.
- [160] M. A. de la Fuente, M. Juárez, D. de Rafael, M. Villamiel, A. Olano, Isomerization of lactose catalyzed by alkaline-substituted sepiolites, *Food Chem.* 66 (1999) 301–306.
- [161] C. He, E. Makovicky, B. Osbäck, Thermal treatment and pozzolanic activity of sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 10 (1996) 337–349.
- [162] J. C. González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Sepiolite-based adsorbents as humidity controller, *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 111–118.

- [163] L. Bokobza, E. Leroy, V. Lalanne, Effect of filling mixtures of sepiolite and a surface modified fumed silica on the mechanical and swelling behavior of a styrene–butadiene rubber, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 996–1001.
- [164] M. Çınar, M. F. Can, E. Sabah, C. Karagüzel, M. S. Çelik, Rheological properties of sepiolite ground in acid and alkaline media, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 422–426.
- [165] E. Franchini, J. Galy, J.-F. Gérard, Sepiolite-based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology, and morphology, *J. Colloid Interf. Sci.* 329 (2009) 38–47.
- [166] W. Fei, L. Jin-Sheng, T. Qing-Guo, M. Jun-Ping, W. Zi-Zhao, L. Guo-Sheng, Microstructure of sepiolite and its adsorbing properties to dodecanol, *T. Nonferr. Metal. SOC.* 16 (2006) 406–410.
- [167] Se. M. Jung, P. Grange, Characterization of the surface hydroxyl properties of sepiolite and $\text{Ti}(\text{OH})_4$ and investigation of new properties generated over physical mixture of $\text{Ti}(\text{OH})_4$ –sepiolite, *Appl. Surf. Sci.* 221 (2004) 167–177.
- [168] A. Esteban-Cubillo, R. Pina-Zapardiel, J. S. Moya, M. F. Barba, C. Pecharromás, The role of magnesium on the stability of crystalline sepiolite structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1763–1768.
- [169] R. Salvador, B. Casal, M. Yates, M. A. Martín-Luengo, E. Ruiz-Hitzky, Microwave decomposition of a chlorinated pesticide (Lindane) supported on modified sepiolites, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 103–113.
- [170] E. Eren, B. Afsin, Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces, *Dyes Pigments* 73 (2007) 162–167.
- [171] N. Tekin, A. Dinçer, Ö. Demirbaş, M. Alkan, Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite, *J. Hazard. Mater.* B134 (2006) 211–219.
- [172] A. Özcan, A. S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *J. Hazard. Mater.* B125 (2005) 252–259.
- [173] O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M. S. Çelik, Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals, *Dyes Pigments* 62 (2004) 49–60.

- [174] M. Doğan, Y. Turhan, M. Alkan, H. Namli, P. Turan, Ö. Demirbaş, Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption, *Desalination* 230 (2008) 248–268.
- [175] M. Alkan, G. Tekin, H. Namli, FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes, *Micropor. Mesopor. Mat.* 84 (2005) 75–83.
- [176] Gelest, Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, www.gelest.com, septembar 2011.
- [177] Ö. Demirbaş, M. Alkan, M. Doğan, Y. Turhan, H. Namli, P. Turan, Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 650–656.
- [178] H. Sayılkan, S. Erdemoğlu, Ş. Şener, F. Sayılkan, M. Akarsu, and M. Erdemoğlu, Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.* 275 (2004) 530–538.
- [179] M. Simović, Proučavanje sorpcije nitrata iz vodenih rastvora na sepiolitu, Diplomski rad, TMF Univerzitet u Beogradu 2007.
- [180] B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, Synthesis of functionalized porous silica via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 50 (2001) 77–90.
- [181] R. Celis, M. C. Hermosín, J. Cornejo, Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4593–4599.
- [182] V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Potkonjak, Đ. Janačković, R. Petrović, Chromium(VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 198-206.
- [183] Marjanović V., Lazarević S., Janković-Častvan I., Jokić B., Bjelajac A., Janačković Đ., Petrović R., Functionalization of thermo-acid activated sepiolite by amine-silane and mercapto-silane for chromium(VI) adsorption from aqueous solutions, *Hemjska industrija* (2012) DOI:10.2298/HEMIND121026117M
- [184] V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Jokić, Đ. Janačković, R. Petrović, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions onto amine-functionalized natural and acid-activated sepiolites, *Appl. Clay Sci.* (2013) (prihvaćen za štampu)

- [185] R.L. Frost, E. Mendelovici, Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study, *J. Colloid Interf. Sci.* 294 (2006) 47–52.
- [186] S. K. Milonjić, A. Lj. Ruvarac, M. V. Šušić, The Heat Immersion of Natural Magnetite in Aqueous Solution, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 261-266.
- [187] 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, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 677–684.
- [188] H. Yoshitake, E. Koiso, H. Horie, H. Yoshimura, Polyamine-functionalized mesoporous silicas: Preparation, structural analysis and oxyanion adsorption, *Micropor. Mesopor. Mat.* 85 (2005) 183–194.
- [189] H. Yang, R. Xu, X. Xue, F. Li, G. Li, Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 690–698.
- [190] X. Xu, B-Y. Gao, Q-Y. Yue, Q-Q. Zhong, Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 1–9.
- [191] P. Yin, Q. Xu, R. Qu, G. Zhao, Removal of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption onto a novel silica gel matrix composite adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 228–232.
- [192] M. Manzano, V. Aina, C. O. Areán, F. Balas, V. Cauda, M. Colilla, M. R. Delgado, M. Vallet-Regí, Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 30–37.
- [193] V. Zeleňák, M. Badaničová, D. Halamová, J. Čejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 336–342.
- [194] C. del Hoyo, C. Dorado, M. S. Rodríguez-Cruz, M. J. Sánchez-Martín, Physico-chemical study of selected surfactant–clay mineral systems, *J. Therm. Anal. Calorim.* 94 (2008) 227–234.

- [195] M. Erdemoğlua, S. Erdemoğlub, F. Sayılıkanc, M. Akarsud, Ş. Şenerb, H. Sayılkan, Organo-functional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 41–52.
- [196] L. Niu, S. Deng, G. Yu, J. Huang, Efficient removal of Cu(II), Pb(II), Cr(VI) and As(V) from aqueous solution using an aminated resin prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 751–757.
- [197] L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, Functionalized silica for heavy metal ions adsorption, *Colloid. Surface A* 221 (2003) 221–230.
- [198] G. Demirel, M. O. Çğlayan, B. Garipcan, E. Pişkin, A novel DNA biosensor based on ellipsometry, *Surf. Sci.* 602 (2008) 952–959.
- [199] D. D. Archibald, S. B. Qadri, B. P. Gaber, Modified Calcite Deposition Due to Ultrathin Organic Films on Silicon Substrates, *Langmuir*, 12 (1996) 538-546.
- [200] A. Rezania, R. Johnson, A. R. Lefkow, K. E. Healy, Bioactivation of Metal Oxide Surfaces. 1. Surface Characterization and Cell Response, *Langmuir*, 15 (1999) 6931-6939.
- [201] A. Benhamou, M. Baudu, Z. Derriche, J. P. Basly, Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1001–1008.
- [202] Z. Yong-Gang, S. Hao-Yu, P. Sheng-Dong, H. Mei-Qin, Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe₃O₄ magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 295–302.
- [203] K. W. Chan, Y. Wu, Z.-F. Liu, Solvation Effects on the Intracluster Elimination Channels in M⁺(L)_n, where M⁺ = Mg⁺ and Ca⁺, L = CH₃OH, and NH₃, and n = 2-6, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8542–8550.
- [204] S. Arsenijević, *Organska hemija*, Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- [205] S. Letaief, S. Grant, C. Detellier, Phenol acetylation under mild conditions catalyzed by gold nanoparticles supported on functional pre-acidified sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 236–243.
- [206] G. Moussavi, B. Barikbin, Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 893–900.

- [207] G. Blázquez, F. Hernáinz, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Tenorio, The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 473–479.
- [208] D. Park, Y. S. Yun, J. M. Park, Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics, *Process Biochem.* 40 (2005) 2559–2565.
- [209] A. Passerini, G. Toscan, Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell giuseppe cimino, *Water Res.* 34 (2000) 2955–2962.
- [210] E. I. El-Shafey, Behaviour of reduction–sorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a modified sorbent from rice husk, *Water, Air, Soil Pollut.* 163 (2005) 81–102.
- [211] T. Bai, X. Cheng, Preparation and characterization of 3-mercaptopropyl trimethoxysilane self-assembled monolayers, *J. Univ. Sci. Technol. B.* 15 (2008) 192.
- [212] C. Quintela, Z. Rocha, B. Silva, B. Fonseca, H. Figueiredo, T. Tavares, Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II), *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 110–115.
- [213] G. Z. Kyzas, M. Kostoglou, N. K. Lazaridis, Copper and chromium(VI) removal by chitosan derivatives–Equilibrium and kinetic studies, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 440–448.
- [214] C. Gella, È. Ferrer, R. Alibés, F. Busqué, P. de March, M. Figueredo, J. Font, A Metal-Free General Procedure for Oxidation of Secondary Amines to Nitrones, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 6365–6367.
- [215] W. W. Zajac, Jr., T. R. Walters, M. G. Darcy, Oxidation of Amines with 2-Sulfonyloxaziridines (Davis' Reagents), *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5856–5860.
- [216] J. D. Fields, P. J. Kropp, Surface-Mediated Reactions. 9. Selective Oxidation of Primary and Secondary Amines to Hydroxylamines, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 5937–5941.
- [217] Y. C. Sharma, Effect of temperature on interfacial adsorption of Cr(VI) on wollastonite, *J. Colloid Interf. Sci.* 233 (2001) 265–270.
- [218] S. Mor, K. Ravindra, N. R. Bishnoi, Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 954–957.

Biografija autora

Vesna M. Marjanović je rođena 23. 07. 1964. godine u Užicu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu upisala je 1983. godine i diplomirala 1988. godine sa prosečnom ocenom 8,40 i ocenom 10 na diplomskom radu, sa temom „Dijagram entalpija-sastav za sistem $H_2O-SO_2-NH_3$ “ pod mentorstvom prof. dr Rozalije Ninković.

Na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na smeru Neorganska hemijska tehnologija upisala je posle diplomiranja studije i uspešno položila sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 10,00. Magistarsku tezu sa nazivom „Osmotski koeficijenti u sistemu $Na_2SO_4-ZnSO_4-H_2O$ ” uspešno je odbranila 2003. godine pod mentorstvom prof. dr Rozalije Ninković i stekla VII2 stepen stručne spreme i akademski naziv magistra tehničkih nauka.

Od 1993. do 2003. godine radila je na Visokoj poslovno-tehničkoj školi u Užicu kao stručni saradnik, a od 2003. godine radi na Visokoj poslovno-tehničkoj školi u svojstvu predavača. Kao stručni saradnik birana je za nastavne predmete Termodinamika sa termotehnikom i Hemija, a kao predavač strukovnih studija birana je za predmete Hemija, Termodinamika, Tretmani otpadnih voda i Priprema vode za piće i industriju.

Do sada je objavila tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23), dvadeset sedam radova saopštenih na skupovima međunarodnog značaja štampanih u celini (M33), jedan rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu (M34), jedan rad po pozivu saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u celini (M61), dvadeset radova saopštenih na skupovima nacionalnog značaja štampanih u celini (M63) i tri rada saopštena na skupu nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марјановић Весна

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ПРОУЧАВАЊЕ СОРПЦИЈЕ ХРОМА(VI) ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА НА ФУНКЦИОНАЛИЗОВАНИМ СЕПИОЛИТИМА

- 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, 08. 02. 2013.

Весна Марјановић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марјановић Весна

Број уписа _____

Студијски програм _____

Наслов рада ПРОУЧАВАЊЕ СОРПЦИЈЕ ХРОМА(VI) ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА
НА ФУНКЦИОНАЛИЗОВАНИМ СЕПИОЛИТИМА

Ментор Др Рада Петровић, ред. проф. Технолошко-металуршког факултета,
Универзитета у Београду

Потписани Марјановић Весна

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, 08. 02. 2013.

Весна Марјановић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

ПРОУЧАВАЊЕ СОРПЦИЈЕ ХРОМА(VI) ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА НА ФУНКЦИОНАЛИЗОВАНИМ СЕПИОЛИТИМА

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, 08. 02. 2013.

Весна Марјановић