

UNIVERZITET U BEOGRADU
Tehnološko-metalurški fakultet

SANJA O. JEVIĆ

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
MATERIJALA NASTALIH MODIFIKACIJOM
PRIRODNOG ZEOLITA (KLINOPTILOLITA)
I MIKROPOROZNIH FOSFATA SA
STRUKTUROM ZEOLITA**

Doktorska disertacija

Beograd 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
Faculty of Technology and Metallurgy

SANJA O. JEVIĆ

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
MATERIALS OBTAINED BY
MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITE
(CLINOPTILOLITE) AND PHOSPHATE-
BASED MICROPOROUS MATERIALS WITH
ZEOLITIC STRUCTURE**

Doctoral Dissertation

Belgrade 2015.

Mentor:

Dr Nevenka Rajić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Đorđe Janačković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jasna Đonlagić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Nataša Zabukovec Logar, vanredni profesor
Univerzitet u Novoj Gorici i viši naučni saradnik
Hemijskog instituta u Ljubljani

Datum odbrane doktorske disertacije:

Želim da se zahvalim prof. dr Nevenki Rajić za nesebičnu podršku koju mi je pružala tokom svih ovih godina mentorstva, za stručne savete, za razumevanje, za strpljenje.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Đorđu Stojakoviću, za sve korisne savete i sugestije, za reči podrške.

Velikim delom, ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za neorgansku hemiju i tehnologiju, Hemijskog instituta u Ljubljani, zbog čega najiskreniju zahvalnost dugujem prof. dr Nataši Zabukovec Logar.

Pored toga, neizmerno veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Venčeslavu Kaučiču, dr Matjažu Mazaju i dr Gregoru Malom.

Želim da se zahvalim prof. dr Đorđu Janačkoviću na poverenju, na podršci, ali i na kreativnim sugestijama tokom pisanja doktorske disertacije.

Prof. dr Jasni Đonlagić iskreno se zahvaljujem na pomoći i korisnim savetima pri pisanju ovog rada.

Konačno, zahvaljujem se svojim kolegicama i kolegama sa Katedre na stalnoj motivaciji i podršci.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA MATERIJALA NASTALIH MODIFIKACIJOM PRIRODNOG ZEOLITA (KLINOPTILOLITA) I MIKROPOROZNIH FOSFATA SA STRUKTUROM ZEOLITA

IZVOD

U prvom delu disertacije ispitana je mogućnost modifikacije zeolitskog tufa iz rudnika Zlatokop (okolina Vranjske Banje) u cilju dobijanja novih adsorbentata, dok je u drugom delu opisana mogućnost sintetisanja novih mikroporoznih jedinjenja sa strukturnim svojstvima zeolita, na bazi fosfata.

Zeolitski tuf modifikovan benzalkonijum-hloridom (BC) ispitana je kao adsorbent salicilata (SA). SA-obogaćeni zeolit je dalje ispitana kao model sistem za kontrolisano otpuštanje farmakološki aktivne supstance i kao dezinficijens u odnosu na bakterije: Gram-negativnu *Escherichia coli* i Gram-pozitivnu *Staphylococcus aureus*. Utvrđeno je da oko 80% salicilata pređe u rastvor sa adsorbentata tokom 5 sati. Kinetika desorpcije prati Korsmajer-Pepasov kinetički model koji najčešće opisuje kinetiku otpuštanja farmakološki aktivnih supstanci sa različitih podloga.

Zeolitski tuf modifikovan hidratisanim gvožđe(III)-oksidom ispitana je kao adsorbent selenit- i selenat-jona. Ovaj adsorbent vezuje ispitivane anjone tako što na površini adsorbentata dolazi do obrazovanja oksokompleksa i Se-O-Fe i Se-O-Si veza. Ovaj adsorbent ispitana je i kao supstrat u uzgoju medicinski značajne gljive *Pleurotus ostreatus* (bukovače). Gljive uzgajane na ovom supstratu usvajaju selen sa površine adsorbentata i prevode ga u selenoproteine.

U drugom delu teze ispitana je strukturna uloga 3-metilaminopropilamina (MPA) u sintezi poroznih neorganskih polimera na bazi fosfata. Praćen je uticaj temperature i vremena, molskog odnosa reaktanata i prisustva fluorid-jona na kristalizaciju alumofosfata, metal-supstituisanih alumofosfata i cinkfosfata. Dobijeni su različiti kristalni proizvodi od kojih su neki izostrukturalni sa već poznatim alumo- i galofosfatima, a neki su novi kristalni proizvodi.

KLJUČNE REČI: zeolitski tuf, aspirin, antibakterijska aktivnost, selenit, selenat, pečurke, kinetika otpuštanja, alumofosfat, cinkfosfat, 3-metilaminopropilamin.

NAUČNA OBLAST: Hemija i hemijska tehnologija

UŽA NAUČNA OBLAST: Neorganska hemija

UDK broj:

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MATERIALS OBTAINED BY MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITE (CLINOPTILOLITE) AND PHOSPHATE-BASED MICROPOROUS MATERIALS WITH ZEOLITIC STRUCTURE

ABSTRACT

In the first part of the dissertation, the possibility of modifying the zeolitic tuff from the mine Zlatokop (near Vranjska Banja) was investigated in order to obtain new adsorbents. The second part presents the possibility of synthesizing of new phosphate-based microporous materials with structural properties of zeolites.

The zeolitic tuff modified with benzalkonium chloride (BC) was tested as an adsorbent for the salicylate-anions (SA). SA-enriched zeolite was further studied as a model system for the controlled release of the pharmacologically active substance as well as a disinfectant toward the pathogenic bacteria: Gram-negative *Escherichia coli* and Gram-positive *Staphylococcus aureus*. It was found that about 80% of the adsorbed salicylate is delivered into solution during 5 hours. The release profile of SA from BC-modified zeolite into solution is in a good agreement with the Korsmeyer-Peppas kinetic model, which is usually used for description of the release kinetics of the pharmacologically active substances from different substrates.

The zeolitic tuff modified with hydrated iron(III) oxide was investigated as an adsorbent for selenite and selenate ions. The adsorbent binds the anions through formation of Se-O-Fe and Se-O-Si bonds and oxo-complexes. The spent adsorbent was tested as a supplement for the cultivation of mushroom *Pleurotus ostreatus*. The mushrooms grown on the substrate show possibility to adopt selenium from the surface and transfer it into selenoproteins.

Structural role of 3-methylaminopropylamine (MPA) in the synthesis of the porous inorganic phosphate-based polymers was tested in the second part of thesis. The influence of temperature and time, the mole ratio of reactants and the presence of fluoride ions on the crystallization of aluminophosphates, metal-substituted aluminophosphates and zincophosphates was investigated. Some of

the obtained crystalline products are isostructural with the known aluminophosphates, while others are new crystalline products.

Keywords: zeolitic tuff, aspirine, antibacterial activity, selenite, selenate, release kinetics, aluminophosphate, zincophosphate, 3-methylaminopropylamine

Scientific field: Chemistry and chemical technology

Field of Academic Expertise: Inorganic chemistry

UDK Number:

SADRŽAJ

UVOD

Opšta svojstva neorganskih poroznih materijala	1
--	---

TEORIJSKI DEO

Poglavlje I: Prirodni zeoliti, svojstva i primena

1.1 Građa zeolita	5
1.1.1 Strukturni kod SOD (sodalit)	8
1.1.2 Strukturni kod LTA (zeolit A)	8
1.1.3 Strukturni kod FAU (fožasit)	9
1.1.4 Strukturni kod MFI (zeolit ZSM-5)	10
1.1.5 Strukturni kod HEU (hojlandit)	11
1.2 Svojstva zeolita	13
1.2.1 Jono-izmenjivačko svojstvo	13
1.2.1.1 Jonska izmena kod klinoptilolita	15
1.2.1.2 Regeneracija klinoptilolita nakon izmene jonima teških metala	18
1.2.1.3 Ispitivanje kinetike jonske izmene	18
1.2.1.4 Ispitivanje kinetike desorpcije aktivnih supstanci sa površine zeolita	21
1.2.1.5 Određivanje termodinamičkih parametara	22
1.2.2 Kiselo-bazna svojstva zeolita	25
1.2.3 Poroznost	30
1.2.4 Adsorpcija	32
1.3 Primena zeolita	34
1.4 Nanokristalni zeolit	37

Poglavlje II: Neorganski polimeri sa strukturnim svojstvima zeolita

2.1 Strukturna svojstva poroznih fosfata	39
2.2 Metal-modifikovani porozni fosfati (MAPO)	42
2.2.1 Porozna metal-organska jedinjenja (MOF)	46
2.3 Sinteza poroznih fosfata	47
2.3.1 Kristalizacija u hidrotermalnim uslovima	47

2.3.1.1 Strukturni usmerivači (templati)	49
2.3.2 Kristalizacija u hidrotermalnim uslovima u prisustvu fluorida	51
2.3.3 Kristalizacija u mikrotalasnom reaktoru	52
2.3.4 Jonotermalna kristalizacija	53
2.4 Primena poroznih fosfata	53

Poglavlje III: EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Polazni materijal i reagensi	57
3.2 Modifikacija zeolitskog tufa	58
3.2.1 Modifikacija Na-CLI rastvorom benzalkonijum-hlorida	58
3.2.2 Modifikacija Na-CLI rastvorom gvožđe(III)-sulfata	59
3.3 Adsorpcija i desorpcija salicilat-jona	59
3.4 Ispitivanje antibakterijske aktivnosti SA-obogaćenog zeolitskog tufa	60
3.5 Adsorpcija selenit- i selenat-jona	61
3.5.1 Ispitivanje uticaja pH-vrednosti na adsorpciju selenit- i selenat-jona	62
3.5.2 Ispitivanje kinetike adsorpcije selenit- i selenat-jona	62
3.5.3 Desorpcija selena sa Se-obogaćenog zeolita	63
3.6 Primena Se-obogaćenog zeolita u postupku gajenja medicinski značajnih gljiva	63
3.7 Hidrotermalna sinteza mikroporoznih fosfata	65
3.8 Metode karakterizacije	74
3.8.1 Rendgenska difrakcija praha (XRPD)	75
3.8.2 Termogravimetrijska analiza (TG-DTG) i masena spektrometrija (MS)	75
3.8.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	75
3.8.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	76
3.8.5 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	76
3.8.6 Nuklearna magnetna rezonanca (NMR)	76
3.8.7 Proširena rendgenska spektroskopija za detalje strukture (EXAFS i XANES)	76
3.8.8 Određivanje specifične površine uzoraka (BET)	77
3.8.9 Elementna analiza organskih supstanci (C,H,N)	77

3.8.10 Metoda tečne hromatografije visoke performanse sa ultraljubičastim detektorom (HPLC-UV)	77
3.8.11 Atomska adsorpciona spektroskopija (AAS)	78
REZULTATI I DISKUSIJA	
Poglavlje IV: Materijali na bazi prirodnog zeolita	
4.1 Minerološka analiza zeolitskog tufa	80
4.2 Karakterizacija BC-CLI uzoraka	83
4.3 Adsorpcija i desorpcija salicilat-jona	88
4.3.1 Antibakterijska aktivnost SA-obogaćenog zeolita	90
4.4 Strukturna analiza gvožđe(III)-modifikovanog zeolita	94
4.5 Adsorpcija i desorpcija selenit i selenat-jona	99
4.5.1 Strukturna analiza Se-obogaćenog zeolita	99
4.5.2 Zavisnost adsorpcije Se od vrednosti pH	105
4.5.3 Kinetika adsorpcije i desorpcije selena	106
4.5.4 Primena Se-obogaćenog klinoptilolita	110
Poglavlje V: Neorganski polimeri sa strukturnim svojstvima zeolita	
5.1 Strukturna analiza AlPO-jedinjenja	113
5.1.1 Strukturna analiza alumofosfata dobijenih u prisustvu fluorid-jona	119
5.2 Strukturna analiza metal-supstituisanih alumofosfata	127
5.2.1 Kristalizacija u prisustvu fluorid-jona	132
5.3 Strukturna analiza poroznih metalofosfata	135
Poglavlje VI: ZAKLJUČAK	143
LITERATURA	147

SPISAK SLIKA:

Slika 1.1 Šematski prikaz vezivanja osnovnih gradivnih jedinica u strukturi zeolita.	5
Slika 1.2 Sekundarne gradivne jedinice (SBU) (tačka predstavlja T-atom (T = Si, Al); atomi kiseonika leže na pravoj koja povezuje dva T-atoma i nisu prikazani zbog preglednosti slike). Broj u zagradi predstavlja učestalost pojavljivanja SBU u % [1].	6
Slika 1.3 Šematski prikaz strukture: a) sodalitnog kaveza; b) sodalita.	8
Slika 1.4 Šematski prikaz strukture zeolita A.	9
Slika 1.5 Šematski prikaz strukture fožasita.	10
Slika 1.6 a) Otvori kanala u strukturi ZSM-5 u pravcu [100] ravni; b) prostorni raspored kanala.	11
Slika 1.7 SBU tipa 4-4-1 u strukturi HEU. Atomi Si i Al su označeni oznakama T1 do T5 [20].	11
Slika 1.8 Šematski prikaz strukture zeolita sa HEU kodom [21].	12
Slika 1.9 Položaji izmenjivih katjona u strukturi FAU-zeolita (zeolita X i Y) [27].	14
Slika 1.10 Položaji katjona u rešetki klinoptilolita u pravcu <i>c</i> -ose [20].	16
Slika 1.11 Adsorpcione izoterme za reakciju jonske izmene Na ⁺ -jona iz Na-klinoptilolita: NH ₄ ⁺ -jonima (a) i Cu ²⁺ -jonima (b) iz odgovarajućih rastvora koncentracije 0,1 mol dm ⁻³ na 25 °C [50].	23
Slika 1.12 Kiseli centri u rešetki zeolita.	26
Slika 1.13 Šematski prikaz klinoptilolitne rešetke u pravcu <i>c</i> -ose pre dealuminacije (a) i posle dealuminacije (b) – strelica pokazuje AlO ₄ -tetraedar koji je zajednički za 8- i 10-člani prsten u kome je došlo do raskidanja Al-O veze i na čijem mestu nastaje vakancija [58].	27
1.14 IR-spektar H-Y zeolita pre (puna linija) i posle (isprekidana linija) adsorpcije piridina [57].	28
Slika 1.15 Šematski prikaz desorpcije NH ₃ sa NH ₄ ⁺ /ZEO ⁻ kompleksa [63].	29
Slika 1.16 Šematski prikaz modifikacije veličina pora u strukturi zeolita [66].	31

Slika 1.17 Šematski prikaz površine zeolita na kojoj je surfaktant u obliku: a) monosloja; b) micela; c) dvosloja.	33
Slika 2.1 Povezivanje AlO_4 - i PO_4 - jedinica u alumofosfatnoj rešetki.	39
Slika 2.2 Nekoliko najvažnijih AlPO-n molekulskih sita sa različitim veličinama pora.	40
Slika 2.3 Šematski prikaz mogućih mehanizama izomorfne supstitucije atoma Al i P u kristalnoj rešetki alumofosfata [123].	41
Slika 2.4 Šematski prikaz redoks reakcija u CoAPO-5 molekulskom situ [127].	43
Slika 2.5 Koordinaciona sfera Cr(III)-jona pre i nakon kalcinacije CrAPO-5 [129].	43
Slika 2.6 Struktura ND-1 [139].	44
Slika 2.7 a) 10-člani prsten u strukturi ULM-3 galofosfata unutar kojeg se nalazi 1,5-diaminopentan [141] i b) 20-člani prsten u strukturi kloverita [143].	46
Slika 2.8 Šematski prikaz gradivnih jedinica u strukturi: a) AlPO; b) MOF [147].	47
Slika 2.9 Šematski prikaz obrazovanja mikroporozne rešetke [154].	48
Slika 2.10 Jedno-, dvo- i trodimenzionalni alumofosfati (Al-plava, P-crvena, O- bela) [155].	49
Slika 2.11 AlPO-34 sa Ni(II)-kompleksom kao templatom [164].	50
Slika 2.12 Transformacija VPI-5 u AlPO-8 [168].	51
Slika 2.13 Šematski prikaz Al-F-Al veza unutar 4-članog prstena [171].	52
Slika 3.1. Strukturne formule korišćenih organskih reaktiva.	57
Slika 3.2 Strukturna formula MPA.	65
Slika 4.1 Difraktogram praha zeolitskog tufa.	80
Slika 4.2 TG-DTG-krive zeolitskog tufa.	81
Slika 4.3 SEM-fotografija zrna zeolitnog tufa pripremljenog za EDS-analizu: tamnije sive površine predstavljaju klinoptilolit, a svetlije kvarc.	82
Slika 4.4 SEM-fotografija površine uzorka zeolitskog tufa pripremljenog za EDS- analizu.	82
Slika 4.5 Difraktogrami uzoraka pre (CLI) i posle modifikacije (BC ₅ -CLI).	84
Slika 4.6 FTIR-spektri uzoraka CLI i BC ₅ -CLI.	85
Slika 4.7 TG-krive BC-modifikovanih uzoraka.	86

Slika 4.8 DTG-krive uzoraka BC ₁ -CLI i BC ₅ -CLI.	87
Slika 4.9 Masa desorbovanog SA (u mas.%) sa površine BC ₅ -CLI.	89
Slika 4.10 <i>E.coli</i> na površini SA-BC ₅ -CLI pri različitim koncentracijama: u 100 cm ³ LB hranjivog medijuma 0,1 g (a) i 0,01 g (b).	93
Slika 4.11 Rezultati Rietveld-ove analize uzoraka Fe-CLI. Crna linija- eksperimentalno dobijene vrednosti intenziteta difrakcionih linija; crveni krstići- izračunati intenziteti difrakcionih linija; plava linija-razlika eksperimentalno i računski dobijenih difrakcionih intenziteta; crne vertikalne linije-položaji difrakcionih linija klinoptilolita; crvene vertikalne linije-položaji difrakcionih linija kvarca; zelene vertikalne linije-položaji difrakcionih linija albita.	95
Slika 4.12 Adsorpcione/desorpcione izoterme azota na -196 °C (kvadrat- adsorpcija; krug-desorpcija).	96
Slika 4.13 Raspodela veličine pora u uzorcima Na-CLI i Fe-CLI.	97
Slika 4.14 TG-krive uzoraka Na-CLI i Fe-CLI.	98
Slika 4.15 DTG-krive uzoraka Na-CLI i Fe-CLI.	98
Slika 4.16 Difraktogrami praha Fe-CLI sa selenit- i selenat-jonom.	99
Slika 4.17 TG-DTG-krive uzoraka Se _{IV} -CLI.	100
Slika 4.18 TG-DTG-krive uzoraka Se _{VI} -CLI.	100
Slika 4.19 XANES-spektri Se _{IV} -CLI i Se _{VI} -CLI, kao i referentnih uzoraka za određivanje selena (selenit-jona, selenat-jona i elementarnog selena).	101
Slika 4.20 EXAFS-spektri Se _{IV} -CLI i Se _{VI} -CLI.	102
Slika 4.21 a) TEM-slika uzorka Se _{IV} -CLI; b) elektronski difraktogram čestica na klinoptilolitu. Relativni intenziteti difrakcionih krugova odgovaraju FeO sa strukturuom vustita; c) detalj površine sa slike a.	103
Slika 4.22 Uvećana površina Se _{IV} -CLI sa sfernim nanočesticama Se-obogaćenog FeO.	104
Slika 4.23 TEM-slika uzorka Se _{VI} -CLI. Elektronski difraktogram čestica na klinoptilolitu.	104
Slika 4.24 Masa vezanog Se u zavisnosti od pH-vrednosti.	105
Slika 4.25 Masa selena vezana za zeolit u zavisnosti od vremena: a) iz rastvora Na ₂ SeO ₃ i b) iz rastvora Na ₂ SeO ₄	106

Slika 4.26 Eksperimentalni podaci kinetike adsorpcije selena iz rastvora: a) Na_2SeO_3 i b) Na_2SeO_4 opisani Lagergrenovim modelom pseudo-drugog reda.	107
Slika 4.27 Eksperimentalni podaci kinetike desorpcije selena sa površine: a) $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ i b) $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ opisani Lagergrenovim modelom pseudo-drugog reda.	109
Slika 4.28 <i>P. ostreatus</i> (bukovača) uzgajana na kontrolnoj podlozi (levo) i supstratu obogaćenom sa $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ (desno).	111
Slika 4.29 <i>P. ostreatus</i> (bukovača) uzgajana na supstratu obogaćenom sa $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ (levo) i kontrolnoj podlozi (desno).	111
Slika 4.30 Uzgajanje <i>P. ostreatus</i> na podlozi u koju je dodat Se-obogaćeni zeolit.	112
Slika 5.1 Difraktogrami praha alumofosfata B2 i A3-M.	114
Slika 5.2 FTIR-spektar alumofosfata B2 (AlPO-21).	115
Slika 5.3 SEM-fotografija uzorka alumofosfata B2.	116
Slika 5.4 Šematski prikaz alumofosfatne rešetke. U 8-članim prstenovima su smešteni molekuli MPA. Atomi vodonika nisu predstavljeni zbog bolje preglednosti.	116
Slika 5.5 TG-DTG-krive sa masenim spektrom alumofosfata B2.	117
Slika 5.6 Rezultati visokotemperaturne difrakcije praha uzorka B2.	119
Slika 5.7 Difraktogram praha uzorka fluoroalumofosfata B4-F.	120
Slika 5.8 SEM-fotografija B4-F.	121
Slika 5.9 FTIR-spektar B4-F.	121
Slika 5.10 Šematski prikaz strukture B4-F. U rešetki su prisutni 10-člani prstenovi unutar kojih se nalaze katjoni templata (Al poliedri-siva; PO_4 -tetraedri-linije; C atom-beli krugovi; N atom-crni krugovi).	123
Slika 5.11 ^{27}Al NMR-spektar uzorka B4-F. Eksperimentalno dobijen spektar (crna linija) u odnosu na model (crvena linija) dobijen kao suma pojedinačnih signala (plave linije).	124
Slika 5.12 ^{31}P NMR i ^{19}F NMR-spektri uzorka B4-F. Eksperimentalno dobijen spektar (crna linija) u odnosu na model (crvena linija) dobijen kao suma pojedinačnih signala (plave linije).	125
Slika 5.13 TG-DTG-krive B4-F.	125
Slika 5.14 Visokotemperaturni difraktogrami praha B4-F.	126

Slika 5.15 Difraktogrami praha Co-, Cr- i Mn-supstituisanih alumofosfata (CoB ₄ , CrB ₅ i MnA ₆).	127
Slika 5.16 SEM-fotografije: a) CoB ₄ i b) CrB ₅	129
Slika 5.17 TG-DTG-krive dobijenih proizvoda.	130
Slika 5.18 Difraktogrami praha CrB ₅ pre i posle kalcinacije na 350 °C.	131
Slika 5.19 XRPD-analiza dobijenih proizvoda.	132
Slika 5.20 SEM-fotografije: a) CoB ₅ -F, b) CrB ₄ -F i c) MnB ₄ -F.	133
Slika 5.21 TG-DTG-krive CoB ₅ -F i CrB ₄ -F.	134
Slika 5.22 Visokotemperaturni difraktogram praha CoB ₅ -F.	135
Slika 5.23 XRPD-analiza novog slojevitog cinkfosfata (ZnPO).	136
Slika 5.24 SEM-fotografija ZnPO-A ₂	137
Slika 5.25 FTIR-spektar ZnPO.	138
Slika 5.26 Šematski prikaz strukture cinkfosfata. ZnO ₄ -tetraedri su prikazani tamno sivo a fosfatne gradivne jedinice svetlo sivo. Između slojeva su katjoni MPAH ₂ ²⁺	139
Slika 5.27 Asimetrična ćelija u strukturi ZnPO.	139
Slika 5.28 TG-DTG-krive ZnPO.	140
Slika 5.29 Difraktogram praha uzorka ZnPO-A ₂ nakon kalcinacije na 350 °C. ...	141

SPISAK TABELA:

Tabela 1.1 Stepen jonske izmene (%) Na ⁺ -jona iz klinoptilolitne rešetke M ²⁺ -jonima iz rastvora (M ²⁺ =Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺). Odnos čvrste i tečne faze u svim eksperimentima je 1:100 [29-31].	17
Tabela 1.2 Literaturni pregled kinetičkih modela.	19
Tabela 1.3 Selektivnost zeolita ZSM-5 u odnosu na pojedine gasove iz različitih gasnih smeša [85].	34
Tabela 3.1 Molski odnos SKKI i BC; masa BCCl upotrebljena za pravljenje odgovarajućeg rastvora i dobijeni proizvodi.	58
Tabela 3.2 Sastav upotrebljenih LB-podloga. Navedene su mase potrebne za pripremu 1,0 dm ³ rastvora.	60
Tabela 3.3 Sastav reakcione smeše za dobijanje AlPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	68
Tabela 3.4 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije AlPO. Zagrevanje je izvršeno u mikrotalasnoj sušnici.	68
Tabela 3.5 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluoroalumofosfata (AlPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	68
Tabela 3.6 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije CoAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	69
Tabela 3.7 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije CoAPO. Zagrevanje je izvršeno u mikrotalasnoj sušnici.	69
Tabela 3.8 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluorokobaltalumosfosfata (CoAPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	69
Tabela 3.9 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije CrAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	70
Tabela 3.10 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluorohromalumofosfata (CrAPO-F). Zagrevanje je izvršeno sušnici.	70
Tabela 3.11 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije MnAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	71
Tabela 3.12 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluoromanganalumofosfata (MnAPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	71

Tabela 3.13 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije SAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	72
Tabela 3.14 Sastav reakcionih smeša i uslovi kristalizacije ZnPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	72
Tabela 3.15 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije ZnPO. Zagrevanje je izvršeno u mikrotalasnoj sušnici.	72
Tabela 3.16 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije CrPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	73
Tabela 3.17 Sastav reakcione smeša fluorohromfosfata (CrPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.	73
Tabela 4.1 Elementni sastav klinoptilolita u zeolitskom tufu pre i posle Na-modifikacije.	83
Tabela 4.2 Rezultati C,H,N-analize.	85
Tabela 4.3 Rezultati termičke analize modifikovanih uzoraka.	87
Tabela 4.4 Broj bakterija <i>E. coli</i> ili <i>S. aureus</i> i pH-vrednost na kraju eksperimenta u kontrolnim bocama i bocama sa rastvorima BC, ASA i BC+ASA u LB hranjivom medijumu tokom 24 h. Prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Početna vrednost CFU cm ⁻³ = 1,65 ± 0,35 x 10 ⁶ <i>E. coli</i> ; početna vrednost CFU cm ⁻³ = 1,75 ± 0,05 x 10 ⁶ <i>S. aureus</i>	90
Tabela 4.5 Broj bakterija <i>E. coli</i> ili <i>S. aureus</i> i pH vrednost na kraju eksperimenta u kontrolnim bocama i bocama sa različitim masama BC ₅ -CLI (0,01-1,0 g/100 cm ³) tokom 24 h. Prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Početna vrednost CFU cm ⁻³ = 1,67 ± 0,34 x 10 ⁷ <i>E. coli</i> ; početna vrednost CFU cm ⁻³ = 4,45 ± 0,45 x 10 ⁶ <i>S. aureus</i>	91
Tabela 4.6 Broj bakterija <i>E. coli</i> ili <i>S. aureus</i> i pH vrednost na kraju eksperimenta u kontrolnim bocama i bocama sa različitim masama (0,01-1,0 g/100 cm ³) SA-BC ₅ -CLI tokom 24 h. Prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Početna vrednost CFU cm ⁻³ = 1,67 ± 0,34 x 10 ⁷ <i>E. coli</i> ; početna vrednost CFU cm ⁻³ = 4,45 ± 0,45 x 10 ⁶ <i>S. aureus</i>	92
Tabela 4.7 Sadržaj elemenata (at.%) u uzorcima Na-CLI, Fe-CLI, Se _{IV} -CLI i Se _{VI} -CLI.	94
Tabela 4.8 Rezultati BET-analize.	96

Tabela 4.9 Vrednosti ravnotežnih masa adsorbovanog selena q_e , konstanti k_2 i korelacionih faktora R^2 za Lagergrenov model pseudo-drugog reda.	108
Tabela 4.10 Vrednosti ravnotežnih masa desorbovanog selena q_e , konstanti k_2 i korelacionih faktora R^2 za Lagergrenov model pseudo-drugog reda.	110
Tabela 5.1 Elementni sastav B2.	115
Tabela 5.2 Osnovni kristalografski podaci za B4-F i ULM-3. Podaci za B4-F dobijeni su Rietveld-ovom analizom uz primenu TOPAS V2.1 softverskog programa.	122
Tabela 5.3 Rezultati EDS analize (mas.%) metal-supstituisanih alumofosfata. ..	128
Tabela 5.4 Vrednosti moljskih odnosa Al/P i (Al+M)/P gde je M= Co, Cr, Mn.	128
Tabela 5.5 Elementni sastav ZnPO.	141

UVOD

OPŠTA SVOJSTVA NEORGANSKIH POROZNIH MATERIJALA

Neorganski porozni materijali nalaze široku primenu kako u industriji tako i u naučnim istraživanjima. Tradicionalne oblasti primene uključuju: 1) adsorpciju, u okviru koje se porozni materijali koriste za procese sušenja, prečišćavanja i separacije, 2) katalitičku, koja uključuje primenu u petrohemijskoj i hemijskoj industriji i 3) jonsku izmenu, u kojima se porozni materijali primenjuju u industriji deterdženata, za skladištenje radioaktivnog otpada i preradu otpadnih voda. U novije vreme, istražuje se primena neorganskih poroznih materijala u mikroelektronici i uređajima mikronskih dimenzija.

Da bi se neki materijal svrstao u porozan materijal, neophodno je da u njegovoj kristalnoj strukturi budu prisutne pore pravilnog oblika i rasporeda. Na osnovu prečnika pora (d_p), porozni materijali su podeljeni u tri grupe: mikroporozne ($d_p \leq 2$ nm), mezoporozne ($2 < d_p \leq 50$ nm) i makroporozne ($d_p > 50$ nm).

Prirodni zeoliti su porozni alumosilikati, otkriveni pre više od 200 godina u stenama vulkanskog porekla. Krajem XIX veka otkrivena su njihova adsorpciona i jono-izmenjivačka svojstva, a polovinom XX veka zeoliti su sintetisani u laboratorijskim uslovima. Ovo predstavlja i početak industrijskog razvoja zeolita. Atlas u kome su na sistematski način prikazane različite zeolitske strukture i koji izdaje Međunarodno zeolitsko udruženje (engl. International Zeolite Association, IZA), najbolje ilustruje brz razvoj industrije zeolita. Sedemdestih godina prošlog veka, u Atlasu je bilo prikazano svega 38 različitih strukturnih vrsta, krajem devedestih 98, u 2001. godini 133, dok Atlas iz 2007. godine opisuje 176 struktura [1].

Prvi zeolit sa molskim odnosom Si/Al=1 sintetisan je 1940. godine. Činjenica da zeoliti kristališu na niskim temperaturama i pritiscima doprinela je ubrzanom industrijskom razvoju ovih materijala. Polovinom pedesetih godina počela je industrijska proizvodnja zeolita A i X, nakon čega je do osamdesetih sintetisan veliki broj zeolita sa različitim molskim odnosima Si/Al od kojih su neki zeoliti strukturni analozi prirodnih zeolita, dok su drugi nove strukturne vrste. Zeoliti sintetisani u tom periodu i danas se koriste kao katalizatori u različitim

industrijskim procesima: zeolit Y, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-34, kao i β -zeolit.

Dalji industrijski razvoj zeolita doveo je do otkrića, u strukturnom i hemijskom pogledu različitih materijala – tzv. silikatnih zeolita, zeolita bogatih silicijumom. Ovi materijali pokazuju veliku termičku stabilnost i hidrofobni karakter. U literaturi je opisano 38 različitih struktura silikatnih zeolita [2].

Početakom devedesetih godina prošlog veka sintetisana je nova vrsta molekulskih sita na bazi fosfata - alumofosfati. Nakon otkrića poroznih alumofosfata sintetisan je veliki broj novih materijala u kojima su u alumofosfatnu rešetku ugrađeni katjoni prelaznih elemenata. Danas, grupu neorganskih polimera na bazi fosfata sa strukturnim svojstvima zeolita čini više od 200 različitih materijala od kojih je 66 uvršteno u Atlas zeolitskih struktura [3].

Devedesetih godina prošlog veka sintetisan je alumofosfat, VPI-5, sa 18-članim kanalima prečnika 1,3 nm [4]. Sa otkrićem VPI-5 počinje i intenzivno izučavanje katalizatora na bazi zeolita u reakcijama sa velikim organskim molekulima.

Takođe, krajem devedesetih sintetizovani su različiti mezoporozni materijali poput MCM-41, MCM-48 i MCM-50 [5, 6]. Za njih je svojstvena velika specifična površina (preko $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), kao i velika zapremina pora. Međutim, slaba kristaliničnost mezoporoznih materijala utiče na smanjenje termičke i hidrotermičke stabilnosti u odnosu na mikroporozne materijale, zbog čega se danas izučavaju tzv. „mikro-mezo“ materijali. Ovi materijali pokazuju termičku stabilnost koja karakteriše mikroporozne zeolite i katalitičku aktivnost svojstvenu mezoporoznim materijalima [7].

Poslednjih 15 godina počinju da se istražuju porozna jedinjenja sa metal-organskom kristalnom rešetkom, tzv. MOF-jedinjenja (engl. metal organic framework, MOF). Ovi materijali su perspektivni sa gledišta skladištenja gasova, s obzirom da su male gustine i stabilni u termičkom i hemijskom pogledu.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji imala su dva osnovna cilja: 1) dobijanje novih materijala - adsorbenata iz zeolitskog tufa bogatog klinoptilolitom iz rudnika Zlatokop (Vranjska Banja), detaljnu karakterizaciju dobijenih

adsorbenata, ispitivanje interakcija adsorbat-adsorbent, kinetike adsorpcije i nalaženje nove upotrebe za istrošene adsorbente, 2) sintezu poroznih fosfata sa strukturnim svojstvima zeolita upotrebom 3-metilaminopropilamina kao strukturnog usmerivača i detaljnu karakterizaciju. U postupku sinteze poroznih fosfata primenjena je osim konvencionalne hidrotermalne kristalizacije i kristalizacija u prisustvu mikrotalasa u cilju skraćivanja vremena reakcije i rasta kristala.

TEORIJSKI DEO

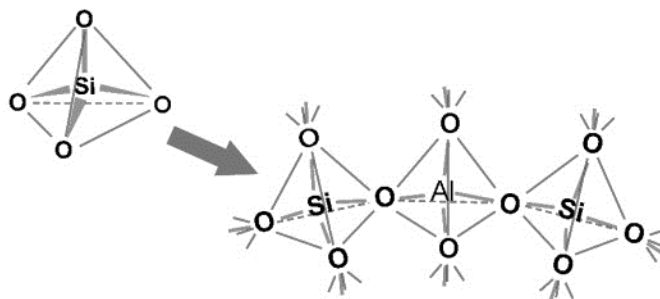
Poglavlje I: Prirodni zeoliti, svojstva i primena

**Poglavlje II: Neorganski polimeri sa strukturnim svojstvima
zeolita**

PRIRODNI ZEOLITI, SVOJSTVA I PRIMENA

1.1 Građa zeolita

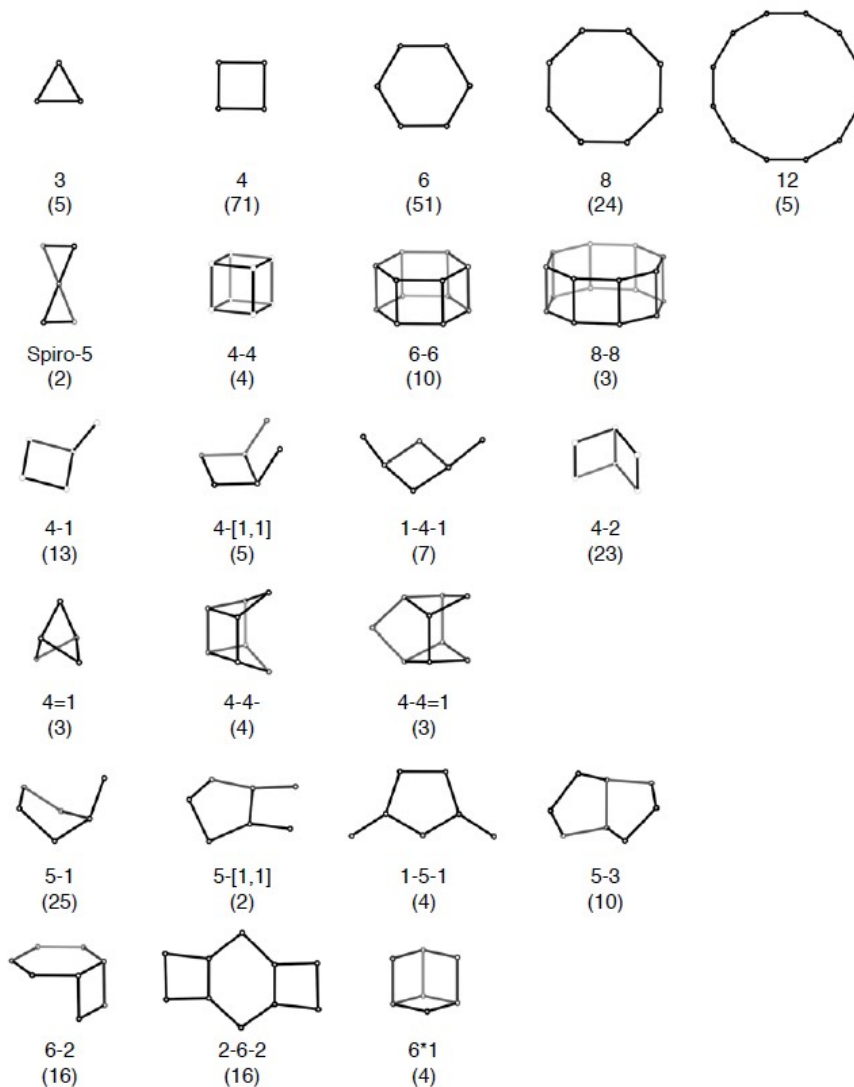
Strukturu zeolita sačinjavaju tetraedarske TO_4 ($T = Si, Al$) gradivne jedinice koje se u prostoru povezuju preko zajedničkih atoma kiseonika (slika 1.1). Alumosilikatna mreža negativno je naelektrisana, a elektroneutralnost je postignuta prisustvom katjona alkalnih i/ili zemnoalkalnih metala koji se smeštaju u kanale i šupljine alumosilikatne rešetke. Usled slabih elektrostatičkih interakcija sa alumosilikatnom rešetkom katjoni su pokretljivi što zeolitima daje svojstvo jono-izmenjivača. U kanalima i šupljinama zeolita smešteni su i molekuli vode koji se mogu reverzibilno ukloniti što omogućava da se zeoliti koriste kao efikasna sredstva za sušenje.



Slika 1.1 Šematski prikaz vezivanja osnovnih gradivnih jedinica u strukturi zeolita.

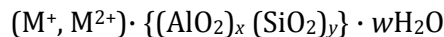
Tetraedari koji čine primarne ili osnovne gradivne jedinice, organizovani su u kompleksnije jedinice koje su nazvane sekundarne gradivne jedinice (engl. secundar building units, SBU). U strukturama zeolita, do 2007. godine prepoznato je 23 SBU-jedinica koje su prikazane na slici 1.2 [1]. SBU se sastoje od najviše 16 T-atoma. Do sada je utvrđeno da rešetku nekog zeolita izgrađuje samo jedna vrsta SBU. Nastaju povezivanjem TO_4 -tetraedara preko atoma kiseonika pri čemu dolazi do obrazovanja: 1) jednostrukih prstenova sa 3, 4, 6, 8 ili 12 TO_4 -tetraedara koji se označavaju skraćenicama poput S4R - prsten izgrađen od 4 tetraedra (engl. single 4 ring, S4R); 2) dvostrukih prstenova gde svaki može da sadrži po 4, 6 ili 8 TO_4 -

jedinica; označeni su sa D4R - dvostruki 4-člani prsten (engl. double 4 ring, D4R), ili 3) jedinica kompleksne građe. Na primer, gradivnu jedinicu „4-4-1” čini D4R gde oba prstena ostvaruju vezu sa zajedničkim spoljašnjim TO_4 tetraedrom. Povezivanjem SBU nastaje jedinična ćelija - osnovna gradivna jedinica zeolita, čijim pravilnim ponavljanjem u sve tri dimenzije nastaje kristalna rešetka nekog zeolita.



Slika 1.2 Sekundarne gradivne jedinice (SBU) (tačka predstavlja T-atom ($T = Si, Al$); atomi kiseonika leže na pravoj koja povezuje dva T-atoma i nisu prikazani zbog preglednosti slike). Broj u zagradi predstavlja učestalost pojavljivanja SBU u % [1].

Hemijski sastav zeolita može se prikazati empirijskom formulom [8]:



Kod prirodnih zeolita M^+ je najčešće Na^+ ili K^+ , dok su M^{2+} uglavnom Mg^{2+} i Ca^{2+} , ređe Ba^{2+} ili Sr^{2+} ; w predstavlja sadržaj vode u šupljinama rešetke. Molski odnos Si/Al u rešetki varira, ali je uvek ≥ 1 . Ovo znači da se u alumosilikatnoj mreži nikada ne obrazuju Al-O-Al veze (važi tzv. Levenštajnovno pravilo) [9].

Molski odnos Si/Al utiče na koncentraciju katjona, kao i na hidrofilnost zeolita. Što je molski odnos Si/Al manji, veći je udeo aluminijuma, a time i udeo pokretljivih katjona, kao i hidrofilnost zeolitne rešetke. Na osnovu vrednosti molskog odnosa Si/Al zeoliti su razvrstani u tri grupe [10]:

- zeoliti sa malim sadržajem silicijuma, tj. velikim sadržajem aluminijuma ($1 \leq Si/Al < 2$)
- zeoliti sa umereno velikim sadržajem silicijuma ($2 < Si/Al \leq 5$)
- zeoliti bogati silicijumom ($Si/Al > 5$).

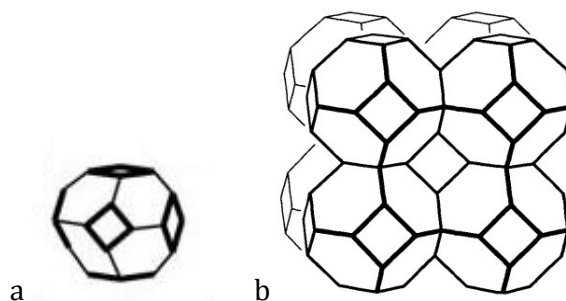
Prvu grupu predstavljaju zeoliti koji imaju veliki kapacitet katjonske izmene (KKI), izražen hidrofilni karakter i veliki afinitet prema polarnim molekulima. U ovu grupu spadaju sintetički zeoliti A i X. U grupi zeolita sa umereno velikim sadržajem silicijuma uglavnom se nalaze prirodni zeoliti (erionit, klinoptilolit, mordenit i sintetički zeoliti Y i zeolit L). Zeoliti sa velikim sadržajem silicijuma imaju izražen hidrofobni karakter, stabilni su u prisustvu kiselina i imaju malu vrednost KKI. U ovu grupu zeolita spadaju zeoliti ZSM-5 i zeolit- β [11].

Struktura zeolita ima jedinstvenu topologiju i nalazi se u IZA-bazi podataka. Označena je karakterističnim kodom sastavljenim od tri slova (npr. SOD za sodalit, FAU za fožasit, ali i za njegove strukturne analoge zeolit X i Y, MTW za zeolit ZSM-12, MFI za ZSM-5, HEU za hojlandit i njegov strukturni analog klinoptilolit, itd.). Prema poslednjim podacima (decembar 2014. god.) u IZA-bazi podataka nalazi se 225 različitih strukturnih vrsta, pri čemu je od poslednjeg izdanja Atlasa 2007. godine otkriveno 49 novih struktura. Među opisanim strukturama 50 je svojstveno prirodnim zeolitima, dok su ostale svojstvene sintetičkim alumosilikatima, ali i materijalima sa strukturom zeolita koji nisu alumosilikatne prirode.

U ovom radu biće opisano nekoliko strukturnih vrsta od značaja za samu tezu, izučavanu problematiku ili industrijsku primenu.

1.1.1 Strukturni kod SOD (sodalit)

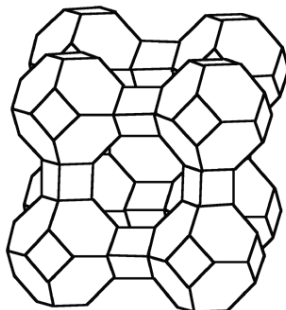
Strukture velikog broja zeolita, kao što su zeoliti A, X i Y zasnivaju se na strukturnom motivu sodalitnog kaveza. Jedinična ćelija sodalita nastaje povezivanjem šest kvadratnih i osam šestočlanih prstenova u strukturu zarubljenog oktaedra (slika 1.3a). Ovaj strukturni motiv se naziva sodalitni ili β -kavez. Sodalitni kavezi se povezuju preko kvadratnih osnova u kristalnu rešetku sodalita (slika 1.3b). Prečnik najvećeg otvora u rešetki sodalita iznosi 0,28 nm. Zbog ovako malih dimenzija otvora (odgovaraju prečniku molekula vodonika) sodalit se koristi za izdvajanje vodonika iz smeše gasova [12].



Slika 1.3 Šematski prikaz strukture: a) sodalitnog kaveza; b) sodalita.

1.1.2 Strukturni kod LTA (zeolit A)

Jediničnu ćeliju zeolita A gradi osam sodalitnih kaveza smeštenih u rogljevima kocke koji su međusobno povezani kanalima kvadratne osnove (slika 1.4). Najveća šupljina, u centru kocke (α -kavez) ima prečnik 1,14 nm, dok osmočlani prstenovi na ulazu u ovu šupljinu, imaju prečnik 0,41 nm.

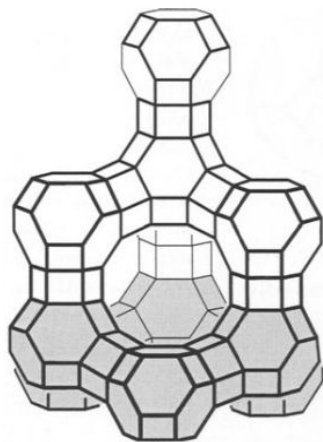


Slika 1.4 Šematski prikaz strukture zeolita A.

Negativno naelektrisanje rešetke kompenzuju različiti katjoni koji utiču na veličinu pora u zeolitu A. Ukoliko se elektroneutralnost postiže prisustvom Na^+ -jona dobija se tzv. „Na-oblik” zeolita A čije su pore prečnika 0,4 nm (4 Å) pa se zeolit označava kao molekulsko sito 4A. Ukoliko su prisutni K^+ -joni čiji je prečnik veći od Na^+ -jona, dimenzije pora se smanjuju pa zeolit ima oznaku 3A. Prisustvo Ca^{2+} -jona, čiji je prečnik manji, dovodi do povećanja dimenzija pora, tako da je ovo molekulsko sito označeno kao zeolit 5A [13, 14].

1.1.3 Strukturni kod FAU (fožasit)

U strukturi fožasita umrežena su 24 sodalitna kaveza preko šestouganih strana pri čemu nastaje kanal u obliku heksagonalne prizme (slika 1.5). Kristalna rešetka fožasita podseća na strukturu dijamanta u kojoj sodalitni kavezima predstavljaju C-atome, a dvostruki šestočlani prstenovi C-C veze. Najveća šupljina, tzv. „superkavez” ima prečnik 1,2 nm, dok su ulazi u šupljinu 12-člani prstenovi prečnika 0,8 nm. Činjenica da superkavezima čine 50% rešetke fožasita, kao i da otvori na ulazu u njih imaju velike dimenzije omogućava primenu FAU-zeolita kao katalizatora u različitim katalitičkim procesima.

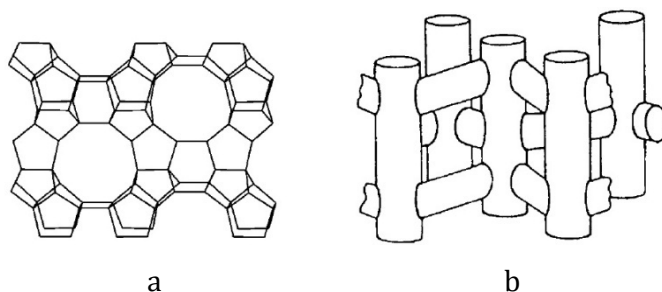


Slika 1.5 Šematski prikaz strukture fožasita.

Sintetički zeoliti X i Y predstavljaju strukturne analoge prirodnom fožasitu. Međusobno se razlikuju u molskom odnosu Si/Al. Kod zeolita X molski odnos Si/Al iznosi 1-1,5, dok je kod zeolita Y molski odnos Si/Al veći od 1,5 [15].

1.1.4 Strukturni kod MFI (zeolit ZSM-5)

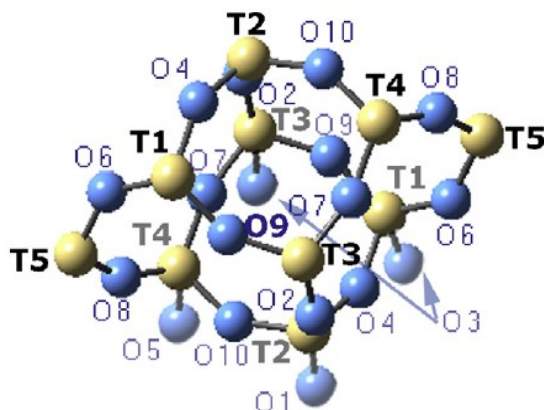
Kristalna rešetka zeolita ZSM-5 može se opisati mrežom u kojoj se povezuju dve vrste kanala (slika 1.6). Svaki kanal nastaje povezivanjem deset petouganih SBU tipa 5-1 tzv. „pentasila”. Jedna vrsta kanala je sinusoidnog oblika, prostire se duž a -ose i ima poprečni presek kružnog oblika prečnika 0,54 x 0,56 nm. Druga vrsta kanala sa eliptičnim otvorom prečnika 0,51 x 0,57 nm, prostire se duž b -ose [16, 17]. Specifičan raspored kanala omogućava da ZSM-5 pokazuje veliku selektivnost u katalitičkim procesima. Molski odnos Si/Al kod ZSM-5 može iznositi 30-1000 što utiče na njegovu kiselost i termičku stabilnost. Sa povećanjem molskog odnosa Si/Al kiselost ZSM-5 opada i raste hidrofobnost [18].



Slika 1.6 a) Otvori kanala u strukturi ZSM-5 u pravcu [100] ravni; b) prostorni raspored kanala.

1.1.5 Strukturni kod HEU (hojlandit)

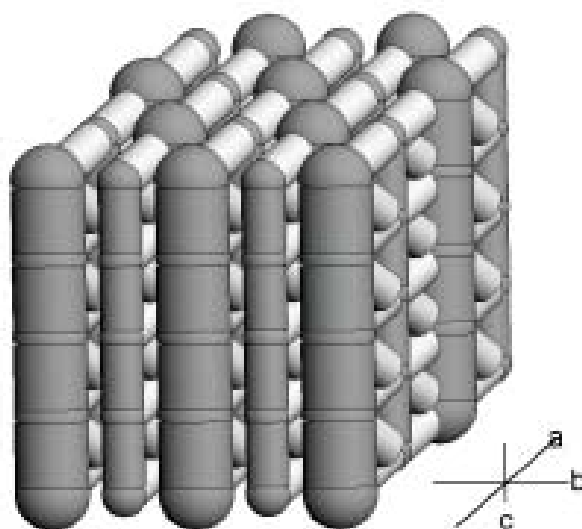
Jedinična ćelija hojlandita je monoklinična nastala povezivanjem SBU tipa 4-4-1 (slika 1.7). Svaka jedinica sadrži pet, u strukturnom pogledu, različitih T-atoma (T = Si, Al). Ove jedinice se preko jednog od T-atoma (položaj T5) međusobno povezuju gradeći lance paralelne z-osi. Lanci se međusobno udružuju obrazujući slojeve. Veza između slojeva ostvaruje se uspostavljanjem veza T2-O1-T2 [19, 20] kako je prikazano na slici 1.7.



Slika 1.7 SBU tipa 4-4-1 u strukturi HEU. Atomi Si i Al su označeni oznakama T1 do T5 [20].

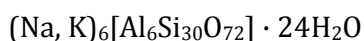
U HEU strukturi postoji dvodimenzionalni sistem pora koji se prostire duž ravni [010] sa tri vrste kanala: kanal A (koga obrazuju 10-člani prstenovi), kanal B

(koga obrazuju simetrični 8-člani prstenovi) i kanal C (nastao povezivanjem 8-članih prstenova). Kanali A (sa otvorom dimenzija 0,30 x 0,76 nm) i B (sa otvorom 0,33 x 0,46 nm) pružaju se duž c-ose (slika 1.8 - tamno siva boja), dok se kanal C (sa otvorom 0,26 x 0,47 nm) ukršta sa kanalima A i B i prostire duž a-ose (svetlo siva boja) [19].



Slika 1.8 Šematski prikaz strukture zeolita sa HEU kodom [21].

Prirodni klinoptilolit ima strukturu koja je izomorfna hojlanditu. Ovo je jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita. Hemijski sastav klinoptilolita može se prikazati empirijskom formulom [8]:



Detaljna kristalografska ispitivanja pokazala su da se klinoptilolit i hojlandit ipak razlikuju po molaskom odnosu Si/Al što utiče na njihovu termičku stabilnost. Zagrevanjem hojlandita (molaski odnos Si/Al = 2,5-3,7) na 350 – 450 °C dolazi do narušavanja kristaliničnosti, dok je klinoptilolit (molaski odnos Si/Al iznosi 4,0-5,3) termički stabilan do 800 °C [21, 22].

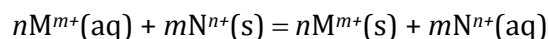
Republika Srbija raspolaže značajnim količinama klinoptilolita od kojih se najveća ležišta nalaze su u blizini Vranjske Banje, Brusa, Beočina i Beograda. Prema nekim podacima, Vranjska Banja raspolaže najvećim zalihama klinoptilolita u

Evropi (oko 2 miliona tona). Zeolitski tufovi bogati klinoptilolitom sadrže obično 50-90% ovog zeolita [23].

1.2 Svojstva zeolita

1.2.1 Jono-izmenjivačko svojstvo

Hidratisani katjoni alkalnih i zemnoalkalnih metala koji su prisutni u šupljinama alumosilikatne rešetke uspostavljaju slabe elektrostatičke interakcije sa strukturnim atomima silicijuma i aluminijuma. Ovo ih čini pokretljivim i pruža mogućnost njihove zamene sa drugim katjonima. Jonska izmena može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom u opštem obliku:



gde m označava naelektrisanje katjona M koji se nalazi u rastvoru, a n naelektrisanje pokretljivog katjona N u zeolitu.

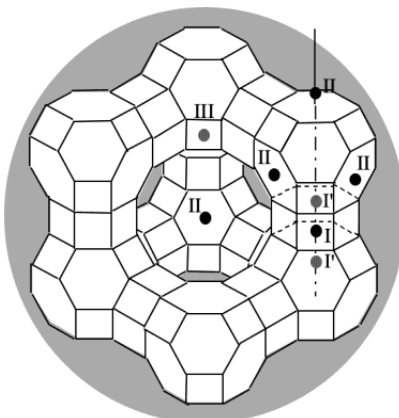
Količina katjona koju zeolit može da zameni katjonima iz rastvora naziva se jono-izmenjivački kapacitet ili kapacitet katjonske izmene (KKI). Vrednost KKI zavisi od vrste i koncentracije katjona u zeolitu i rastvoru, njihovog naelektrisanja, temperature, kao i dužine kontakta zeolita i rastvora [24]. S obzirom na značaj koji vrednost KKI zeolita ima za njegovu upotrebu, preporučena je metoda za određivanje KKI tretiranjem zeolita vodenim rastvorom amonijum-acetata. Jonskom izmenom, NH_4^+ -joni iz rastvora zamenjuju katjone iz rešetke (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i K^+) koji prelaze u rastvor. Pošto se odredi njihova koncentracija u rastvoru, izračunava se vrednost KKI u $\text{mmol M}^+/100 \text{ g zeolita}$ [25].

S obzirom na molski odnos Si/Al, zeoliti pokazuju različit afinitet prema katjonima u rastvoru. Tako, zeoliti sa velikim sadržajem silicijuma pokazuju veći afinitet prema jonima koji imaju manji hidratacioni omotač, kao što su Cs^+ , Rb^+ ili K^+ , dok zeoliti sa malim molskim odnosom Si/Al pokazuju sklonost ka manjim, lako pokretljivim i u većoj meri hidratiranim katjonima poput Li^+ ili Na^+ . U slučaju prirodnog klinoptilolita, koji je u grupi zeolita sa umerenim sadržajem silicijuma,

utvrđeno je da klinoptilolit ima veći afinitet prema Cs^+ -jonu (sa prečnikom 0,17 nm) u odnosu na manji Li^+ - i Be^{2+} -jon (0,06 i 0,03 nm, redom). Ovo je objašnjeno činjenicom da hidratirani Cs^+ -jon ima manji prečnik (0,33 nm) u odnosu na hidratirane Li^+ - i Be^{2+} -jone (0,38 i 0,46 nm, redom).

Na stepen jonske izmene veliki uticaj ima pH-vrednost rastvora jer su H^+ -joni pokretljiviji od katjona metala, tako da lakše stupaju u reakciju jonske izmene [19]. Dužina kontakta zeolita sa rastvorom takođe utiče na samu jonsku zamenu.

Pokazano je da se jonska izmena obično odigrava u dva koraka pri čemu je prvi brži od drugog. U prvom koraku dolazi do zamene lako dostupnih katjona na površini zeolita, zbog čega veličina čestica zeolita utiče na proces jonske izmene. Čestice manjih dimenzija obezbeđuju bolji kontakt čvrste i tečne faze, ali isto tako i veći broj lako dostupnih katjonskih mesta. Za razliku od prvog koraka, u drugom, joni iz rastvora difuzijom prolaze kroz kanale i šupljine zeolitske rešetke, dolazi do izmene jona, a sama difuzija usporava proces jonske izmene [26]. S tim u vezi, na mehanizam i brzinu jonske izmene značajan uticaj imaju kristalografski položaji katjona u alumosilikatnoj rešetki. Na slici 1.9 prikazani su položaji katjona u rešetki FAU-zeolita dobijeni matematičkom simulacijom.



Slika 1.9 Položaji izmenjivih katjona u strukturi FAU-zeolita (zeolita X i Y) [27].

Položaj I se nalazi u heksagonalnoj prizmi, dok je položaj I' paralelan položaju I i smešten je unutar sodalitnog kaveza. Katjoni u položaju II i III smešteni su unutar superkaveza. Položaj II je u blizini četvoročlanog i šestočlanog prstena, dok je položaj III unutar 12-članog prstena i nalazi se na ulazu u superkavez. Koji

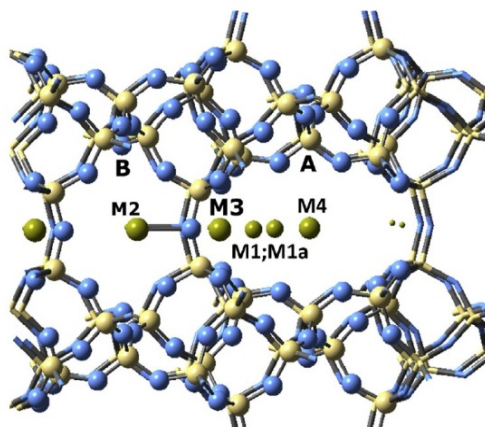
od navedenih položaja će zauzeti katjon iz rastvora zavisi pre svega od molskog odnosa Si/Al. Pokazano je da u prisustvu malog broja Na⁺-jona (kod zeolita Y sa velikim molskim odnosom Si/Al) afinitet katjona prema navedenim kristalografskim položajima opada u nizu II>I'⁺>I. Kod zeolita X (mali molski odnos Si/Al) favorizovan je položaj I [27].

1.2.1.1 Jonska izmena kod klinoptilolita

Katjoni u rešetki klinoptilolita zauzimaju uglavnom četiri kristalografska položaja. Njihov prostorni raspored prikazan je na slici 1.10. Joni alkalnih i zemnoalkalnih metala najčešće zauzimaju položaje M1 i M3 koji su smešteni u 10-članom A-kanalu, dok se treći položaj (M2) nalazi u 8-članom B-kanalu. Neki katjoni, poput malog Mg²⁺-jona mogu zauzeti i položaj u centru kanala A (M4). Kristalografski položaji M1 i M3 razlikuju se po tome što samo položaj M3, u bočnom delu B-kanala omogućava interakciju katjona i strukturnog O-atoma u 8-članom prstenu. Položaj M1 (tj. M1a) pomeren je ka centru A-kanala. Detaljna kristalografska ispitivanja ukazuju da su za pojedine katjone određeni kristalografski položaji preferentni. Tako, položaj M1 najčešće zauzimaju Na⁺-joni; položaj M2 zauzimaju Ca²⁺-joni, dok se K⁺-joni najčešće smeštaju u položaj M3 [20].

Vrednost KKI klinoptilolita zavisi od lokacije depozita što utiče na hemijski sastav klinoptilolita: vrstu izmenjivih katjona, njihov međusobni molski odnos kao i na molski odnos Si/Al. U zavisnosti od depozita, KKI klinoptilolita iznosi od 200-300 mmol M⁺/100 g.

Sa gledišta površinske modifikacije zeolita značaj ima spoljašnji katjonski kapacitet, SKKI. Uobičajeno, vrednost SKKI iznosi 10% vrednosti KKI.



Slika 1.10 Položaji katjona u rešetki klinoptilolita u pravcu *c*-ose [20].

Jono-izmenjivački kapacitet klinoptilolita može se značajno povećati ukoliko se klinoptilolit modifikuje tako da u rešetki sadrži samo jednu vrstu izmenjivih jona. Ovo se postiže jednostavnim postupkom u kome se klinoptilolit obično tretira vodenim rastvorom NaCl, na povišenoj temperaturi [24].

Tako, klinoptilolit iz rudnika Vranjska Banja povećava šest puta adsorpcioni kapacitet u odnosu na Zn^{2+} -jone kada se prethodno tretira rastvorom NaCl koncentracije $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Ukoliko se umesto rastvora NaCl koristi rastvor $CaCl_2$ iste koncentracije, povećanje adsorpcionog kapaciteta je manje (povećava se dva puta). Detaljna elementna analiza ukazala je da cink izmenjuje samo jone natrijuma (ili kalcijuma) u polaznom uzorku (koncentracija ostalih katjona u zeolitu ostaje nepromenjena). S obzirom da je u uzorku Ca-modifikovanog zeolita nakon adsorpcije cinka koncentracija kalcijuma veća od očekivane (u odnosu na količinu adsorbovanog cinka), zaključeno je da tokom adsorpcije dolazi ne samo do jonske izmene, već i do hemisorpcije. Detaljna strukturna ispitivanja klinoptilolita u tufu ukazala su da se jedinjenja cinka akumuliraju na površini klinoptilolita, dok je njihova koncentracija u podpovršinskoj regiji značajno manja. Dodatne analize pokazale su da je cink u uzorku nemodifikovanog zeolita tetraedarski koordiniran, dok je u Na-modifikovanom klinoptilolitu oktaedarski koordiniran tako da koordinacionu sferu cinka čine 4 atoma kiseonika iz klinoptilolitne rešetke i dva O-atoma iz molekula vode. Kod Ca-klinoptilolita, joni cinka grade heksaakva kompleks [28].

Zeolitski tuf iz rudnika Vranjska Banja ispitan je i kao adsorbent za uklanjanje Mn^{2+} -, Ni^{2+} - i Cu^{2+} -jona iz vodenih rastvora [29-31]. Dobijeni rezultati ukazali su da se ispitivani katjoni vezuju za klinoptilolit isključivo po principu jonske izmene. Adsorpcioni kapacitet klinoptilolita pokazuje zavisnost od vrste katjona, početne koncentracije i temperature. U tabeli 1.1 su prikazani rezultati jonske izmene za početne koncentracije 100 i 400 mg M^{2+} dm⁻³ ($M^{2+}=Mn^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}), na dve različite temperature, tokom 24 h.

Tabela 1.1 Stepen jonske izmene (%) Na^+ -jona iz klinoptilolitne rešetke M^{2+} -jonima iz rastvora ($M^{2+}=Mn^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}). Odnos čvrste i tečne faze u svim eksperimentima je 1:100 [29-31].

$c_0(M^{2+})$, mg dm ⁻³	T , °C	% (Ni^{2+})	%(Mn^{2+})	%(Cu^{2+})
100	25	19	65	83
	55	50	79	99
400	25	12	20	42
	55	25	26	65

Adsorpcioni kapacitet klinoptilolita prema katjonima nekih prelaznih elemenata opada u nizu $Pb^{2+}>Ag^+>Cd^{2+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Mn^{2+}>Cr^{3+}$ [32]. Veliki afinitet prema $Pb(II)$ mogao bi se pripisati njegovom malom hidratacionom omotaču čiji je prečnik 0,40 nm [33].

Adsorpcioni kapacitet klinoptilolita prema olovu, kao i u slučaju cinka, zavisi od vrste katjona u rešetki zeolita. Tako, adsorpcioni kapacitet u odnosu na olovo se povećava za oko 50% kada se klinoptilolit modifikacijom prevede u Na -oblik [34].

Kada rastvor istovremeno sadrži više vrsta različitih katjona zapaža se da dolazi do smanjenja adsorpcionog kapaciteta klinoptilolita u odnosu na pojedinačne jone što se objašnjava kompeticijom između jona. Na primer, kada su u rastvoru istovremeno prisutni Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+} -joni njihovo vezivanje za klinoptilolit značajno je manje (0,299; 0,108; 0,022 i 0,017 mmol M^{2+} g⁻¹, redom), nego kada se navedeni joni nalaze u jednodimenzionalnom rastvoru (0,730; 0,251; 0,227 i 0,173 mmol M^{2+} g⁻¹, redom [33]).

1.2.1.2 Regeneracija klinoptilolita nakon izmene jonima teških metala

S obzirom da su zeolitski tufovi relativno jeftina sirovina, poslednjih godina se intenzivno ispituje njihova primena u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda. U tu svrhu ispituje se i mogućnost regeneracije istrošenog adsorbenta na bazi klinoptilolita. Za postupak regeneracije najčešće se koristi postupak jonske izmene u kome se zeolit tretira koncentrovanim rastvorima NaCl ili KCl [35]. Klinoptilolit iz ležišta u Grčkoj zasićen olovom najefikasnije se može regenerisati rastvorom KCl koncentracije $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, dok u slučaju cinka, regeneracija se može postići i razblaženijim rastvorom, $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. U oba slučaja, više od 98,5% vezanih jona (Pb, Zn) iz klinoptilolita prelazi u rastvor [36].

Prirodni klinoptilolit pokazuje veliki afinitet prema amonijum-jonu. U zavisnosti od lokacije ležišta, kapacitet vezivanja amonijum-jona iznosi od 2,7 - 30,6 mg $\text{NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ [32]. Pokazalo se da je optimalna vrednost pH rastvora pri kojoj dolazi do zasićenja klinoptilolita amonijum-jonom u opsegu 5-8. Pri većim pH vrednostima, u rastvoru je prisutna veća količina hidratiranih molekula amonijaka, dok pri nižim vrednostima pH, NH_4^+ -joni su u konkurenciji sa pokretljivijim H^+ -jonima. Klinoptilolit zasićen amonijakom može se lako regenerisati tretiranjem rastvorima kiseline ili natrijum-hlorida, ali i termičkim putem [37]. Ispitivanja su pokazala da se nakon tri ciklusa termičke regeneracije NH_4^+ -zasićenog klinoptilolita zagrevanjem na $200 \text{ }^\circ\text{C}$ u toku 24 h jono-izmenjivački kapacitet klinoptilolita smanjuje u malom stepenu, za oko 4% u odnosu na početni klinoptilolit [38].

1.2.1.3 Ispitivanje kinetike jonske izmene

Kinetika vezivanja jona metala iz vodenih rastvora za zeolit opisuje se različitim kinetičkim modelima. Literaturni pregled najčešće korišćenih modela prikazan je u tabeli 1.2.

U ispitivanju kinetike vezivanja jona za klinoptilolit u ovom radu primenjena su četiri modela: Lagergrenovi modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovichev (Elovich) model i model međučestične difuzije.

Tabela 1.2. Literaturni pregled kinetičkih modela.

Model	Jednačina
Pseudo-prvog reda* [39]	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$
Pseudo-drugog reda* [39]	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$
Elovičev [40]	$\frac{dq_t}{dt} = ae^{-bq_t}$
Međučestične difuzije [41]	$q_t = k_1 t^{1/2}$
Međufazne difuzije [42, 43]	$\ln(1-F) = k_{fd}t$ gde je $(F=q_t/q_{eq})$
Kinetički model predložen od autora [44]	$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(c_{M0} - x)(c_{SZ0} - 2x)^2 - 4k'x^3}{4k'x^2 + (c_{M0} - x)}$

*Reakcija pseudo-*n*-tog reda je ona kod koje se promene koncentracija svih osim jednog reaktanta mogu zanemariti.

Model pseudo-prvog reda. Lagergrenov model pseudo-prvog reda može se prikazati sledećom jednačinom [39]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.1)$$

gde je q_e – ravnotežna količina adsorbovanih jona na adsorbentu (mg g^{-1}), q_t – količina adsorbovanih jona na adsorbentu (mg g^{-1}) u određenom vremenskom trenutku t (min) i k_1 – Lagergrenova konstanta brzine reakcije prvog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integraljenjem jednačine 1.1 u granicama $t=0$ do $t=t$ i od $q=0$ do $q=q_e$, jednačina se svodi na oblik:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad (1.2)$$

Jednačina 1.2 se dalje može prevesti u linearan oblik, pogodan za primenu na eksperimentalnim podacima:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,3030} t \quad (1.3)$$

Ukoliko je eksperimentalna zavisnost $\log(q_e - q_t)$ od t linearna, kinetika vezivanja jona iz rastvora za zeolit je prvog reda. Vrednosti q_e i k_1 dobijaju se kao odsečak i nagib odgovarajuće prave linije.

Model pseudo-drugog reda. Lagergrenov model pseudo-drugog reda može se prikazati jednačinom [39]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

gde je k_2 – konstanta brzine drugog reda.

Integraljenjem jednačine 1.4 za granične uslove: $t=0$ do $t=t$ i $q=0$ do $q=q_e$ dobija se:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (1.5)$$

Jednačina 1.5 se dalje može prevesti u linearan oblik, pogodan za primenu na eksperimentalnim podacima:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.6)$$

I ovde se vrednosti q_e i k_2 dobijaju iz odsečka i nagiba linearne zavisnosti t/q_t i t .

Elovičev model. Elovičev model, koji je primarno korišćen za ispitivanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbentima, može se izraziti na sledeći način [40]:

$$\frac{dq_t}{dt} = a e^{-b q_t} \quad (1.7)$$

gde je a početna brzina adsorpcije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), b je konstanta desorpcije (g mg^{-1}).

Integraljenjem jednačine 1.7 za granične uslove $q_t=0$ za $t=0$ dobija se:

$$q_t = (1/b) \ln(t + t_0) - (1/b) \ln t_0 \quad (1.8)$$

gde je $t_0=1/(ab)$. Ukoliko je t značajno manje od t_0 jednačina 1.8 se pojednostavljuje i dobija se:

$$q_t = (1/b) \ln ab + (1/b) \ln t \quad (1.9)$$

Model međučestične difuzije. Kada je difuzija čestica adsorbata kroz adsorbent korak koji ograničava brzinu adsorpcije, poželjno je razmatrati model međučestične difuzije ili Veber-Morisov (Weber-Morris) model koji je predstavljen jednačinom [41]:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (1.10)$$

gde je k_i konstanta brzine međučestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) i dobija se iz zavisnosti q_t od $t^{1/2}$.

1.2.1.4 Ispitivanje kinetike desorpcije aktivnih supstanci sa površine zeolita

U cilju kontrolisanja koncentracije, trajanja i biološke aktivnosti farmaceutski aktivnih komponenata sve je veći broj istraživanja koja se bave matematičkim modelovanjem brzine otpuštanja aktivnih komponenata (AK) sa odgovarajućih nosača. Smatra se da bi prirodni zeoliti, pre svega klinoptilolit, mogao da se koristi u farmakologiji [45]. Iz ovog razloga se u novije vreme intenzivno izučavaju zeoliti kao nosači različitih AK.

Kinetika desorpcije AK sa površine nosača može biti difuziono kontrolisana, kontrolisana interakcijama nosača sa rastvaračem, ili hemijski kontrolisana. U realnim sistemima mehanizam otpuštanja AK predstavlja kombinaciju sva tri mehanizma, a ispituje se pomoću različitih matematičkih modela. Najčešće se primenjuju dva modela: Higučijev (Higuchi) i Korsmajer-Pepasov (Korsmeyer-Peppas) kinetički model.

Higučijev model. Higučijev model se može predstaviti jednačinom [46, 47]:

$$Q_t = k_H t^{1/2} \quad (1.11)$$

gde je Q_t količina otpuštene AK po jedinici mase odgovarajućeg adsorbenta tokom vremena t , a k_H Higučijeva konstanta brzine desorpcije. Ukoliko difuzija u potpunosti kontroliše proces desorpcije, zavisnost Q_t od t je linearna. Desorpcija AK sa adsorbenta se najčešće odigrava u dva koraka: u prvom, koji se opisuje Higučijevim modelom i drugom, gde je količina otpuštene AK srazmerna vremenu otpuštanja [48]. Higučijev model dobro opisuje sisteme u kojima se sa poroznog nosača oslobađa AK koja se dobro ili delimično rastvara u vodi.

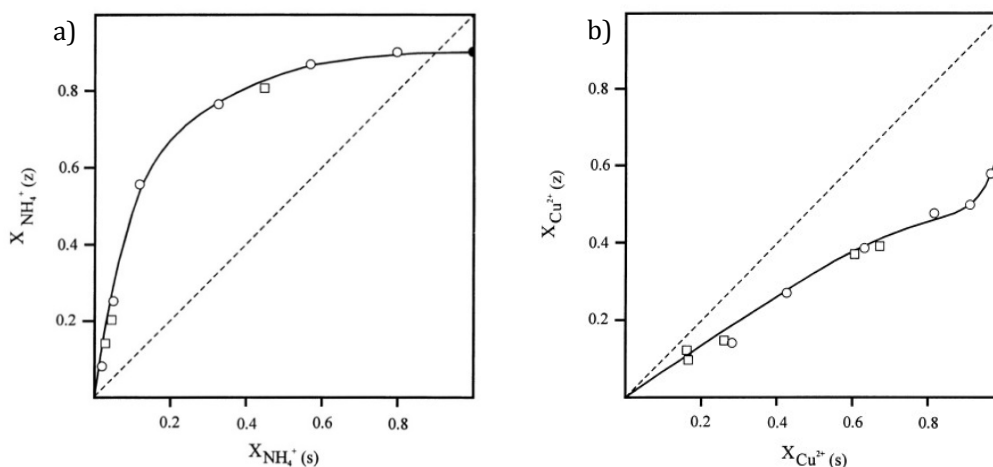
Korsmajer-Pepasov model. Druga empirijska jednačina kojom se može opisati kinetika desorpcije AK koja je limitirana brzinom difuzije je Korsmajer-Pepasova jednačina [49]:

$$F = k t^n \quad (1.12)$$

F predstavlja odnos M_t/M_∞ , gde je M_t ukupna količina AK desorbovana tokom vremena t , M_∞ desorbovana količina AK posle beskonačnog vremena, k konstanta brzine i n tzv. eksponent desorpcije.

1.2.1.5 Određivanje termodinamičkih parametara

Selektivnost zeolita prema nekom jonu u vodenom rastvoru može se prikazati adsorpcionim izotermama pri konstantnoj temperaturi. Adsorpciona izoterma pokazuje zavisnost koncentracije jona iz vodenog rastvora koji se vezao za zeolit (y -osa) od ravnotežne koncentracije jona u rastvoru (x -osa).



Slika 1.11 Adsorpcione izoterme za reakciju jonske izmene Na^+ -jona iz Na-klinoptilolita: NH_4^+ -jonima (a) i Cu^{2+} -jonima (b) iz odgovarajućih rastvora koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [50].

Slika 1.11a pokazuje adsorpcionu izotermu čiji profil ukazuje na afinitet klinoptilolita prema NH_4^+ -jonima u rastvoru. Profil izoterme prikazane na slici 1.11b opisuje slučaj kada klinoptilolit pokazuje mali afinitet prema jonu u rastvoru. U literaturi se može naći veći broj modela adsorpcionih izoterma, pri čemu se u slučaju vezivanja jona teških metala za klinoptilolit najčešće koriste Lengmirova (Langmuir), Frojndlihova (Freundlich), Temkinova i Sipsova (Langmir-Frojndlihova) izoterma.

Frojndlihova adsorpciona izoterma. Frojndlihov model izoterme opisuje višeslojnu adsorpciju na površini adsorbenta koja je heterogena i izražava se sledećom jednačinom [51]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1.13)$$

gde je q_e – ravnotežna koncentracija jona koja se vezuje za adsorbent (mg g^{-1}); K_f – Frojndlihova konstanta koja se definiše i kao adsorpcioni koeficijent; n – faktor heterogenosti koji pokazuje u kojoj meri izoterma odstupa od linearne zavisnosti i C_e – ravnotežna koncentracija jona u rastvoru (mg dm^{-3}).

Lengmirova adsorpciona izoterma. Lengmirov model opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine adsorbenta molekulima adsorbata pri konstantnoj temperaturi. Ovaj model najčešće se primenjuje kako za izračunavanje termodinamičkih parametara pri adsorpciji gasova, tako i za adsorpciju jona iz rastvora. Model se može predstaviti sledećom jednačinom [52]:

$$q_e = \frac{K_L a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1.14)$$

gde je q_e – ravnotežna koncentracija jona na adsorbentu (mg g^{-1}), C_e – ravnotežna koncentracija jona u rastvoru (mg dm^{-3}), K_L – Lengmirova ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), a_L – Lengmirova konstanta ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$). Pri velikim koncentracijama adsorbata, može se pretpostaviti da dolazi do zasićenja, odnosno stvaranja monosloja adsorbata na površini adsorbenta. Maksimalni kapacitet označava se sa q_m (mg g^{-1}) i dobija se iz odnosa K_L/a_L .

Jedno od najznačajnijih svojstava Lengmirove izoterme predstavlja bezdimenzionalna konstanta, separacioni faktor R_L koji se izražava jednačinom 1.15:

$$R_L = 1/(1 + a_L C_0) \quad (1.15)$$

Vrednost konstante R_L određuje oblik (profil) izoterme. Na osnovu vrednosti R_L izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$) kao što prikazuje slika 1.11b, linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) u slučaju izoterme na slici 1.11a, ili ireverzibilna ($R_L = 0$).

Temkinova adsorpciona izoterma. Temkinova izoterma predstavlja model u kome se pretpostavlja da površina adsorbenta sadrži mesta sa različitim afinitetima prema adsorbatu pri čemu za svako mesto važe pravila Lengmirovog modela sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Pokazalo se da mesta sa velikim energijama adsorpcije moraju biti zauzeta već pri vrlo malim koncentracijama adsorbata te su za zavisnost adsorpcije od koncentracije odgovorna mesta sa malim energijama vezivanja. Temkinova izoterma se u opštem slučaju primenjuje u sledećem obliku [53]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_{Te} C_e) \quad (1.16)$$

gde je K_{Te} – Temkinova konstanta ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), b – konstanta toplote adsorpcije (J mol^{-1}), R – gasna konstanta ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) i T – temperatura (K).

Sipsova izoterma (Lengmir-Frojndlihova izoterma). Sipsova izoterma je izvedena iz modela koji je nastao kombinacijom Lengmirovog i Frojndlihovog modela. Primenjuje se za sisteme u kojima sa povećanjem pritiska ili koncentracije dolazi do povećanja koncentracije adsorbata na adsorbentu i postizanja maksimuma (platoa). Sipsov model se prikazuje jednačinom [54]:

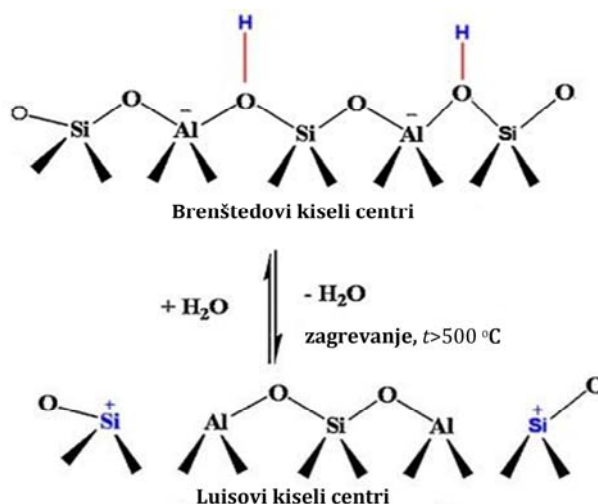
$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{1/n}}{1 + a_s C_e^{1/n}} \quad (1.17)$$

gde je q_m – adsorpcioni kapacitet monosloja (mg g^{-1}) i a_s – Sipsova konstanta. Parametar n u Sipsovoj jednačini je mera heterogenosti površine adsorbenta i obično ima vrednost veću od jedan. Pri velikim koncentracijama adsorbata parametar n iznosi jedan, čime se Sipsov model svodi na Lengmirov koji je primenjiv za idealno homogene površine adsorbenta. Pri malim koncentracijama adsorbenta model se svodi na Frojndlihov.

1.2.2 Kiselo-bazna svojstva zeolita

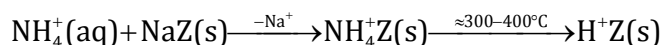
Alumosilikatna rešetka zeolita sadrži mesta - aktivne centre koji imaju pretežno kiseli karakter i izražavaju se kao Brenštedova (Brönsted) i Luisova (Lewis) kiselost. Priroda i lokacija kiselih aktivnih centara, kao i njihova koncentracija zavise od strukture zeolita i hemijskog sastava. Brenštedova kiselost mesta čine H^+ -joni prisutni u okviru hidroksilnih grupa (slika 1.12). Ova mesta su značajna sa gledišta katalitičke primene zeolita. Prisustvo Brenštedovih kiselih mesta u zeolitskoj rešetki uslovljava veći afinitet zeolita prema bazama. Osim toga, H^+ -joni u alumosilikatnoj rešetki proizvode otpor pri difuziji molekula kroz kanale rešetke [55].

Zagrevanjem zeolita iznad 500 °C dolazi do dehidroksilacije i nastanka Luisovih kiselih centara (slika 1.12). Ovi centri su akceptori elektrona [56]. Njihova priroda nije potpuno objašnjena, ali veliki broj istraživanja ukazuje da se Luisovi centri mogu pripisati diskretnim atomima aluminijuma koji su smešteni u šupljinama alumosilikatne rešetke (dealuminacija zeolita).

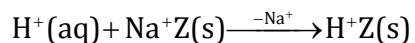


Slika 1.12 Kiseli centri u rešetki zeolita.

Jedan od načina da se zeolit modifikuje u tzv. „H-oblik” i dobije svojstva čvrste kiseline jeste jonska izmena u kojoj se katjoni iz zeolita zamenjuju NH₄⁺-jonima iz rastvora. Na povišenoj temperaturi, NH₄⁺-izmenjeni zeolit otpušta amonijak i prelazi u „H-oblik”. Postupak se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom [57]:



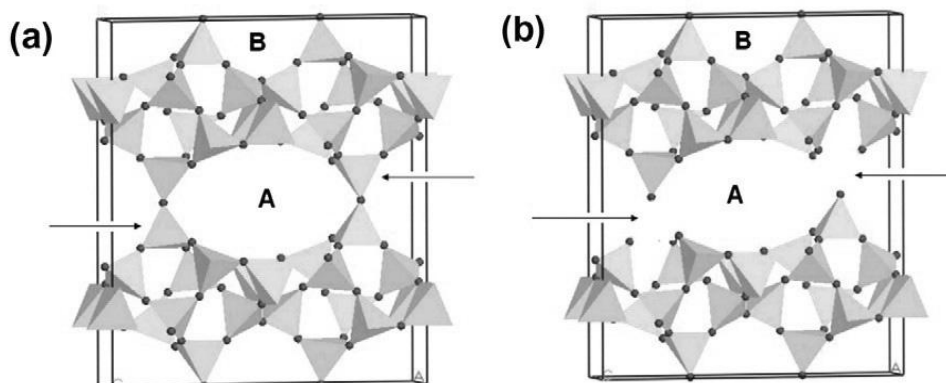
H-zeolit moguće je dobiti i direktnim tretiranjem zeolita u rastvoru kiseline pri čemu dolazi do jonske izmene katjona u zeolitu hidronijum-jonima iz rastvora :



Pri dužem kontaktu zeolita i kiseline dolazi do dealuminacije zeolita, odnosno, do raskidanja Al-O veza u alumosilikatnoj mreži i nastanka vakancija kao

što je prikazano na slici 1.13 [58]. Detaljnom strukturnom analizom pokazano je da su oslobođeni atomi Al oktaedarski koordinirani [59].

Dobijanje H-zeolita u reakciji sa kiselinama pogodno je za zeolite sa velikim sadržajem silicijuma, poput mordenita ili ZSM-5. Zeoliti kod kojih je molski odnos Si/Al relativno mali su nestabilni u rastvoru kiselina [60].

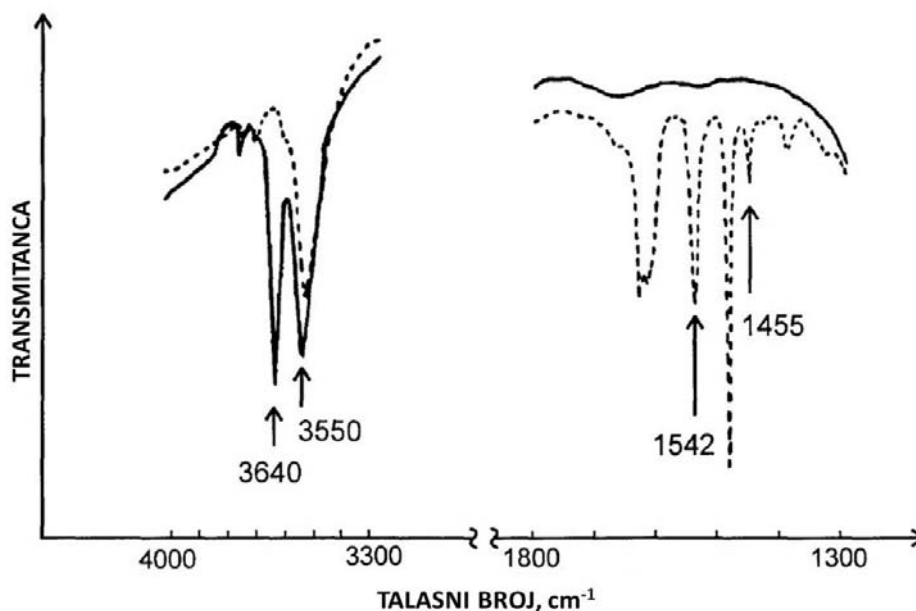


Slika 1.13 Šematski prikaz klinoptilolitne rešetke u pravcu *c*-ose pre dealuminacije (a) i posle dealuminacije (b) – strelica pokazuje AlO₄-tetraedar koji je zajednički za 8- i 10-člani prsten u kome je došlo do raskidanja Al-O veze i na čijem mestu nastaje vakancija [58].

Stepen dealuminacije zeolita zavisi kako od vrste zeolita, tako i od koncentracije rastvora kiseline i pH-vrednosti, temperature, kao i dužine kontakta zeolita i kiseline. Stvaranje vakancija u rešetki zeolita utiče na povećanje specifične površine i promenu molskog odnosa Si/Al čime je narušena stabilnost rešetke. U nekim slučajevima dolazi i do urušavanja kristalne strukture [61]. Tako, ispitivanja pokazuju da tretiranjem prirodnog klinoptilolita rastvorom HCl koncentracije 2 mol dm⁻³ tokom 48 sati dolazi do amorfizacije i značajnog smanjenja sadržaja Al [61]. Takođe, hidrotermalnim tretmanom dealuminisanog zeolita moguće je izazvati migraciju silicijuma u praznine nastale nakon odlaska Al, što može da stabilise kristalnu strukturu [59].

Dealuminisani zeolit je moguće regenerisati postupkom realuminacije, a stepen realuminacije se povećava sa povećanjem pH rastvora [62].

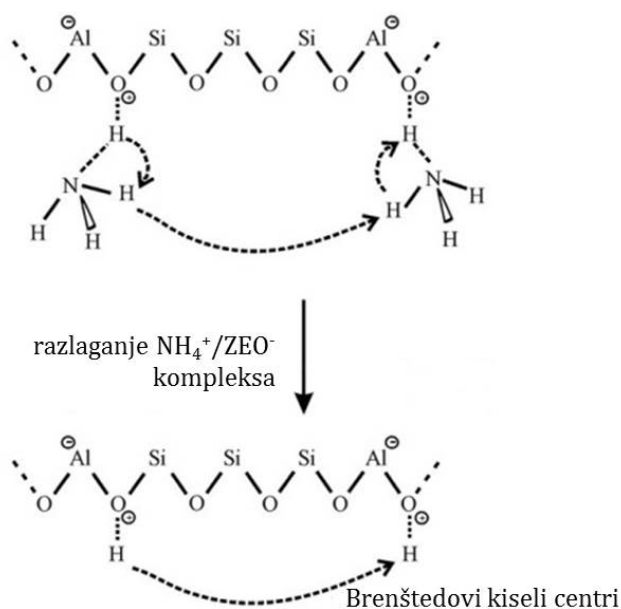
Koncentracija kiselih centara u rešetki zeolita uobičajeno se određuje infracrvenom (IR) spektroskopijom tako što se uzorak zeolita tretira nekom jakim bazom, najčešće, piridinom. Piridin se vezuje za Luisove i Brenštedove kisele centre što rezultira pojavom karakterističnih vibracionih traka (slika 1.14): vibraciona traka na 1455 cm^{-1} odgovara interakciji piridina sa Luisovim kiselim centrom, dok traka na oko 1540 cm^{-1} potiče od veze koju piridin ostvaruje sa Brenštedovim protonom.



1.14 IR-spektar H-Y zeolita pre (puna linija) i posle (isprekidana linija) adsorpcije piridina [57].

Na IR-spektaru H-Y zeolita koji nije tretiran piridinom (slika 1.14), uočava se traka na 3550 cm^{-1} koja se pripisuje vibracijama OH-grupe u sodalitim kavezima, kao i traka na 3640 cm^{-1} koja odgovara OH-grupama smeštenim u superkavezima alumosilikatne rešetke. Molekuli piridina ($0,58\text{ nm}$) ne mogu da uđu u sodalitne kaveze ($0,28\text{ nm}$) zbog malih dimenzija otvora, tako da vibraciona traka na 3550 cm^{-1} ostaje vidljiva i posle adsorpcije. Veliki otvori na ulazu u superkaveze ($0,8\text{ nm}$) omogućavaju prolaz molekulima piridina i vezivanje za kiselu mesta što ima za posledicu nestanak vibracione trake na 3640 cm^{-1} [57].

Broj Brenštedovih kiselih aktivnih centara, kao i njihova jačina može se odrediti metodom temperaturno programirane desorpcije (TPD). Ovom metodom se baza, najčešće amonijak desorbuje prilikom kontrolisanog zagrevanja uzorka. Postupak obuhvata adsorpciju amonijaka do zasićenja i potom desorpciju tokom zagrevanja. Jačina kiselih aktivnih mesta određuje se na osnovu položaja najmanje dva maksimuma pri desorpciji amonijaka. Prvi se uglavnom nalazi na nižim temperaturama, u opsegu 138-280 °C što se pripisuje desorpciji amonijaka sa površine zeolita, tj. raskidanju veza koje se predstavljaju kao veze u $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4^+/\text{ZEO}^-$ kompleksu. Drugi maksimum se nalazi u temperaturnom opsegu 260-440 °C. Ovaj maksimum se pripisuje desorpciji amonijaka sa Brenštedovih kiselih centara, odnosno raskidanju $\text{NH}_4^+/\text{ZEO}^-$ veze što je šematski prikazano na slici 1.15 [63]. Izračunavanjem površine desorpcionog pika moguće je odrediti koncentraciju određenog kiselog mesta [64].



Slika 1.15 Šematski prikaz desorpcije NH_3 sa $\text{NH}_4^+/\text{ZEO}^-$ kompleksa [63].

1.2.3 Poroznost

Poroznost je jedno od najvažnijih svojstava zeolita. Ukupna zapremina pora (UZP) u strukturi zeolita iznosi oko 35% što govori o otvorenosti same rešetke i adsorpcionom kapacitetu zeolita. Specifična površina poroznih materijala se određuje metodom koja meri zapreminu adsorbovanog gasa na različitim pritiscima pri čemu se dobijaju adsorpcione izoterme. Analizom dobijenih podataka izračunava se specifična površina, zapremina i površina mikropora i mezopora, UZP, kao i raspodela veličine pora.

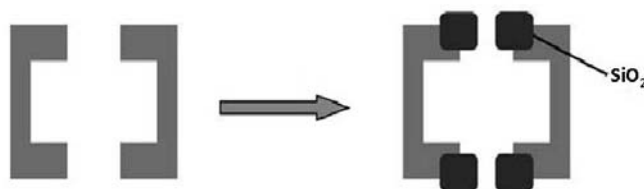
Specifična površina zeolita je vrlo velika i može da iznosi i $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dok se UZP zeolita kreće od 0,1 do $0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [64]. Za razliku od kvarca koji je velike gustine ($2,6 - 2,7 \text{ g cm}^{-3}$), klinoptilolitna rešetka je otvorenija i gustina iznosi $2,1 - 2,2 \text{ g cm}^{-3}$.

Dimenzije otvora na ulazu u kanale rešetke zavise od broja primarnih gradivnih jedinica koje ulaze u građu prstena. Povezivanjem 4-6 tetraedarskih gradivnih jedinica nastaje otvor prečnika oko 0,2 nm što je najmanja pora koja se sreće kod zeolita. U strukturi zeolita A pore imaju prečnik 1,14 nm, dok kod FAU-zeolita otvori nastaju povezivanjem 12 TO_4 -gradivnih jedinica čime nastaju superkavezi prečnika oko 1,2 nm [57]. Otvori na ulazu u šupljine i kanale koji su molekulskih dimenzija omogućavaju da samo molekuli, čiji su prečnici manji od dimenzija otvora, uđu u kanale i šupljine rešetke.

Veličina pora kod zeolita može se modifikovati različitim postupcima. Najčešće se koriste: 1) jonska izmena, 2) površinska modifikacija i 3) tzv. „otvaranje” pora različitim postupcima.

- 1) Jonskom izmenom u kanale i šupljine rešetke ulaze katjoni većih dimenzija koji pore čine manjim. Tako, „Ca-oblik” zeolita A ima pore manjih dimenzija u odnosu na „K-oblik” [13, 14].
- 2) Postupak površinske modifikacije podrazumeva tretiranje zeolita nekim od silicijum-alkoksida. Silicijum-alkoksid reaguje sa hidroksilnim grupama na površini zeolita obrazujući tokom kalcinacije silicijum-dioksid što dovodi do

zmanjenja otvora na ulazu u šupljine rešetke (slika 1.16). Postupak je moguće primeniti kod zeolita sa velikim sadržajem silicijuma, dok kod zeolita sa malim molskim odnosom Si/Al na ovaj način može doći do skoro potpunog zatvaranja pora (usled velike koncentracije hidroksilnih grupa na površini zeolita). Tako je, kod zeolita H-Y sa visokim sadržajem aluminijuma (Si/Al = 4,8-5,6) nakon tretmana sa $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ došlo do zatvaranja pora što je potvrđeno smanjenjem zapremine adsorbovanog azota sa 135 na 19 $\text{cm}^3 \text{N}_2/\text{g}$ zeolita. U okviru istog ispitivanja potvrđeno je da se na ovaj način može kontrolisati i veličina pora kada molski odnos Si/Al iznosi 14,6-40,4. Taloženjem SiO_2 na površini, zapremina adsorbovanog azota se smanjuje sa 170 na 157 $\text{cm}^3 \text{N}_2/\text{g}$ zeolita [65].



Slika 1.16 Šematski prikaz modifikacije veličina pora u strukturi zeolita [66].

3) „Otvaranje” pora postiže se postupcima dealuminacije, desilikacije (uklanjanje strukturnih atoma silicijuma) ili radijacijom. Dealuminacija se najčešće izvodi na dva načina: hidrotermalnim tretmanom zeolita, ili ispiranjem zeolita mineralnim kiselinama na povišenoj temperaturi. Tako se, tretiranjem mordenita rastvorom HCl koncentracije 6 mol dm^{-3} specifična površina poveća sa 150 na $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [67]. Desilikacija podrazumeva tretiranje zeolita rastvorom neke baze u kontrolisanim uslovima. Na primeru zeolita ZSM-5 pokazano je da nakon tretmana rastvorom NaOH koncentracije $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tokom 30 minuta na $65 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do smanjenja zapremine mikropora (sa $0,177$ na $0,133 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), ali i istovremenog povećanja ukupne zapremine mezopora sa $0,072$ na $0,279 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [68]. Takođe, kada se zeolit bombarduje jonizujućim zračenjem ^{238}U u rešetki nastaju kanali paralelni kristalnim ravnima. Kanali se mogu dodatno proširiti pomoću razblaženog

rastvora HF. Kao rezultat u strukturi ZSM-5 se javljaju uniformne mezopore prečnika 50 nm, pri čemu mikroporoznost i kristaliničnost ostaju nepromenjene [69].

1.2.4 Adsorpcija

Adsorpciona svojstva zeolita zavise od hemijskog sastava zeolita, strukturnih svojstava, vrste i koncentracije izmenjivih katjona. Adsorpciona svojstva zeolita se mogu menjati različitim postupcima.

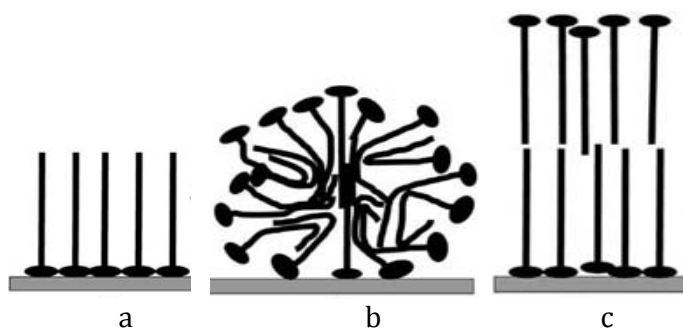
Kada se zeolit tretira rastvorom kiseline ili baze dolazi do promena u strukturi rešetke s obzirom da se, usled raskidanja Al, Si-O veza u rešetki, menja molski odnos Si/Al i vrednost KKI. Pored toga, kiselo-bazni tretman klinoptilolita dovodi do povećanja specifične površine i mikroporoznosti [70].

Adsorpcioni kapacitet može se promeniti tretiranjem zeolita u rastvoru različitih neorganskih soli. Prirodni klinoptilolit tretiran vodenim rastvorom soli trovalentnog gvožđa postaje dobar adsorbent za anjone iz vodenih rastvora. Ovim tretmanom na površini zeolita dolazi do obrazovanja hidratisanog oksida gvožđa sa kojima anjoni iz rastvora grade komplekse [71]. Ovako modifikovan zeolit je efikasan adsorbent za arsenit- i arsenat-jone. Detaljna strukturna analiza ukazuje da oba anjona grade okso-komplekse sa Fe(III)-jonima na površini zeolita. Regeneracija adsorbenta u rastvoru HCl ukazuje da je sa adsorbenta moguće ukloniti adsorbovan arsen te se tako adsorbent koristiti u nekoliko ciklusa prečišćavanja [72]. Slični rezultati dobijeni su i korišćenjem La(III)- i Al(III)-modifikovanog klinoptilolita [73, 74].

Fe(II)-modifikovani prirodni zeolit je dobar adsorbent za hromate i dihromate u otpadnim vodama tekstilne industrije [75]. Fluorid-joni se iz vodenih rastvora mogu ukloniti Al(III), La(III) i ZrO^+ -modifikovanim klinoptilolitom [76]. Zeolit modifikovan cirkonil-jonom može da ukloni više od 90% fluorida iz rastvora početne koncentracije $2,5 \text{ mg F}^- \text{ dm}^{-3}$ [76]. La(III)-modifikovan zeolit je dobar adsorbent i fosfat-jona čak i pri vrlo malim koncentracijama ($1,5 \text{ mg dm}^{-3}$) ovog jona. Pokazano je da se efikasnost povećava tokom nekoliko ciklusa regeneracije rastvorom NaCl koncentracije $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ [77].

Modifikacija površine zeolita pomoću površinski aktivnih supstanci omogućava da se hidrofilna površina prevede u hidrofobnu što omogućava da modifikovani zeolit bude adsorbent organskih molekula. Modifikacijom se može postići i da površina promeni naelektrisanje – postane pozitivno naelektrisana i time dostupna za vezivanje anjona. U tu svrhu najčešće se koriste soli čiji su katjoni kvarterni amini: heksadeciltrimetilamonijum-bromid (HDTMABr); oktadecil-dimetilbenzilamonijum-hlorid (ODMBACl) ili benzalkonijum-hlorid (BC) [78-80]. Kvarterni amini predstavljaju površinski aktivne supstance koji se sastoje od nepolarnog linearnog ili razgranatog ugljovodoničnog lanca, ili aromatične grupe i polarne, katjonske grupe. Dimenzije katjona surfaktanata znatno su veće od otvora na ulazu u kanale/šupljine alumosilikatne rešetke pa se njihovo vezivanje za zeolit dešava samo na površini zeolita [81]. Pri malim koncentracijama surfaktanata na površini zeolita nastaje monosloj (slika 1.17a). Ovako modifikovana površina je hidrofobna i pogodna je za adsorpciju nepolarnih i slabo polarnih organskih supstanci. Pri većoj koncentraciji surfaktanta nastaju micle (slika 1.17b) [82].

Pri još većim koncentracijama surfaktanta, nepolarni delovi međusobno uspostavljaju slabe interakcije („hidrofobno-hidrofobno”) i na taj način obrazuju dvosloj prikazan na slici 1.17c. Hidrofilni, pozitivno naelektrisani krajevi iz drugog sloja usmeravaju se ka spoljašnosti i tako postaju dostupni za vezivanje anjona iz rastvora [83]. Nepolarni, hidrofobni krajevi surfaktanta vezuju se u organskom delu dvosloja.



Slika 1.17 Šematski prikaz površine zeolita na kojoj je surfaktant u obliku: a) monosloja; b) micle; c) dvosloja.

Termička analiza (TG-DTG) omogućava da se na jednostavan način utvrdi da li se na površini zeolita obrazovao monosloj ili dvosloj. Kod zeolita sa dvoslojem, na DTG-krivoj uočavaju se dva pika, sa maksimumima na oko 200 i 400 °C koji redom odgovaraju raskidanju veza između slojeva surfaktanta, i raskidanju veze između surfaktanta i površine zeolita. Kada je na površini zeolita surfaktant obrazovao monosloj, na DTG-krivoj se uočava samo pik na 400 °C koji odgovara raskidanju veze između surfaktanta i zeolita [84].

1.3. Primena zeolita

Različite primene zeolita zasnivaju se na njegovim adsorpcionim, jono-izmenjivačkim i katalitičkim svojstvima. Pored toga, zeoliti su termički stabilni u širokom opsegu temperatura, sadrže kisele centre, imaju malu gustinu, veliku zapreminu pora, mogućnost da se modifikuju, a otvori na ulazu u poroznu rešetku su molekulskih dimenzija. U daljem tekstu biće prikazano nekoliko oblasti primene zeolita.

Razdvajanje gasova. Porozna struktura omogućava da se zeoliti koriste za razdvajanje gasova, ali i za njihovo skladištenje. Dobijanje prirodnog gasa velike energetske vrednosti podrazumeva uklanjanje ugljen-dioksida i azota zbog čega su mnogi sintetički zeoliti poput ZSM-5 [85], 13X [86], β [87] i 5A [88] ispitani u postupku razdvajanja smeša CH_4/CO_2 i CH_4/N_2 . U kontaktu zeolita sa smešom CO_2/CH_4 favorizovana je adsorpcija CO_2 pa se sadržaj metana u prirodnom gasu značajno povećava [89]. Selektivnost ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} > 200$) u postupcima razdvajanja gasova prikazana je u tabeli 1.3. Uočava se da se adsorpcioni kapacitet smanjuje u nizu $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CO} > \text{N}_2$ [85].

Tabela 1.3 Selektivnost zeolita ZSM-5 u odnosu na pojedine gasove iz različitih gasnih smeša [85].

Vrsta gasa	CO_2/N_2	CO_2/CO	CO_2/CH_4	CH_4/N_2	CH_4/CO	CO/N_2
Selektivnost ZSM-5	20-25	15-18	5-6	3	3	1,3

Velika zapremina mikropora zeolite čini pogodnim za skladištenje vodonika. U tu svrhu ispitivani su uglavnom sintetički zeoliti poput Na-LEV, H-OFF, Na-MAZ i Li-ABW [90]. Maksimalni adsorpcioni kapacitet u odnosu na vodonik pokazuje Na-LEV (2,07 mas.%), dok Li-ABW može da veže 1,02 mas.% H₂ [90].

Kataliza. U nekoliko industrijski značajnih procesa kao što su krekovanje u naftnoj industriji, alkilovanje, izomerizacija, polimerizacija, hidrogenovanje i dehidrogenovanje zeoliti se primenjuju kao katalizatori [57]. Zbog velike selektivnosti i termičke stabilnosti, zeolit ZSM-5 se upotrebljava kao katalizator pri prevođenju metanola u alkene malih molarnih masa (MTO tehnologija, engl. methanol to olefins technology) ili u visokooktanski benzin (MTG tehnologija, engl. methanol to gasoline technology). Primena zeolita u petrohemijskoj industriji značajna je sa nekoliko aspekata: ekološkog stanovišta, dobrog prinosa benzina, kao i smanjenja troškova proizvodnje s obzirom na jednostavan postupak regeneracije. Uklanjanje nataloženog koksa sa inaktiviranog katalizatora obavlja se zagrevanjem na 500-600 °C u struji kiseonika [91-94].

Jono-izmenjivači. Prisustvo pokretljivih katjona u rešetki zeolita, kao i mogućnost njihove izmene sa drugim katjonima omogućava primenu zeolita u različitim industrijskim postupcima. Najveća primena zeolita je u industriji deterdženata gde zeolit predstavlja zamenu za polifosfate. Rezultati velikog broja istraživanja ukazuju da se zeolit može koristiti kao efikasan jono-izmenjivač u postupcima prečišćavanja komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Amonijum-jon, prema kome zeolit pokazuje veliki afinitet moguće je u potpunosti ukloniti primenom zeolita, kao i jone teških metala poput Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺. Uz odgovarajuću modifikaciju, zeolit je efikasan adsorbent za oksoanjone arsena i hroma.

Afinitet zeolita prema radionuklidima i njegova inertnost prema radijaciji čini ga pogodnim za uklanjanje radioaktivnog otpada iz kontaminiranog zemljišta i vode. Ispitivanja ukazuju da se za zeolit vezuju Cs⁺- Sr²⁺- i Ur(VI)-joni [95, 96]. Na primer, iz rastvora koji sadrži 1-5 mg Ur(VI) dm⁻³ klinoptilolit ukloni 92-96,5% Ur(VI) [97, 98].

Nove primene. Prirodni zeolit je sa ekonomskog i ekološkog aspekta prihvatljiv adsorbent u postupcima očuvanja životne sredine. Zahvaljujući činjenici da nisu štetni po zdravlje čoveka i životinja [45,99], prirodni zeoliti se ispituju za primenu u farmaciji i poljoprivredi kao nosači različitih aktivnih komponenti (lekova, pesticida, mineralnih đubriva).

Novija ispitivanja pokazuju da modifikovani zeolit ima mogućnost adsorpcije različitih vrsta lekova kao i sposobnost njihovog kontrolisanog otpuštanja [100, 101]. Neophodno je da surfaktanti koji se koriste za modifikaciju površine zeolita budu farmaceutski opravdani i neškodljivi po zdravlje ljudi i životinja. U tu svrhu se za modifikaciju primenjuju benzalkonijum- i cetilpiridin-hlorid [102]. Ispitivanja u kojima je korišćen domaći zeolit kao nosač ibuprofena, diklofenak-dietilamina i diklofenak-natrijuma pokazala su da se sve tri supstance dobro vezuju za nosač, kao i da ne postoje interakcije aktivnih supstanci sa nosačem. Za sve tri ispitivane aktivne supstance utvrđeno je da se oko 45% aktivne supstance otpusti u rastvor tokom osam sati [100]. U slučaju sulfametaksazola i metronidazola rezultati su ukazali na veći afinitet nosača prema manje polarnim molekulama sulfametaksazola. Stepens desorpcije je veći kada je uzorak u praškastom obliku u odnosu na tabletu: 70% aktivne supstance otpusti se tokom jednog sata, dok se 95% ukupno otpusti za 12 sati. U slučaju tabletiranih uzoraka tokom 12 sati svega 40% aktivne supstance sa nosača pređe u rastvor [101].

Takođe, pokazano je da je kompozit Zn/eritromicin-modifikovani klinoptilolit moguće koristiti u tretmanu akni. Kompozit omogućava stabilnost eritromicina, koji se u dodiru sa kožom otpušta zajedno sa Zn-jonima [103].

Surfaktant-modifikovan zeolit je pogodan nosač i za različite pesticide. Pesticidi se otpuštaju sporije čime se povećava njihova efikasnost, a istovremeno se smanjuje zaostajanje pesticida u zemljištu i sprečava njihovo potencijalno dospevanje u podzemne vode [104-107]. Zeoliti kao suplementi zemljišta poboljšavaju biološku aktivnost i vrše remedijaciju zemljišta u industrijskim oblastima [108].

1.4 Nanokristalni zeolit

Nanokristalni zeolit, čije su čestice manje od 500 nm zbog svojih specifičnih svojstava može zameniti zeolit mikronskih dimenzija u mnogim katalitičkim i adsorbicionim procesima. Male dimenzija čestica zeolita razvijaju veliku specifičnu površinu i povećavaju broj površinski aktivnih centara. Razlog za to je porast broja atoma na spoljašnjoj površini čestica, gde se nalazi oko 30% od ukupnog broja strukturnih atoma, u odnosu na broj atoma unutar čestice [109]. Veliki broj aktivnih centara utiče na povećanje katalitičke aktivnosti zeolita, dok nanometarska veličina čestica skraćuje i ubrzava difuziju gostujućih jona i molekula u rešetki nanokristalnog zeolita [110]. U pripremi tankih filmova na bazi zeolita kao i različitih membrana najveći značaj ima koloidni zeolit čije čestice imaju dimenzije manje od 200 nm [111].

Pri sintezi zeolita nanometarskih dimenzija neophodno je obezbediti uslove u kojima će nukleacija u odnosu na rast kristala biti dominantan proces. Uočeno je da temperatura kristalizacije ispod 100 °C favorizuje nukleaciju i usporava rast kristala [112]. Kristalizacija se odigrava u dva koraka od kojih u prvom, u reakcionom gelu tokom 24 h na sobnoj temperaturi, dolazi do stvaranja stabilnih jezgara iz kojih u drugom koraku, nastaju kristalne nano-čestice. Drugi korak kristalizacije se odigrava tokom nekoliko dana ili nedelja. Vreme kristalizacije se značajno može smanjiti korišćenjem mikrotalasnog reaktora [109].

Hidrotermalnom kristalizacijom je moguće dobiti membrane za separaciju na bazi nanozeolita. Membrane na bazi nanozeolita pokazuju veliku selektivnost koja se ogleda u mogućnosti razdvajanja čestica čije se dimenzije razlikuju za svega 0,1 nm. Prva industrijska upotreba ovih membrana obuhvatila je primenu zeolita LTA u postupku dehidratacije etanola i *i*-propanola [113]. Nanozeoliti MFI, BEA, EMT i FAU se koriste i za sintezu nanokristalnog srebra koje ima jedinstvena optička, elektro i termička svojstva. Koristi se u proizvodnji solarnih senzora [110, 114]. S obzirom da su brojna ispitivanja pokazala da nanokristalni zeolit A i Y, kao i zeoliti strukturnog tipa LTL i EMT nisu toksični [115, 116] i da srebro pokazuje dobru antibakterijsku aktivnost, sve više se ispituje primena Ag-obogaćenog zeolita u medicini. Rezultati ukazuju da Ag-obogaćen FAU (AgX i AgY) pokazuje

antibakterijsku aktivnost prema *Escherichia coli* [117] i *Pseudomonas aeruginosa* [118]. Osim toga, pokazalo se da je nanozeolit pogodan nosač za veliki broj antibiotika, acetil-salicilata ili ibuprofena [119-121]. U slučaju zeolita Y sa različitim Si/Al molskim odnosom (5, 30, 60) količina adsorbovane aktivne komponente kao i stepen otpuštanja pokazuju zavisnost od Si/Al molskog odnosa. Što je odnos manji, adsorpcija je bolja. Ovo je pripisano sposobnosti Al da sa aktivnom komponentom obrazuje kompleks na površini zeolita [120].

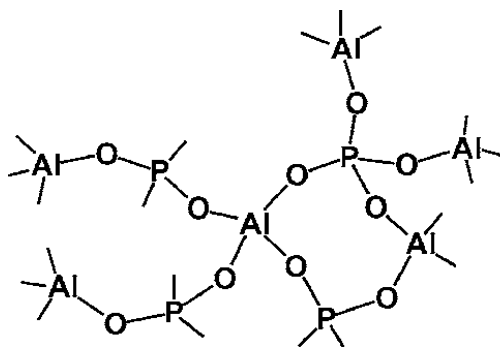
NEORGANSKI POLIMERI SA STRUKTURNIM SVOJSTVIMA ZEOLITA

2.1 Strukturna svojstva poroznih fosfata

Nakon razvoja sintetičkih mikroporoznih alumosilikata istraživanja su postepeno usmerena ka dobijanju novih, nesilikatnih materijala. Imajući u vidu strukturne sličnosti između SiO_2 i AlPO_4 , u kojima su i Si i P tetraedarski koordinirani, početkom osamdesetih godina prvi put su sintetisani mikroporozni alumofosfati [122]. Za razliku od alumosilikata, za porozne alumofosfate karakteristična je još izraženija strukturna i hemijska raznolikost koja se može uređivati menjanjem uslova sinteze.

Porozna alumofosfatna rešetka (AlPO) nastaje naizmeničnim povezivanjem tetraedarskih AlO_4^- i PO_4^- gradivnih jedinica preko zajedničkih atoma kiseonika (slika 2.1). Molski odnos Al/P po pravilu iznosi 1 pa je kristalna rešetka alumofosfata, za razliku od alumosilikatne, elektroneutralna. Alumofosfati su slabo hidrofilni, što je posledica samo razlike u elektronegativnosti atoma Al (1,5) i P (2,1), s obzirom da u strukturi nisu prisutni izmenjivi katjoni.

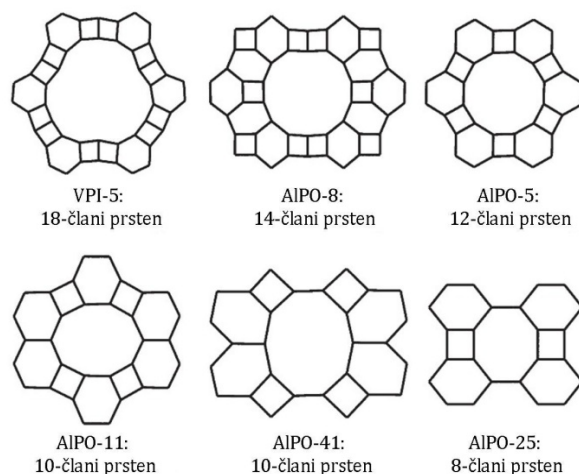
Hemijski sastav mikroporoznih alumofosfata može se predstaviti sledećom opštom hemijskom formulom:



Slika 2.1. Povezivanje AlO_4^- i PO_4^- jedinica u alumofosfatnoj rešetki.

Za razliku od alumosilikate rešetke kod koje su osnovne gradivne jedinice uvek tetraedri, u alumofosfatnoj kristalnoj rešetki gradivne jedinice su različiti poliedri (AlO_5 , $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$). S obzirom na mogućnost Al da bude različito koordiniran, povećan je broj mogućnosti pri povezivanju gradivnih jedinica, a time i strukturna raznolikost.

Do danas je u literaturi opisano skoro sedamdeset različitih struktura alumofosfata, AlPO_n (n - broj koji predstavlja određeni strukturni tip). Neke od njih su izomorfne sa strukturama zeolita poput AlPO-17 (erionit), AlPO-20 (sodalit) ili AlPO-24 (analcim), dok veliki broj alumofosfata ima jedinstvenu građu poput VPI-5 , AlPO-5 , -11, -14, -18, -31 i -33 (slika 2.2).

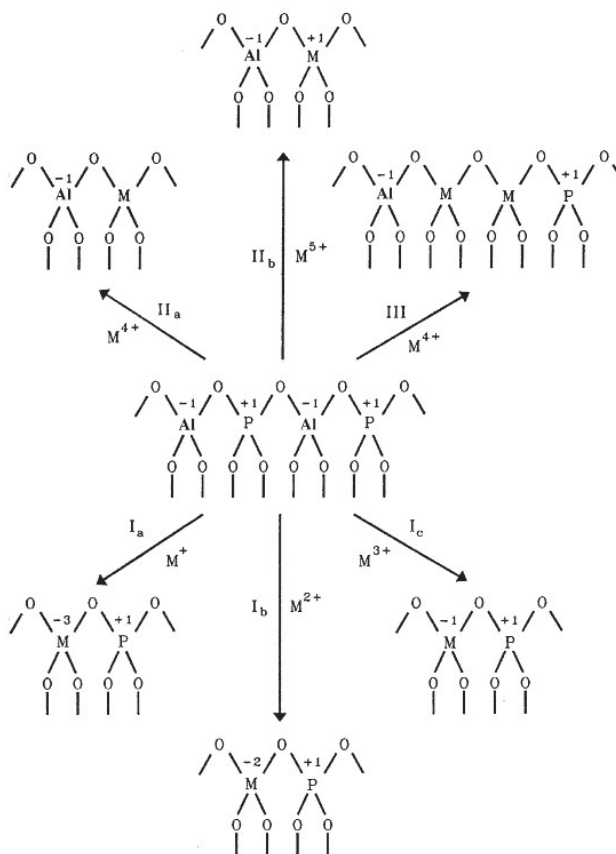


Slika 2.2 Nekoliko najvažnijih AlPO_n molekulskih sita sa različitim veličinama pora.

Atomi aluminijuma i fosfora u alumofosfatnoj rešetki mogu se delimično ili potpuno zameniti drugim elementima. Ovim se postiže promena kiselosti, naelektrisanja, redoks i katalitičkih svojstava. Izomorfnom supstitucijom aluminijuma, katjonima M nastaju metal-supstituisani alumofosfati (MAPO_n) ili metalofosfati (MPO_n). Osim toga, atomi fosfora mogu se delimično zameniti silicijumom čime nastaje anjonska silikoalumofosfatna rešetka (SAPO_n). Na kristalografske položaje Al, P i/ili Si atoma u rešetki SAPO mogu se ugraditi različiti katjoni i tako dobiti metal-supstituisani SAPO (MSAPO_n). Literaturni podaci

ukazuju da 17 elemenata Periodnog sistema može zameniti Al^{3+} i/ili P^{5+} u kristalnoj rešetki AlPO (Be, B, Mg, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Ge, Ga i As) [123].

Metal-modifikovani alumofosfati nastaju izomorfnom supstitucijom koja se odigrava prema različitim mehanizma (slika 2.3): 1) mehanizam I (a-c) podrazumeva izmenu atoma aluminijuma jedno-, dvo- ili tro-valentnim katjonima prelaznih elemenata pri čemu nastaju M-O-P veze; 2) mehanizam II (a-b) označava supstituciju fosfora četvero- ili peto-valentnim katjonima čime nastaju veze M-O-Al, i 3) mehanizam III obuhvata delimičnu izmenu i atoma Al i atoma P četvorovalentnim katjonima. Rezultati strukturnih ispitivanja ukazuju da u alumofosfatnoj rešetki mogu da nastanu sledeće vrste veza: Al-O-P, Si-O-Si, Si-O-Al, M-O-P, M-O-P-O-M [124].



Slika 2.3. Šematski prikaz mogućih mehanizama izomorfne supstitucije atoma Al i P u kristalnoj rešetki alumofosfata [123].

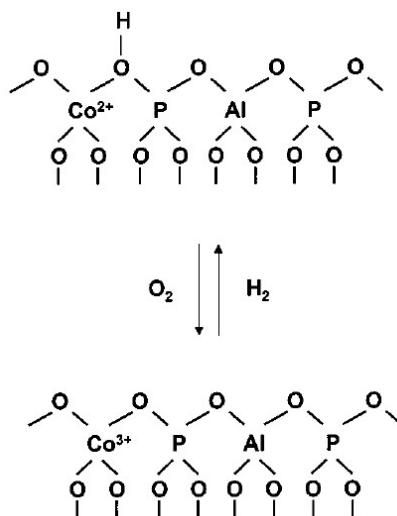
Prema vrednosti molskog odnosa Al/P alumofosfati i njihovi metal-supstituisani derivati se dele u dve grupe. Prvu čine alumofosfati sa molskim odnosom Al/P=1 koji su elektroneutralni. Drugu grupu čine alumofosfati kod kojih je Al/P<1 i čija je rešetka negativno naelektrisanana. Kod alumofosfata sa negativno naelektrisanom rešetkom, Si⁴⁺-joni supstituišu P⁵⁺-jone (SAPO), ili katjoni dvovalentnih metala M²⁺ (M=Mn²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺) supstituišu Al³⁺-jone (MAPO). Negativno naelektrisanje rešetke kompenzuju katjoni templata koji sa rešetkom obrazuju Si-O(H)-Al veze i doprinose nastanku Brenštedovih kiselih centara [125].

2.2. Metal-modifikovani porozni fosfati (MAPO)

Prisustvo jona prelaznih elemenata u kristalnoj rešetki alumofosfata i silikoalumofosfata mikroporoznim fosfatima daje jedinstvena svojstva i omogućava njihovu primenu kako u katalitičkim procesima, tako i u procesima adsorpcije i separacije.

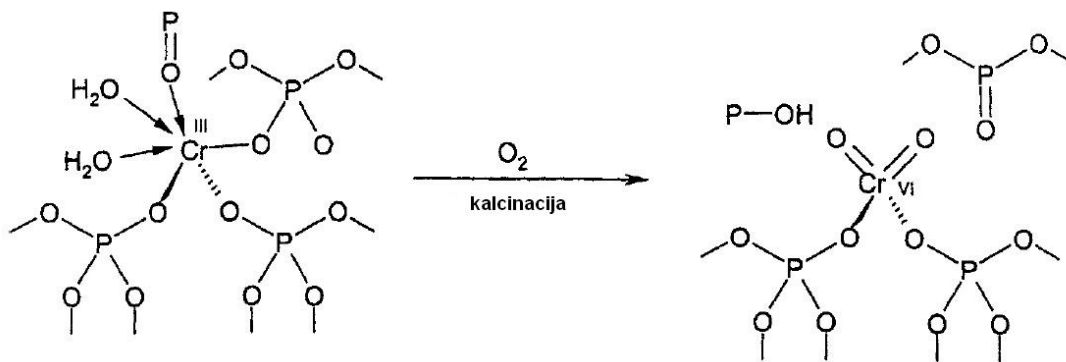
U daljem tekstu biće opisana supstitucija katjona metala koji su značajni za ovaj rad, kao i kratak osvrt na svojstva dobijenih MAPO i MSAPO materijala.

Kobalt. Co(II)-joni se mogu ugraditi u različite strukturne vrste AlPO i SAPO materijala. Elektronska konfiguracija Co(II)-jona (d⁷) uslovljava malu razliku u energiji stabilizacije za tetraedarsko i oktaedarsko ligandno polje zbog čega ovi joni grade stabilne tetraedarske komplekse za razliku od većine drugih katjona prvog prelaznog niza koji favorizuju oktaedarsku koordinaciju [126]. Kod CoAPO materijala tokom kalcinacije može doći do delimične oksidacije Co(II) u Co(III) što je potvrđeno različitim spektroskopskim tehnikama poput elektron-spin rezonantne spektroskopije (ESR), proširene rendgenske spektroskopije za detalje strukture (EXAFS) i spektroskopije u vidljivom delu spektra (VIS). Co(III) se može redukovati do Co(II) vodonikom na povišenoj temperaturi što je prikazano šematski na slici 2.4.



Slika 2.4 Šematski prikaz redoks reakcija u CoAPO-5 molekulskom situ [127].

Hrom. Hrom(III) po pravilu obrazuje oktaedarske komplekse zbog čaga se teško ugrađuje u AlPO ili SAPO kristalnu rešetku. Ispitivanja ukazuju da je u CrAPO-14, samo 4-5% oktaedarski koordiniranih Al(III)-jona zamenjeno Cr(III) [128]. Slika 2.5 prikazuje da Cr(III) u strukturi CrAPO-n nije u pravom smislu strukturni atom. Tokom kalcinacije Cr(III) se obično oksiduje u Cr(VI) što može da dovede do narušavanja kristalne strukture [129].



Slika 2.5 Koordinaciona sfera Cr(III)-jona pre i nakon kalcinacije CrAPO-5 [129].

Mangan. Mangan (II) može biti strukturni atom u različitim AlPO-n sistemima kao što su MnAPO-5, -11, -31 ili -41 [130-132]. U alumofosfatnoj rešetki Mn(II)-joni najčešće zauzimaju tetraedarske položaje aluminijuma. Proučavanjem

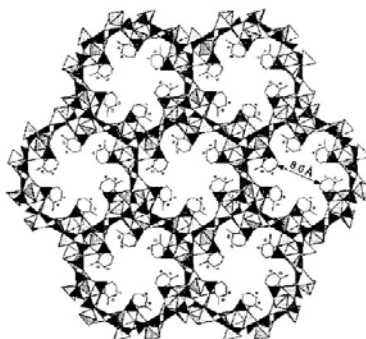
MnAPO-11 sa različitim sadržajem Mn(II) zaključeno je da sa povećanjem sadržaja mangana prisustvo nestrukturnih Mn(II)-jona raste [133].

Cink. Cink-joni grade stabilne kako oktaedarske, tako i tetraedarske komplekse zbog čega je očekivano da se lako ugrađuju u alumofosfatnu rešetku. Ispitivanja su pokazala da se joni cinka u alumofosfatnoj rešetki mogu naći kao strukturni atomi ali i u šupljinama rešetke. Za razliku od Mn(II), u alumofosfatnoj rešetki ZnAPO-34 čak je 20% atoma aluminijuma zamenjeno cinkom. Analiza kalcinisanog ZnAPO-34 ukazuje da se pri kalcinaciji koordinacioni broj cinka smanjuje sa 4 na 3 što je objašnjeno obrazovanjem Luisovih kiselih mesta [134].

Sposobnost cink(II)-jona da relativno lako supstituiše atome aluminijuma u velikom procentu dovela je do otkrića poroznih cinkfosfata (ZnPO). Do danas je poznato više od sto različitih jednodimenzionih – lančastih ZnPO [135], dvodimenzionih – slojevitih [136] i trodimenzionih - umreženih cinkfosfata [137] među kojima su neki izostrukturalni sa strukturama zeolita (SOD ili FAU).

Porozni ZnPO sistemi nastaju međusobnim povezivanjem tetraedarskih gradivnih jedinica fosfora (PO_4 , HPO_4 , H_2PO_4) sa tetra- (ZnO_4), penta- (ZnO_5 ili $\text{ZnO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$) i/ili hekso-koordiniranim (ZnO_6) jedinicama cinka. Pored toga, u ZnPO rešetki mogu nastati Zn-O-Zn veze i gradivne jedinice poput: dimera- Zn_2O_2 , trimera Zn_3O_3 , ili klastera - Zn_7O_6 tipa [66, 138].

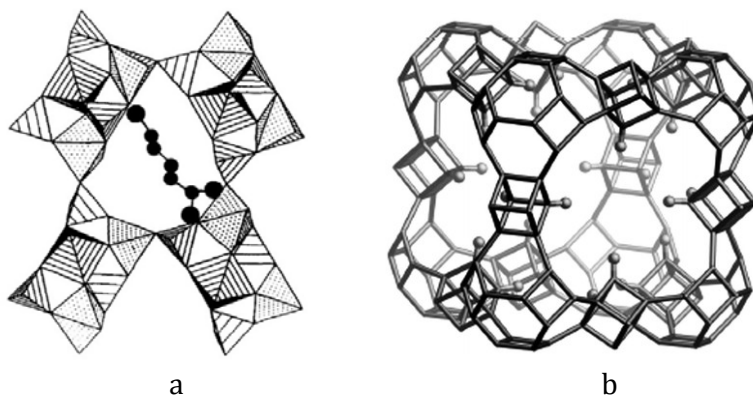
Otvori na ulazima u kanale cinkfosfatne rešetke zavise od broja međusobno povezanih gradivnih jedinica koji može iznasti od 4-24 [139]. Na slici 2.6 prikazana je struktura ND-1 u kojoj su otvori na ulazu u kanale 24-člani prstenovi.



Slika 2.6. Struktura ND-1 [139].

Cinkfosfati su po pravilu termički nestabilni što je posledica interakcije atoma azota iz molekula templata i cinka iz cinkfosfatne rešetke. Tokom kalcinacije templat se razgrađuje, a kristalna struktura najčešće urušava [66].

Galijum. Galijum je sličan aluminijumu i lako gradi porozna jedinjenja na bazi fosfata, tzv. galofosfate (GaPO). Kristalna rešetka galofosfata, slična je alumofosfatnoj, nastaje međusobnim povezivanjem GaO_4 tetraedara, GaO_5 trigonalnih piramida i/ili GaO_6 oktaedara sa tetraedarskim jedinicama fosfora. Poznat je veliki broj različitih GaPO što sa jedinstvenim strukturama, što sa strukturama sličnim alumofosfatima [140]. Galofosfati najčešće kristališu u prisustvu fluorid-jona koji u strukturi gradi mostove između atoma Ga ili se nalazi u otvorima izvan rešetke povezujući templat i rešetku. Interakcije fluorida sa galofosfatnom rešetkom uzrok su male termičke stabilnosti ovih materijala. Na slici 2.7a prikazan je deo kristalne rešetke trodimenzionalnog fluorogalofosfata, ULM-3 koju obrazuju PO_4 , GaPO_4F i GaO_4F_2 gradivne jedinice [141], dok je na slici 2.7b prikazan kloverit. Kloverit je trodimenzionalni galofosfat sa jedinstvenom strukturom koja sadrži pore velikih dimenzija nastale povezivanjem 8- i 20-članih prstenova. Prečnik na ulazu u 20-člane kanale koji nastaju naizmeničnim povezivanjem petokoordiniranih atoma galijuma i tetraedarski koordiniranih atoma fosfora iznosi 1,32 nm, dok je prečnik šupljine oko 3,0 nm. Za ovu strukturu karakteristično je da su fluorid-joni smešteni u centru 4-članih dvostrukih prstenova (D4R), dok su OH-grupe usmerene ka centru 20-članog prstena [142, 143].

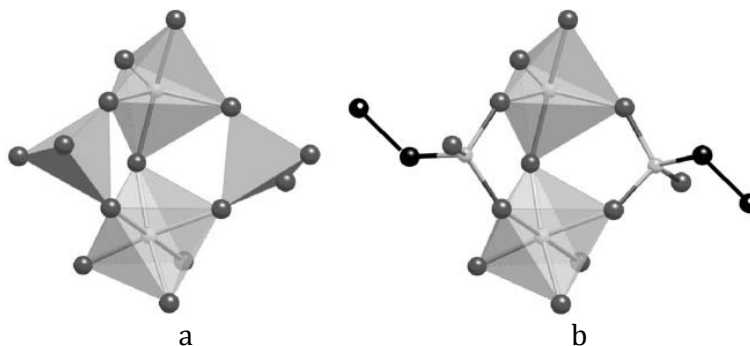


Slika 2.7 a) 10-člani prsten u strukturi ULM-3 galofosfata unutar kojeg se nalazi 1,5-diaminopentan [141] i b) 20-člani prsten u strukturi kloverita [143].

2.2.1 Porozna metal-organska jedinjenja (MOF)

Karakteriše ih velika poroznost, razvijena površina, kao i ravnomerna raspodela pora. Zbog svojih jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava, a pre svega male gustine, nalaze primenu u brojnim industrijskim procesima kao katalizatori, za skladištenje ili separaciju gasova, ili u farmaceutskoj industriji kao nosači lekova [144].

U strukturnom pogledu, MOF su porozni polimeri nastali povezivanjem jona metala i ugljenika iz organskih grupa preko atoma kiseonika. Za razliku od alumofosfata, gde se tetraedarski koordinirani aluminijum i fosfor naizmenično povezuju (slika 2.8a), u MOF sistemima su organske grupe neka vrsta kopče koja povezuje tetraedare u čijem su središtu atomi metala (slika 2.8b). U porama kristalne rešetke nalaze se obično molekuli rastvarača koji se lako uklanjaju zagrevanjem. Specifična površina MOF materijala je velika pa tako MIL-101 ima specifičnu površinu veću od $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [145]. U odnosu na druge porozne materijale MIL-101 ima najveći adsorpcioni kapacitet za ugljen-dioksid (na $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i 50 bar $40 \text{ mmol CO}_2 \text{ g}^{-1}$). MIL-101 je termički stabilan do $275 \text{ }^\circ\text{C}$, u hidrotermalnim uslovima zadržava kristaliničnost zbog čega je jedan od najviše ispitivanih MOF materijala [146].



Slika 2.8 Šematski prikaz gradivnih jedinica u strukturi: a) AlPO; b) MOF [147].

U porama MOF moguće je skladištiti vodonik i metan [148, 149]. Koriste se u različitim katalitičkim procesima poput hidrogenacije, esterifikacije ili oksidacije ugljen-monoksida [150], a ispituje se i njihova primena kao nosača lekova [151].

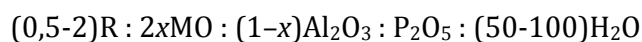
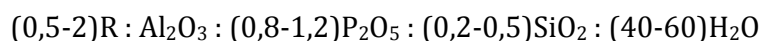
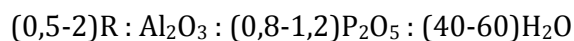
Glavni nedostatak MOF sistema je njihova mala termička stabilnost koja je ograničena na 350-400 °C, retko i do 500 °C. Zagrevanjem dolazi do urušavanja kristalne strukture [147].

2.3 Sinteza poroznih fosfata

2.3.1 Kristalizacija u hidrotermalnim uslovima

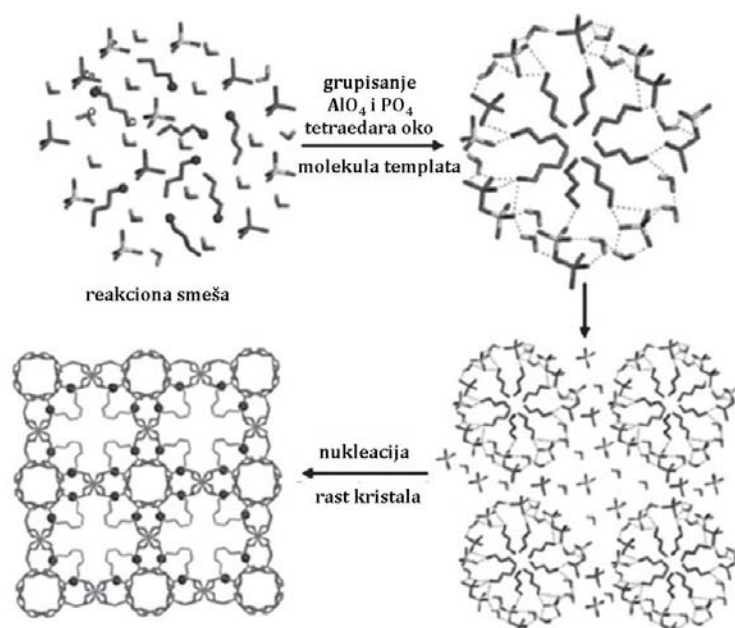
Porozni alumofosfati kristališu u hidrotermalnim uslovima, na povišenoj temperaturi ($t=100-250$ °C) i povišenom, autogenom pritisku pri čemu je uočeno da AlPO i SAPO kristališu na višim temperaturama u odnosu na MAPO. Na obrazovanje specifične strukture utiču osim sastava reakcione smeše, temperature i pritiska i vreme kristalizacije, pH kao i vrsta templata. Iz reakcione smeše istog sastava menjajući temperaturu kristalizacije moguće je dobiti različite kristalne sisteme. Na primer, CoSAPO-14 i CoSAPO-34 kristališu iz iste reakcione smeše na različitim temperaturama, 125 i 160 °C, redom [152]. Optimalna vrednost pH iznosi 3 do 10. Jako kisela sredina ($\text{pH}<3$) može da dovode do kristalizacije neporoznog aluminijum-fosfata, dok bazna sredina ($\text{pH}>10$) usporava brzinu kristalizacije i rast kristala [153].

Reakciona smeša najčešće sadrži vodu kao rastvarač, a templati su amini i kvaterne amonijum-soli. Kao izvor aluminijuma obično se upotrebljava aluminijum-izopropoksid ili hidratizani aluminijum-oksidi, dok se fosforna kiselina koristi kao izvor fosfat-jona. U sintezi MAPO, SAPO i MSAPO kao izvor M-jona upotrebljavaju se najčešće acetati i sulfati. Reakciona smeša iz koje kristališu AIPO, SAPO i MAPO materijali se najčešće može predstaviti moljskim odnosom reaktanata:



gde je: R - oznaka za amin ili kvaternu amonijum so; x - ima vrednost od 0,005 do 0,333 [126].

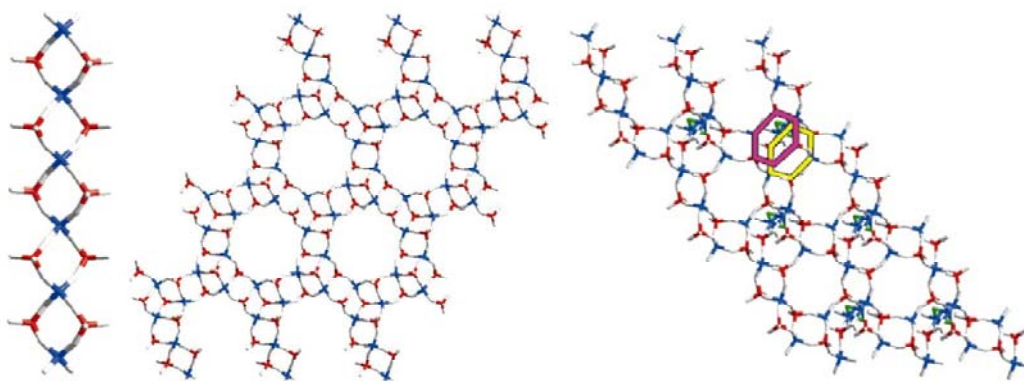
Složenost procesa hidrotermalne kristalizacije, kao i činjenica da se odvija u zatvorenim sudovima (autoklavima) gde se hemijski procesi koji se neprestano menjaju sa vremenom ne mogu kontrolisati, otežava proučavanje mehanizma kristalizacije. Pretpostavlja se da su organske i neorganske grupe u reakcionoj smeši haotično raspoređene što je šematski prikazano na slici 2.9.



Slika 2.9 Šematski prikaz obrazovanja mikroporozne rešetke [154].

Tokom kristalizacije templat interaktuje sa ovim grupama tako što se neorganske tetraedarske jedinice grupišu oko templata i nastaje AlPO rešetka u kojoj templat može da ima dvojnu ulogu: stabilizuje šupljine i kompenzuje negativno naelektrisanje anjonske AlPO rešetke.

U toku kristalizacije može doći do različitog povezivanja tetraedarskih jedinica: preko rogljeva što daje jedno-dimenzionalne (1D), odnosno, lančaste strukture; preko zajedničkih ivica, 2D ili slojevite strukture i preko zajedničkih stranica, 3D ili prostorne rešetke (slika 2.10).



Slika 2.10 Jedno-, dvo- i tro-dimenzionalni alumofosfati

(Al-plava, P-crvena, O-bela) [155].

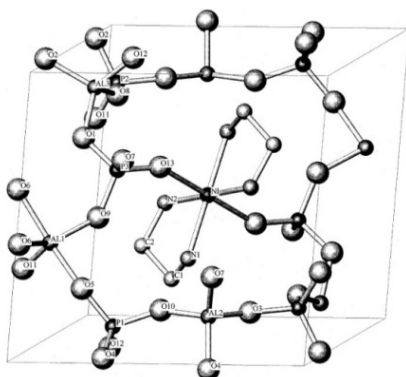
Pretpostavlja se da alumofosfati nastaju tako što se lanci nastali povezivanjem 4-članih prstenova (Al_2P_2) međusobno umrežavaju (unakrsno povezuju) gradeći slojeve, ili 3D prostorne rešetke.

2.3.1.1 Strukturni usmerivači (templati)

Do kristalizacije alumofosfata dolazi jedino u prisustvu organske komponente koja ima ulogu strukturnog usmerivača. Ukoliko alumofosfat kristališe u odsustvu templata, dolazi do obrazovanja neporoznih produkata: najčešće alumofosfata sa strukturom kristobalita ili tridimita [156]. Do sada je više od osamdeset različitih amina i kvaternih amonijum-soli korišćeno u sintezama alumofosfata, pri čemu je utvrđeno da različiti templati mogu da dovedu do

nastanka iste kristalne rešetke, ali i da jedan templat, u zavisnosti od uslova kristalizacije, dovede do kristalizacije različitih alumofosfata. AlPO-5 može nastati u prisustvu više od dvadeset različitih templata, dok se u prisustvu di-*n*-propilamina mogu dobiti AlPO-11, MAPO-39, CoAPO-43 [157-160]. Takođe, utvrđeno je da stepen izomorfne supstitucije aluminijuma jonima metala zavisi od vrste templata [127].

U strukturi alumofosfata, osim organske komponente, ulogu strukturnog usmerivača mogu imati i kompleksi prelaznih metala. *Bis*(ciklopentadienil)-kobalt(III)-jon ima ulogu templata u kristalizaciji AlPO-5 i SAPO-16 [161, 162]. *Dihidroksobis*(etilendiamin)nikal(II)-jon je templat u kristalizaciji AlPO-34 (slika 2.11) [163, 164].

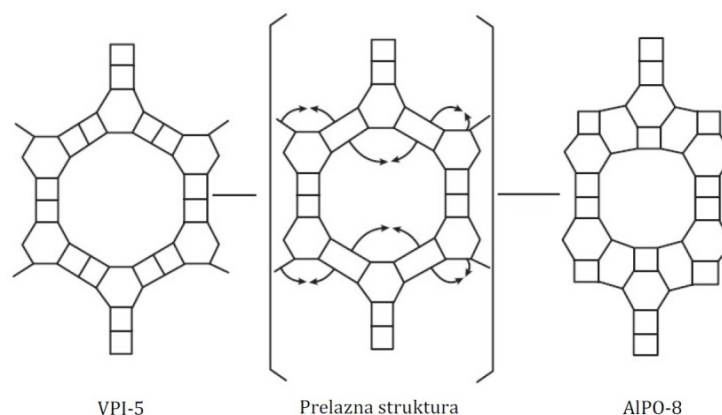


Slika 2.11 AlPO-34 sa Ni(II)-kompleksom kao templatom [164].

U nekim slučajevima, tokom hidrotermalne kristalizacije može doći do razgradnje templata, a ulogu strukturnog usmerivača preuzimaju produkti razgradnje. Amonijum-joni nastali razgradnjom heksametilentaamina su templat za kristalizaciju AlPO-15 i CoAPO-15 [165]. Takođe, ponekad je neophodno primeniti smešu templata. Reakcioni gel iz kog kristališe SAPO-37 (FAU-kod) sadrži tetrapropilamonijum-hidroksid (TPAOH) i tetrametilamonijum-hidroksid (TMAOH). U rešetki SAPO-37 TMA⁺-katjon je u sodalitom kavezu, dok je TPA⁺-katjon u superkavezu [104]. Takođe, u sintezi AlPO-52 potrebno je koristiti tri-*n*-propilamin i tetraetilamonijum-hidroksid (TEAOH), iako je u rešetki AlPO-52 prisutan samo TEA⁺-jon [166].

Organska komponenta se iz rešetke uklanja kalcinacijom. Kalcinacija se najčešće izvodi u struji vazduha ili kiseonika u temperaturnom intervalu od 400 do 600 °C. U nekim slučajevima, tokom razgradnje organske komponente dolazi do transformacije kristalne rešetke iz jedne kristalne faze u drugu, npr. AlPO-21 (AWO) u AlPO-25 (ATV) [167].

Takođe, dehidratacija alumofosfata ponekad dovodi do transformacije kristalne strukture alumofosfata. U rešetki VPI-5 molekuli vode sa alumofosfatnom rešetkom uspostavljaju vrlo jake vodonične veze i zagrevanjem na 130 °C, dolazi do dehidratacije i transformacije VPI-5 u AlPO-8.



Slika 2.12 Transformacija VPI-5 u AlPO-8 [168].

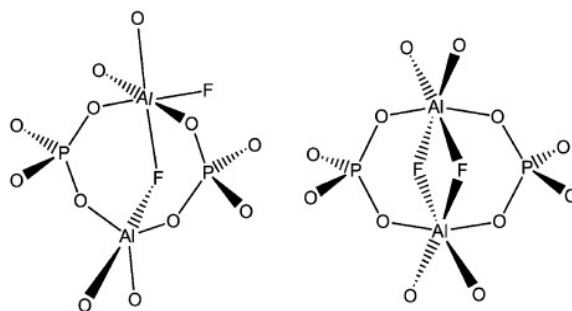
Na slici 2.12 prikazani su 18-člani prstenovi u rešetki VPI-5, kao i prelazna struktura u kojoj dolazi do reorganizacije tetraedarski koordiniranih atoma fosfora iz SBU tipa 6-4 u SBU tip 6-6 i 6-6-4, nakon čega nastaje AlPO-8 za koji su karakteristični 14-člani prstenovi [168].

2.3.2 Kristalizacija u hidrotermalnim uslovima u prisustvu fluorida

Kristalizacija AlPO-34 i ULM-n zahteva prisustvo fluorid-jona u reakcionoj smeši. Obrazovanjem Al-F-Al, odnosno, Ga-F-Ga veza fluorid-joni postaju strukturni atomi. Utvrđeno je da fluorid-joni imaju tri važne uloge pri kristalizaciji AlPO i MAPO:

- utiču na bolju rastvorljivost reaktanta, što usporava nukleaciju i sprečava nastanak neporoznih produkata.
- snižavaju vrednost pH reakcione smeše i usporavaju rast kristala što omogućava dobijanje većih kristala sa manje defekata u strukturi.
- interaktuju sa neorganskim delom rešetke poput strukturnog usmerivača. Fluorid-joni pokazuju osobine bidentatnog liganda gradeći most između atoma aluminijuma (ili galijuma u GaPO), što doprinosi dodatnoj stabilnosti kristalne rešetke [169].

AlPO-34, strukturni analog kabazita, kristališe u prisustvu F⁻-jona i povećava koordinacioni broj atoma Al sa 4 na 5 i/ili 6 (slika 2.13). Veze sa fluorid-jonima se raskidaju tokom kalcinacije i jedinična ćelija iz triklične prelazi u romboedarsku [170].



Slika 2.13 Šematski prikaz Al-F-Al veza unutar 4-članog prstena [171].

2.3.3 Kristalizacija u mikrotalasnom reaktoru

Kristalizacija alumofosfata značajno se ubrzava primenom mikrotalasa. Prednost ovog načina zagrevanja je u homogenom prenosu toplote kroz celu reakcionu smešu čime se uklanja temperaturni gradijent koji postoji tokom klasičnog zagrevanja. Pretpostavlja se da mikrotalasi dovode do raskidanja vodoničnih veza čime se ubrzava rastvaranje reaktanata i doprinosi bržem uspostavljanju Al-O-P veza. Dobijeni proizvod sadrži čestice ujednačenijih dimenzija i morfologije [126, 172]. Veliki monokristali AlPO-5 mogu nastati u mikrotalasnom reaktoru za 60 sekundi na 180 °C [173]. SAPO-11 i AlPO-11 pri

klasičnom zagrevanju kristališu tokom 30 sati, dok u mikrotalasnom reaktoru za 10 minuta [172].

2.3.4 Jonotermalna kristalizacija

Novija istraživanja ukazuju da je jonotermalnom sintezom moguće dobiti AlPO [174, 175] CoAPO [176], GaPO [177], kao i druge porozne materijale različitog hemijskog i strukturnog sastava. U odnosu na tradicionalni hidrotermalni postupak koji podrazumeva primenu rastvarača i templata, u jonotermalnom postupku se koriste jonske tečnosti koje imaju dvojnu ulogu: rastvarača i strukturnog usmerivača. Jonske tečnosti su soli sa malom temperaturom topljenja (<100 °C), stabilne su u širokom opsegu temperatura, imaju mali napon pare, pokazuju veliku viskoznost i nisu zapaljive. Pogodni su rastvarači kako za polarne, tako i za nepolarne supstance zbog čega mogu zameniti tradicionalne strukturne usmerivače u hidrotermalnom postupku [178, 179]. Jonske tečnosti se nakon upotrebe mogu i regenerisati [180].

U jonotermalnoj sintezi najčešće se koriste eutektičke smeše dve ili više supstanci čija je temperatura topljenja niža od temperature topljenja pojedinačnih komponenata. To su smeše halogenida, npr. holin-hlorida i organskih komponenti koje mogu da obrazuju vodonične veze sa halogenid-jonom: amidi, amini, alkoholi ili karboksilne kiseline. SiZ-2 i AlPO-CJ2 dobijeni su u prisustvu eutektičke smeše holin-hlorid/urea čija je temperatura topljenja 12 °C [180].

2.4 Primena poroznih fosfata

Porozni alumofosfati, zbog svoje strukturne i hemijske raznolikosti, kao i mogućnosti oblikovanja pora kroz uslove sinteze, nalaze primenu u brojnim katalitičkim reakcijama, ali i kao molekulska sita u procesima adsorpcije i separacije gasova.

Kataliza. Primena alumofosfata u katalitičke svrhe zavisi od strukture, veličine i oblika pora, kao i od redoks svojstava metala koji je prisutan u samoj

rešetki. Alumofosfati se koriste u reakcijama izomerizacije, dobijanja alkena malih molarnih masa iz metanola, ili u reakcijama oksidacije. U reakciji izomerizacije 1-butena ispitana je katalitička aktivnost MnAPO-31 i MnSAPO-31 pri čemu se pokazalo da MnSAPO-31 pokazuje bolju selektivnost i veću katalitičku aktivnost, što je pripisano većem broju kiselih centara [181].

SAPO-34, zbog velike termičke stabilnosti i selektivnosti, pokazao je dobru katalitičku aktivnost u dobijanju dimetil-etra iz metanola [182].

Katalitička aktivnost poroznih materijala na bazi fosfata ispitana je i u različitim reakcijama oksidacije. Cikloheksan je moguće direktno oksidovati do adipinske kiseline u prisustvu FeAPO-5 i FeAPO-31. U prisustvu FeAPO-5 nastaju uglavnom cikloheksanon i cikloheksanol kao sporedni proizvodi i prinos adipinske kiseline iznosi oko 15%. U prisustvu FeAPO-31 stepen konverzije je veći od 65% [183]. Ugradnjom dva i više različitih katjona prelaznih elemenata u AlPO rešetku povećava se katalitička aktivnost i raste selektivnost u odnosu na adipinsku kiselinu [184, 185].

Separacija i skladištenje gasova. U postupcima separacije CO₂/CH₄ najčešće se koristi SAPO-34 koji je oko 70 puta selektivniji prema ugljen-dioksidu u odnosu na metan [186, 187]. AlPO-18 takođe pokazuje dobru selektivnost (52-60) jer 8-člani kanali prečnika 0,38 nm omogućavaju ulaz samo molekula CO₂ čiji je prečnik 0,33 nm [188, 189].

AlPO-42 zbog malih dimenzija pora (0,4 nm) je pogodan za razdvajanje vodonika iz smeše gasova. Selektivnost AlPO-42 prema vodoniku povećava se u nizu H₂/CH₄, H₂/O₂, H₂/CO₂ i H₂/C₃H₈, i iznosi redom, 4,3; 6,1; 7,6 i 146 [190].

U cilju efikasnog korišćenja toplotne energije sve je aktuelnija primena tzv. toplotnih pumpi gde se kao adsorbcioni materijal osim zeolita mogu koristiti i porozni alumofosfati. SAPO-34 i AlPO-18 imaju kapacitet skladištenja vodene pare redom, 200 i 254 g/kg, a kapacitet se značajno ne smanjuje ni tokom 25 ciklusa [191, 192].

Kapacitet SAPO-34 sita za skladištenje vodonika iznosi 1,1 mas.% na 0,092 MPa i 77 K [193] i sličan je kapacitetu AlPO-5 i AlPO-53, koji su 1,0 i 1,30 mas.%, redom. ZnPO i ZrPO pokazuju slabija adsorbciona svojstva: 0,68 i

0,72 mas.% na 77 K i 1,7 MPa [194]. VSB-1 i VSB-5 (NiPO) pokazuju veći adsorpcioni kapacitet, 10 i 60 cm³ H₂ g⁻¹ na 0,08 MPa i 77 K. U slučaju VSB-1 dolazi do fizisorpcije vodonika, dok se kod VSB-5 već pri malim količinama vodonika javljaju jake interakcije između kristalne rešetke i molekula gasa [195]. Fizisorpcija kao postupak skladištenja vodonika privlači veliku pažnju pošto omogućava visok stepen adsorpcije i brzu desorpciju gasa što je neophodan preduslov da se neki materijal koristi za skladištenje vodonika u gorivim ćelijama [90].

EKSPERIMENTALNI DEO

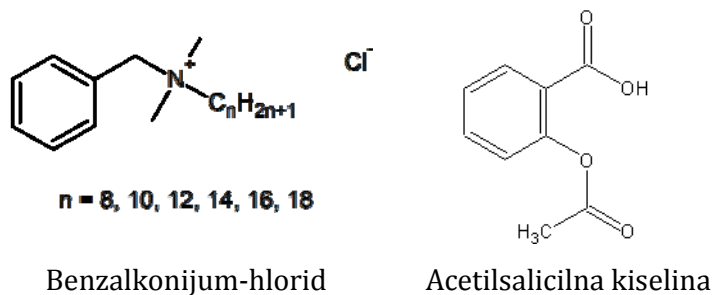
Poglavlje III

3.1 Polazni materijal i reagensi

Za dobijanje zeolitskih adsorbenata korišćen je zeolitski tuf iz ležišta Zlatokop, u blizini Vranjske Banje u Srbiji. Višestepenim usitnjavanjem i klasiranjem izdvojena je frakcija čiji je prečnik čestica u opsegu od 63-125 μm . Pre upotrebe, uzorci su isprani destilovanom vodom i osušeni na vazduhu.

Za modifikaciju zeolitskog tufa korišćeni su sledeći reagensi:

- natrijum-hlorid (NaCl, p.a., Carlo Erba)
- benzalkonijum-hlorid, BC ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$, p.a., Sigma Aldrich)
- gvožđe(III)-sulfat-nonahidrat ($\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, p.a., Fluka)
- natrijum-acetat-trihidrat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, p.a., Fluka)
- glacijalna sirćetna kiselina (CH_3COOH , p.a., Merck)
- natrijum-hidroksid (NaOH, p.a., Carlo Erba)
- hlorovodonična kiselina (HCl, 35 mas.%, Sigma Aldrich)
- acetilsalicilna kiselina, ASA ($\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$, Hemofarm, standard visoke čistoće)
- natrijum-selenit (Na_2SeO_3 , p.a., Sigma Aldrich)
- natrijum-selenat (Na_2SeO_4 , p.a., Sigma Aldrich)



Slika 3.1. Strukturne formule korišćenih organskih reaktiva.

3.2 Modifikacija zeolitskog tufa

Zeolitski tuf (CLI) tretiran je rastvorom natrijum-hlorida u cilju obogaćivanja klinoptilolita natrijum-jonima. Postupak se sastojao u tretiranju CLI rastvorom NaCl koncentracije $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ tako da odnos čvrste i tečne faze iznosi 1:50. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici (RCT basic IKAMAG) brzinom 700 obr min^{-1} u toku 48 h na temperaturi $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni Na-modifikovani zeolit (Na-CLI) izdvojen je iz suspenzije centrifugiranjem (Hettich, EBA 21), ispran dejonizovanom vodom (Siemens, Ultra Clear Series) do negativne reakcije na hlorid-jone i sušen u sušnici (Binder E28) preko noći na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase.

3.2.1 Modifikacija Na-CLI rastvorom benzalkonijum-hlorida

Za eksperimente u kojima je ispitivano vezivanje salicilat-jona (SA), upotrebljen je Na-CLI modifikovan rastvorom BC. Koncentracija BC u rastvoru bila je podešavana tako da količina BC u rastvoru bude najmanje jednaka, a najviše pet puta veća od vrednosti SKKI zeolitskog tufa. U svim eksperimentima odnos čvrste (Na-CLI) i tečne (vodeni rastvor BC) faze je bio 1:100. Rastvori BC su pripremljeni rastvaranjem određene mase soli benzalkonijum-hlorida (tabela 3.1) u dejonizovanoj vodi.

Tabela 3.1 Molski odnos SKKI i BC; masa BC upotrebljena za pravljenje odgovarajućeg rastvora i dobijeni proizvodi.

SKKI : BC	$m(\text{BC}), \text{g}$	Dobijeni proizvod
1 : 1	0,0339	BC ₁ -CLI
1 : 2	0,0678	BC ₂ -CLI
1 : 3	0,1017	BC ₃ -CLI
1 : 4	0,1356	BC ₄ -CLI
1 : 5	0,1695	BC ₅ -CLI

Pripremljene suspenzije CLI i vodenog rastvora BC su mešane na magnetnoj mešalici, na sobnoj temperaturi u toku 24 h. Dobijeni proizvodi su izolovani centrifugiranjem i sušeni preko noći na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase.

3.2.2 Modifikacija Na-CLI rastvorom gvožđe(III)-sulfata

Za potrebe vezivanja selenita i selenata, Na-CLI je tretiran rastvorom $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u acetatnom puferu (pH 3,6).

Acetatni pufer je dobijen rastvaranjem 1,55 g natrijum-acetata-trihidrata u dejonizovanoj vodi u mernom sudu od 500 cm^3 , u koji je dodato $8,0 \text{ cm}^3$ glacijalne sirćetne kiseline. Rastvor $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$, koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, dobijen je rastvaranjem $5,62 \text{ g Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u 200 cm^3 pripremljenog acetatnog pufera.

U pripremljen rastvor suspendovano je $5,00 \text{ g Na-CLI}$ nakon čega je pH-vrednost podešena na 7,0 dodavanjem razblaženih rastvora NaOH ili HCl. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici tokom 24 h na temperaturi $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni proizvod (Fe-CLI) odvojen je centrifugiranjem i ispran dejonizovanom vodom do negativne reakcije na sulfat-jone, a zatim sušen tokom 24 h na temperaturi $60 \text{ }^\circ\text{C}$, do konstantne mase.

3.3 Adsorpcija i desorpcija salicilat-jona

Adsorpcija salicilat-jona za $\text{BC}_5\text{-CLI}$ izvedena je iz vodenog rastvora acetilsalicilne kiseline. U eksperimentima je korišćen maseni odnos čvrste i tečne faze 1/100 a koncentracija ASA iznosila je 500 i $1000 \mu\text{g cm}^{-3}$. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici u toku 4 h, na sobnoj temperaturi. Dobijeni proizvodi, $\text{SA}_{500}\text{-BC-CLI}$ i $\text{SA}_{1000}\text{-BC-CLI}$, odvojeni su iz suspenzije centrifugiranjem i osušeni na vazduhu tokom 24 h.

Desorpcija vezanog SA ispitana je suspendovanjem $0,10 \text{ g SA}_{500}\text{-BC-CLI}$ u $50,0 \text{ cm}^3$ fosfatnog pufera (pH=7,0) na $37 \text{ }^\circ\text{C}$ uz kontinualno mešanje u termostatiranom kupatilu (Memmert WNB 22) brzinom 100 obr min^{-1} . U vremenskim intervalima: 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 i 300 min iz suspenzije je uziman alikvot zapremine $0,5 \text{ cm}^3$, pri čemu je svaki put u rastvor uneto isto toliko fosfatnog pufera da bi zapremina suspenzije ostala konstantna.

Koncentracija SA u rastvoru određena je metodom tečne hromatografije sa ultraljubičastim detektorom (LC-UV). Svako merenje urađeno je sa dva ponavljanja. Koncentracija rastvora je dobijena kao srednja vrednost koncentracije

tri merenja. Masa vezanog SA izračunata je na osnovu promene koncentracije SA u rastvoru. Prethodno je pomoću metode tečne hromatografije kuplovane sa masenom spektrometrijom (LC-MS) utvrđeno da je u svim rastvorima prisutan samo salicilat-jon $m/z=137$.

3.4 Ispitivanje antibakterijske aktivnosti SA-obogaćenog zeolitskog tufa

Antibakterijska aktivnost uzoraka BC₅-CLI i SA₅₀₀-BC-CLI je ispitana u odnosu na dva soja bakterija: Gram-negativnu *Escherichia coli* (DSM 498) i Gram-pozitivnu *Staphylococcus aureus* (DSM 799) koje su dobijene iz banke Deutsche Sammlung von Microorganismen und Zellkulturen GmbH. Patogene bakterije su uzgajane u toku 16 h na 37 °C na čvrstoj Luria Bertani (LB) hranjivoj podlozi, čiji sastav je dat u tabeli 3.2, kako bi posmatrane kulture dostigle fazu rasta tzv. *log fazu*.

Tabela 3.2 Sastav upotrebljenih LB-podloga. Navedene su mase potrebne za pripremu 1,0 dm³ rastvora.

Sastav	Tečni LB medijum	Čvrsti LB medijum
Baktotripton	10,0 g	10,0 g
Ekstrakt kvasca	5,0 g	5,0 g
NaCl	5,0 g	5,0 g
Agar	-	15,0 g
Destilovana voda	do 1,0 dm ³	do 1,0 dm ³

Suspenzija bakterija pripremana je tako što je u 9,0 cm³ sterilnog fiziološkog rastvora NaCl koncentracije 0,05 mol dm⁻³, pomoću bakteriološke eze, dodata bakterijska biomasa *E. coli* ili *S. aureus* prethodno porasla na hranjivoj LB-podlozi. Da bi se dobila homogena bakterijska biomasa suspenzija je homogenizovana pomoću vorteks mešalice (Kartell TK3S) tokom 3 minuta.

U Šotove boce, prethodno napunjene sa 100 cm³ LB tečnog medijuma čiji je pH podešen na 7,0 uneta je bakterijska biomasa *E. coli* ili *S. aureus* zapremine 1,0 cm³. U svakoj od boca određen je početni broj vijabilnih bakterija (broj ćelija koje su sposobne da se dele) izraženih kao CFU cm⁻³ (CFU, engl. colony forming

unit) koji je iznosio 10^6 - 10^7 CFU cm^{-3} . U boce su nakon toga dodate različite mase (0,01-1,00 g) BC₅-CLI i SA₅₀₀-BC-CLI, kao i rastvori BC i ASA napravljeni u koncentracijama koje obezbeđuju da u rastvoru budu prisutne količine BC ili ASA koje su adsorbovane na uzorcima BC₅-CLI i SA₅₀₀-BC-CLI. Kao kontrolni uzorci korišćene su suspenzije LB i sojevi *E. coli* ili *S. aureus*. Suspenzije su termostatirane na 37 °C u toku 24 h u vodenom kupatilu (Memmert, WNB 22), pri brzini mešanja od 105 obr min^{-1} .

Broj vijabilnih bakterija u bocama određen je na početku eksperimenta, nakon 1, 3 i 5 h, kao i posle 24 h, što odgovara stacionarnoj fazi bakterijskog rasta. Izuzetak je bio eksperiment sa BC, u kome je broj vijabilnih bakterija određen nakon 1-60 min.

Mikroskopskim pregledom (svetlosni mikroskop, Olympus, CX21) Gram-bojenih bakterijskih preparata utvrđeno u kojim uzorcima je bilo značajnijeg rasta bakterija. Bakterijske suspenzije iz ovih boca su razblažene do 10^{-9} CFU cm^{-3} dodatkom sterilnog rastvora NaCl koncentracije 0,05 mol dm^{-3} i zasejane na ploče sa čvrstim LB agarom. Uzorci gde nije bilo značajnijeg rasta bakterija su profiltrirani kroz nitrocelulozne filtere prečnika pora 0,20 μm , nakon čega je izvršeno zasejavanje na ploče sa LB-agarom. Zasejane ploče su termostatirane tokom 24 h na 37 °C. Bakterijske kolonije su prebrojane pomoću brojača bakterija Stuart Colony Counter SC6.

Rezultati dobijeni ispitivanjem antibakterijske aktivnosti, obrađeni su u programu Statistica Software 8.0 (StatSoft, Tuksa USA). Upoređivanje dobijenih podataka izvršeno je jednosmernom analizom varijanse (ANOVA), a nakon toga je primenjen Dankanov test da bi se uporedili odgovarajući parovi medijuma ili adsorbenata. Kao statistički značajni podaci uzeti su oni za koje je granični faktor $p < 0,05$.

3.5 Adsorpcija selenit- i selenat-jona

Za adsorpciju selenit-jona korišćen je rastvor Na₂SeO₃ koncentracije $4,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} . Eksperiment je izveden tako što je 1,0 g Fe-CLI tretiran sa 100,0 cm^3 pripremljenog rastvora Na₂SeO₃. Ovako dobijenoj suspenziji podešena je

pH-vrednost na 8,00 rastvorom NaOH (koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) nakon čega je ostavljena na magnetnoj mešalici u toku 24 h. Suspenzija je zatim razdvojena centrifugiranjem, a dobijeni talog ($\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$) je osušen na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ preko noći, do konstantne mase.

Na sličan način je izvršeno i vezivanja selenat-jona iz rastvora Na_2SeO_4 koncentracije $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Dobijenoj suspenziji, Fe-CLI i rastvora Na_2SeO_4 , je podešena pH-vrednost na 3,00 rastvorom HCl (koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), nakon čega je mešana na magnetnoj mešalici 24 h. Dobijeni talog ($\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$) je razdvojen od suspenzije i osušen na isti način kao i prethodni.

U filtratu je koncentracija zaostalog selena određena metodom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS). Vrednost koncentracije je dobijena kao srednja vrednost tri merenja.

3.5.1 Ispitivanje uticaja pH-vrednosti na adsorpciju selenit- i selenat-jona

Uticaj pH-vrednosti polazne suspenzije na stepen adsorpcije selena ispitan je tako što je 0,5 g Fe-CLI suspendovano u $50,0 \text{ cm}^3$ vodenog rastvora Na_2SeO_3 , odnosno Na_2SeO_4 , istih koncentracija ($3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). pH-vrednost suspenzije podešena je pomoću razblaženih rastvora NaOH ili HCl, na unapred odabrane vrednosti u intervalu od 3,00-9,00. Suspenzije su mešane 24 h na magnetnoj mešalici, nakon čega su razdvojene centrifugiranjem. Koncentracija selena analizirana je u rastvoru koji se izdvojio iznad taloga.

3.5.2 Ispitivanje kinetike adsorpcije selenit- i selenat-jona

Ispitivanje kinetike adsorpcije selenit- i selenat-jona je izvedeno tako što je po $100,0 \text{ cm}^3$ rastvora Na_2SeO_3 , odnosno Na_2SeO_4 , dodavano u erlenmajere u kojima je prethodno odmereno po 1,0 g Fe-CLI. U dobijenim suspenzijama je podešena pH-vrednost, na 8,00 u slučaju suspenzije sa selenit-jonom i 3,00 kod suspenzije sa selenat-jonom, nakon čega su ostavljene na magnetnoj mešalici u različitim vremenskim intervalima (5, 15, 30, 45 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6 i 24 h). Dobijeni

uzorci Se-obogaćenog zeolita su odvojeni centrifugiranjem, dok je izdvojeni rastvor korišćen za određivanje koncentracije selena.

3.5.3 Desorpcija selena sa Se-obogaćenog zeolita

Kinetika desorpcije selena ispitana je tako što su uzorci Fe-CLI nakon 24 tretiranja u rastvorima selenita i selenata, obeleženi sa Se_{IV} -CLI i Se_{VI} -CLI, suspendovani u fosfatni pufer (pH=7,0) na 25 °C u vodenom kupatilu (Memmert WPE 45) uz kontinualno mešanje brzinom od 100 obrtaja min^{-1} . Maseni odnos čvrste i tečne faze iznosio je 1:100. Nakon 5, 15, 30, 45 min, tj. 1, 2, 3, 4, 5, 6 ili 24 h suspenzija je razdvojena centrifugiranjem. Koncentracija desorbovanog selena u rastvoru određena je metodom AAS, kao srednja vrednost tri merenja.

3.6 Primena Se-obogaćenog zeolita u postupku gajenja medicinski značajnih gljiva

Se-obogaćen zeolit ispitana je kao supstrat za rast gljive *Pleurotus ostreatus*, sa komercijalnom oznakom P80 (Katedra za mikrobiologiju Poljoprivrednog fakulteta u Beogradu). Micelije gljive *P. ostreatus* su uzgajane na sterilnoj hranjivoj podlozi (sladni agar – HiMedia) u Petri šoljama na 25 °C u toku 9 dana. Nakon toga, micelije su prebačene sa sladnog agara u kese napunjene pšeničnim žitom koje je tretirano sa 1 mas.% suspenzijom $CaCO_3$. Napunjene kese su inkubirane prema standardnoj proceduri [196] u toku 15-20 dana, u mračnoj prostoriji na 25 °C. Dobijeno pšenično žito proraslo micelijumom gljive *P. Ostreatus* (100,00 g) je zasejano u plastične kese napunjenje sa 2,0 kg prethodno navlažene (73 mas.% H_2O) pšenične slame. U kese je pre sejanja dodato po 75 $mg\ kg^{-1}$ Se_{IV} -CLI ili Se_{VI} -CLI, nakon čega su sterilisane i ohlađene. Supstrat je nakon 20 dana inkubiranja u mraku na temperaturi 25 °C izložen kontrolisanim uslovima gajenja u staklenoj bašti (18 °C i vlažnost uzoraka 85-90%). U toku narednih 15 dana nastaju plodonosna tela koja će poslužiti za dalju analizu.

Sve probe su urađene u tri ponavljanja. Kesa pšenične slame sa pšeničnim žitom koje je proraslo micelijumom gljive predstavljala je kontrolni uzorak.

Plodonosna tela gljiva su ručno brana i sušena u struji toplog vazduha (40 °C) do konstantne mase, nakon čega su uzorci samleveni u mlinu (Cyclotec, Tecator, Hoganas, Sweden).

Sadržaj selena u uzorcima određen je tako što su uzorci razoreni u mikrotalasnom digestoru (Milestone Ethos 1) pomoću 63 mas.% rastvora azotne kiseline i 30 mas.% rastvora vodonik-peroksida, prema proceduri broj DG-FO-32. Sadržaj selena je izmeren AAS-metodom pomoću hidridne tehnike (AAS-VGA).

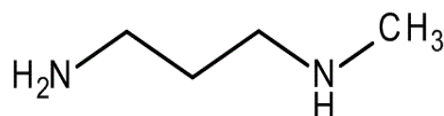
3.7 Hidrotermalna sinteza mikroporoznih fosfata

Mikroporozni fosfati: alumofosfati (AlPO), kobalt(II)-supstituisani alumofosfati (CoAPO), mangan(II)-supstituisani alumofosfati (MnAPO), hrom(III)-supstituisani alumofosfati (CrAPO) i silikoalumofosfati (SAPO) sintetisani su hidrotermalnim postupkom iz reakcionih smeša čiji je sastav prikazan u tabelama 3.3–3.13.

Kao izvor aluminijum-jona u reakcionoj smeši korišćen je aluminijum-izopropoksid ($C_9H_{21}O_3Al$, 98+%, Sigma Aldrich) ili aluminijum-hidroksid ($Al(OH)_3$, p.a., Sigma Aldrich), dok su kao izvor jona prelaznih elemenata upotrebljene soli:

- kobalt(II)-acetat-tetrahidrat ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, p.a., Sigma Aldrich)
- hrom(III)-hlorid-heksahidrat ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, p.a., Fluka)
- hrom(VI)-oksid (CrO_3 , p.a., Fluka)
- mangan-acetat-tetrahidrat ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, p.a. Sigma Aldrich)

Ortofosforna kiselina (H_3PO_4 , 85 mas.%, Sigma Aldrich) je korišćena kao izvor fosfora, dok je 3-metilaminopropilamin (MPA, $C_4H_{12}N_2$, 98 mas.%, Fluka) korišćen kao strukturni usmerivač.



Slika 3.2 Strukturna formula MPA.

Reakciona smeša za sintezu AlPO, CoAPO, MnAPO, CrAPO i SAPO je pripremljena na sledeći način:

1. Odmerena masa $Al(OH)_3$ ili $C_9H_{21}O_3Al$ suspendovana je u vodi uz intenzivno mešanje Ultra Turrax mešalicom (IKA T18 basic) brzinom $11000 \text{ obr min}^{-1}$.
2. U dobijenu suspenziju je dodata odgovarajuća zapremina 85 mas.% rastvora H_3PO_4 . Nastala suspenzija je intenzivno mešana još 30 minuta.
3. Ne prekidajući mešanje u suspenziju je postepeno dodata odgovarajuća masa soli prelaznog metala, nakon čega je nastavljeno intenzivno mešanje

30 min. U slučaju sinteze SAPO sistema u ovom koraku je dodat 40 mas.% koloidni rastvor SiO₂ (LUDOX-AS, Sigma Aldrich).

4. Dobijenoj suspenziji je postepeno dodata odgovarajuća zapremina MPA.
5. U cilju potpune homogenizacije, nakon dodatka organske komponente smeša je intenzivno mešana još 30 minuta.

Uticaj fluorid-jona na strukturu AlPO, CoAPO, CrAPO i MnAPO ispitan je kroz seriju eksperimenata u kojima se u reakcionu smešu dodaje fluorovodonična kiselina (HF, 40 mas.%, Fluka) u unapred proračunatoj zapremini. Sastav pojedinih reakcionih smeša i uslovi kristalizacije su navedeni u tabelama 3.5; 3.8; 3.10 i 3.12. Reakciona smeša je pripremljena na isti način kao što je opisano, osim što se u prvom koraku, Al(OH)₃ ili C₉H₂₁O₃Al dodaje u rastvor HF.

Porozni cinkfosfati (ZnPO) i hromfosfati (CrPO) su takođe dobijeni hidrotermalnim postupkom. U tabelama 3.14-3.17 dati su sastavi reakcionih smeša i uslovi kristalizacije ovih materijala.

Reakciona smeša je pripremljena na sledeći način:

1. **ZnPO:** odgovarajuća masa cink-acetat-dihidrata (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, p.a., Fluka) je rastvorena u vodi uz intenzivno mešanje Ultra Turrax mešalicom.
CrPO: odgovarajuća masa CrO₃ je rastvorena u vodi nakon čega je dodata mala količina etanola (C₂H₅OH, 98 mas.% p.a., Acros). Dobijeni rastvor je intenzivno mešan na magnetnoj mešalici do promene boje u zelenu.
2. Uz intenzivno mešanje Ultra Turrax mešalicom (brzinom 11000 obr min⁻¹) u dobijeni rastvor je postepeno dodata fosforna kiselina, nakon čega je dokapavan MPA. Reakcione smeše su u cilju homogenizacije intenzivno mešane još 30 minuta.

U svim eksperimentima kristalizacija je izvedena u autoklavima, izrađenim od nerđajućeg čelika sa teflonskim ulošcima zapremine 40 cm³ koji se zagrevaju u sušnici na temperaturama od 120-190 °C. U cilju skraćanja vremena kristalizacije zagrevanje je vršeno i u mikrotalasnoj sušnici.

Nakon kristalizacije, proizvodi su odvojeni filtracijom pomoću Bihnerovog levka, isprani dejonizovanom vodom i osušeni na 105 °C preko noći.

Proizvodi, za koje se prethodno strukturnom analizom utvrdilo da su kristalni, kalcinirani su u struji vazduha na 300-600 °C tokom nekoliko sati da bi se njihove pore oslobodile organske komponente.

Tabela 3.3 Sastav reakcione smeše za dobijanje AlPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
A1	0,5Al ₂ O ₃ :0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:100H ₂ O	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	4	190	Amorfan talog
A2			7	160	Amorfan talog
B1		Al(OH) ₃	4	190	Smeša faza
B2			7	160	AlPO-21
B3			10	160	AlPO-21

Tabela 3.4 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije AlPO. Zagrevanje je izvršeno u mikrotalasnoj sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, h	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
A1-M	0,5Al ₂ O ₃ :0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:100H ₂ O	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	1	180	/
A2-M			2	180	Amorfan talog
A3-M			4	180	AlPO-21
B1-M		Al(OH) ₃	1	180	AlPO-21
B2-M			2	180	AlPO-21
B3-M			3	180	AlPO-21

Tabela 3.5 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluoroalumofosfata (AlPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
B1-F	0,5Al ₂ O ₃ :0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:1HF:100H ₂ O	Al(OH) ₃	4	130	/
B2-F			4	160	ULM-3
B3-F			7	130	ULM-3
B4-F			7	160	ULM-3

Tabela 3.6 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije CoAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
CoA1	0,4Al ₂ O ₃ :0,2CoO:0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:100H ₂ O	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	7	160	CoAPO-21
CoA2			10	160	CoAPO-21
CoB1		Al(OH) ₃	1	190	CoAPO-21
CoB2			4	160	Amorfan talog
CoB3			6	160	CoAPO-21
CoB4			7	160	CoAPO-21
CoB5			10	160	CoAPO-21

Tabela 3.7 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije CoAPO. Zagrevanje je izvršeno u mikrotalasnoj sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, h	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
CoA1-M	0,4Al ₂ O ₃ :0,2CoO:0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:100H ₂ O	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	4	180	Amorfan talog
CoB1-M		Al(OH) ₃	2	180	Amorfan talog

Tabela 3.8 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluorokobaltalumofosfata (CoAPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
CoB1-F	0,4Al ₂ O ₃ :0,2CoO:0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:1HF:100H ₂ O	Al(OH) ₃	1	160	Amorfan talog
CoB2-F			1	190	Smeša faza
CoB3-F			2	160	Smeša faza
CoB4-F			4	130	/
CoB5-F			4	160	ULM-3
CoB6-F			7	130	/
CoB7-F			7	160	ULM-3
CoB8-F			14	160	Amorfan talog

Tabela 3.9 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije CrAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens Al ³⁺	Reagens Cr ³⁺	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
CrA1	0,4Al ₂ O ₃ :0,1Cr ₂ O ₃ :0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:100H ₂ O	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	CrCl ₃ ·6H ₂ O	4	190	Amorfan talog
CrA2				10	190	Amorfan talog
CrA3		C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	CrO ₃ *	4	190	Amorfan talog
CrA4				10	190	CrAPO-21
CrB1		Al(OH) ₃	CrCl ₃ ·6H ₂ O	4	190	Amorfan talog
CrB2				10	190	Amorfan talog
CrB3		Al(OH) ₃	CrO ₃ *	4	190	Amorfan talog
CrB4				7	190	CrAPO-21
CrB5				10	190	CrAPO-21

*CrO₃ je redukovan etanolom do Cr(III).

Tabela 3.10 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluorohromalumofosfata (CrAPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens Al ³⁺	Reagens Cr ³⁺	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
CrB1-F	0,4Al ₂ O ₃ :0,1Cr ₂ O ₃ :0,5P ₂ O ₅ :0,5MPA:1HF:100H ₂ O	Al(OH) ₃	CrO ₃ *	4	130	Amorfan talog
CrB2-F				4	160	ULM-3
CrB3-F				7	130	ULM-3
CrB4-F				7	160	ULM-3

*CrO₃ je redukovan etanolom do Cr(III).

Tabela 3.11 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije MnAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
MnA1			4	130	/
MnA2			4	160	/
MnA3			4	190	Amorfan talog
MnA4			7	130	Amorfan talog
MnA5		$C_9H_{21}O_3Al$	7	160	Amorfan talog
MnA6			7	190	MnAPO-21
MnA7			10	190	Amorfan talog
MnA8	$0,4Al_2O_3:0,2MnO:0,5P_2O_5:0,5MPA:100H_2O$		12	190	Amorfan talog
MnA9			14	130	/
MnB1			4	130	Amorfan talog
MnB2			4	160	Amorfan talog
MnB3			4	190	Amorfan talog
MnB4		$Al(OH)_3$	7	130	/
MnB5			7	160	/
MnB6			7	190	Amorfan talog

Tabela 3.12 Sastav reakcione smeše za dobijanje fluoromanganalumofosfata (MnAPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
MnB1-F			4	130	Smeša faza
MnB2-F			4	160	Smeša faza
MnB3-F	$0,4Al_2O_3:0,2MnO:0,5P_2O_5:0,5MPA:1HF:100H_2O$	$Al(OH)_3$	7	130	Smeša faza
MnB4-F			7	160	Smeša faza

Tabela 3.13 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije SAPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Reagens	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
SAPO-A1	0,4SiO ₂ :1,6Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ :MPA:100H ₂ O	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	1	190	Smeša faza
SAPO-A2			4	160	Smeša faza
SAPO-A3			4	190	Smeša faza
SAPO-A4			7	160	Smeša faza
SAPO-A5			10	160	Smeša faza
SAPO-B1		Al(OH) ₃	4	160	Smeša faza
SAPO-B2			6	160	Smeša faza

Tabela 3.14 Sastav reakcionih smeša i uslovi kristalizacije ZnPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
ZnPO-A1	ZnO:2,75P ₂ O ₅ :2MPA:100H ₂ O	6	120	Hopeit
ZnPO-A2		6	160	Nova faza
ZnPO-A3		12	120	Hopeit
ZnPO-A4		2	160	Nova faza
ZnPO-B1	ZnO:1,5P ₂ O ₅ :2MPA:100H ₂ O	6	120	Nova faza
ZnPO-B2		6	160	Nova faza
ZnPO-B3		12	120	Nova faza
ZnPO-B4		2	160	Nova faza

Tabela 3.15 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije ZnPO. Zagrevanje je izvršeno u mikrotalasnoj sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Vreme kristalizacije, h	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
ZnPO-M	ZnO:1,5P ₂ O ₅ :2MPA:100H ₂ O	2	160	Nova faza

Tabela 3.16 Sastav reakcionih smeša i uslovi kristalizacije CrPO. Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
CrPO-A1	0,5Cr ₂ O ₃ :0,5P ₂ O ₅ : 0,5MPA:100H ₂ O	4	190	/
CrPO-A2		7	160	/
CrPO-B1	0,5Cr ₂ O ₃ :1,5P ₂ O ₅ : 2MPA:100H ₂ O	4	190	/
CrPO-B2		6	120	/
CrPO-B3		6	160	/
CrPO-B4		10	190	/
CrPO-B5		12	120	/
CrPO-B6		12	160	/
CrPO-C1	0,5Cr ₂ O ₃ :2,75P ₂ O ₅ : 2MPA:100H ₂ O	4	190	/
CrPO-C2		6	120	/
CrPO-C3		6	160	/
CrPO-C4		10	190	/
CrPO-C5		12	120	/
CrPO-C6		12	160	/

Tabela 3.17 Sastav reakcione smeše i uslovi kristalizacije fluorohromfosfata (CrPO-F). Zagrevanje je izvršeno u sušnici.

Uzorak	Sastav reakcione smeše	Vreme kristalizacije, dan	Temperatura kristalizacije, °C	Proizvod
CrPO-F-1	0,5Cr ₂ O ₃ :0,5P ₂ O ₅ : 0,5MPA:1HF:100H ₂ O	4	130	Amorfan talog
CrPO-F-2		4	160	Amorfan talog
CrPO-F-3		7	130	Amorfan talog
CrPO-F-4		7	160	Amorfan talog

3.8 Metode karakterizacije

Svojstva dobijenih proizvoda okarakterisana su:

1. Metodom rendgenske difrakcije praha u cilju njihove identifikacije, utvrđivanja kristaliničnosti proizvoda, kao i kristalografskih položaja atoma u rešetki. Pomoću Rietveld-ovog utičnjavanja izvršena je kvantitativna analiza prisutnih faza.
2. Termogravimetrijskom analizom utvrđena su termička svojstva, dok je masenom spektrometrijom određen sastav gasovitih proizvoda koji nastaju tokom termičke analize.
3. Infracrvenom spektroskopijom, uvrđeno je prisustvo pojedinih funkcionalnih grupa u strukturi dobijenih proizvoda.
4. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija dobijenih uzoraka, kao i veličina nastalih monokristala ili kristalnih agregata.
5. Transmissionom elektronskom mikroskopijom je detaljno analizirana struktura Se-modifikovanih uzoraka zeolita, dok je pomoću elektronske difrakcije izvršena identifikacija prisutnih faza.
6. Nuklearno-magnetno-rezonantnom spektroskopijom detaljno je ispitana struktura neorganskih polimera na bazi fosfata.
7. Metodom proširene rendgenske spektroskopije za detalje strukture ispitana je interakcija selenit- i selenat-jona sa površinom Fe(III)-modifikovanog zeolita.
8. Specifična površina uzoraka određena je BET-metodom (Brunauer, Emmett i Teller), dok su zapremina i površina mezopora određene BJH-metodom (Barrett-Joyner-Halenda).
9. Elementnom C,H,N-analizom određen je maseni udeo ugljenika, vodonika i azota na osnovu kojih je računski određena koncentracija organske supstance u ukupnoj masi uzorka.
10. Metodom tečne hromatografije visoke performanse sa ultraljubičastim detektorom određena je koncentracija SA-jona u rastvoru.
11. Metodom atomske adsorpcione spektroskopije određene su koncentracije selena u dobijenim uzorcima.

3.8.1 Rendgenska difrakcija praha (XRPD)

XRPD-analiza je izvedena na sobnoj temperaturi primenom PANalytical X'Pert PRO. Merenja su izvršena u intervalu 2θ od $5-60^\circ$, sa korakom od $0,008^\circ$, primenom $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($1,54178 \text{ \AA}$), sa ukupnim vremenom merenja od 16 h. Rendgenski difraktogrami praha na povišenim temperaturama (HT XRD) dobijeni su korišćenjem istog uređaja pri čemu su merenja izvršena u vakuumu, na sobnoj temperaturi, $300, 350$ i $400 \text{ }^\circ\text{C}$ u intervalu 2θ od $5-60^\circ$ sa korakom od $0,013^\circ$.

Rendgenski difraktogram praha uzorka Fe-CLI dobijen je pomoću Siemens D500 difraktometra u intervalu 2θ od $5-90^\circ$, sa korakom od $0,04^\circ$, primenom $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($1,54178 \text{ \AA}$) sa ukupnim vremenom merenja od 24 h. Difraktometar je opremljen grafitnim monohromatorom koji eliminiše fluorescenciju nastalu usled visokog sadržaja gvožđa u uzorku. Kvantitativna analiza prisutnih faza u Fe-CLI izvedena je Rietveld-ovom metodom uz korišćenje Topas-Academic v.4 softverskog paketa [197].

3.8.2 Termogravimetrijska analiza (TG-DTG) i masena spektrometrija (MS)

TG-DTG-analiza je izvedena zagrevanjem u struji azota ili vazduha pri protoku od $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, brzinom od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Za termičku analizu korišćen je instrument SDT Q600, TA Instruments.

TG-DTG instrument je povezan sa masenim spektrometrom Perkin Elmer Hiden 300 (HPR-20 QIC EGA). Jonizacija se odvija pri energiji elektrona od 70 eV , dok se masa beleži na svake dve sekunde, brzinom $0,5 \text{ scan s}^{-1}$. Detektovane su mase koje odgovaraju $m/z=18$ (voda), $m/z=17$ (amonijak) i $m/z=44$ (ugljen-dioksid).

3.8.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Za analizu uzorka postupkom infracrvene spektroskopije korišćen je Digilab-FTS 80 spektrofotometar u opsegu $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, po metodi presovanih tableta. Za snimanje spektra korišćena je KBr tehnika pripreme uzoraka. Sprašeni

uzorci su pomešani s kalijum-bromidom u odnosu 1:100, a zatim komprimovani da bi se dobile KBr tablete.

3.8.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Za SEM-analizu korišćen je SUPRA 35 VP, Carl Zeiss elektronski mikroskop. Pre analize uzorci su sušeni 4 h na 105 °C nakon čega je na površinu uzorka naparen tanak sloj zlata. Elementni sastav dobijenog proizvoda određen je na bazi disperzije energije rendgenskog zračenja (EDS) korišćenjem Inca 400 (Oxford Instruments) koji je sastavni deo elektronskog mikroskopa SUPRA 35 VP (Carl Zeiss).

3.8.5 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

TEM-analiza je urađena pomoću JEM-2100 Jeol Inc. elektronskog mikroskopa. Uzorci za ispitivanje su pripremljeni dispergovanjem malih količina praha u etanolu. Dobijena suspenzija je prenetna na bakarnu mrežicu obloženu ugljenikom i osušena na sobnoj temperaturi.

3.8.6 Nuklearna magnetna rezonanca (NMR)

NMR-analiza je izvršena pomoću 14.1T Varian Unity Inova spektrometara (3,2 mm MAS probehead) pri čemu su Larmorjeve frekvencije za jezgra ^{19}F , ^{27}Al i ^{31}P redom iznosile 564,278; 156,289 i 242,800 MHz, dok je brzina rotiranja uzorka iznosila 12,5 kHz. Položaj signala je određen u odnosu na sledeće standarde: CFCl_3 za fluor, rastvor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, koncentracije 1 mol dm^{-3} za aluminijum i 85 mas.% rastvor H_3PO_4 za fosfor.

3.8.7 Proširena rendgenska spektroskopija za detalje strukture (EXAFS i XANES)

EXAFS i XANES-merenja prikazana u ovom radu obavljena su na sinhrotronu laboratorije ELETTRA u Trstu, Italija. Uzorci Se-obogaćenog zeolita,

kao i referentni uzorci selena poznate strukture u kojima je Se u oksidacionom stanju (IV) i (VI) su pomešani sa finim prahom bor-nitrida, nakon čega su formirane homogene tablete čija je ukupna adsorpciona debljina veća od očekivane adsorpcije elektrona u *K*-ljusci selena.

3.8.8 Određivanje specifične površine uzoraka (BET)

Analize specifične površine i raspodele pora izvršene su ispitivanjem adsorpcije azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na analizatoru Micromeritics ASAP 2020. Pre merenja, uzorci su degazirani preko noći na temperaturama, koje su u zavisnosti od vrste uzorka, od 100 do $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Specifična površina praškastih materijala određena je na osnovu njihovog kapaciteta adsorpcije gasova BET-metodom (Brunauer, Emmett i Teller), dok su zapremina i površina mezopora određene Barret-Joyner-Halenda (BJH) metodom [198, 199].

3.8.9 Elementna analiza organskih supstanci (C,H,N)

Elementna analiza organske supstance (C,H,N) u uzorcima BC-CLI urađena je pomoću Elementar Vario EL III CHNS-O-analizatora. Uzorci su tretirani rastvorom HCl koncentracije $1,0\text{ mol dm}^{-3}$, isprani vodom, centrifugirani, osušeni i spaljeni. Na osnovu gubitka mase nakon tretmana kiselinom i spaljivanja određena je koncentracija organske supstance u ukupnoj masi uzorka.

3.8.10 Metoda tačne hromatografije visoke performanse sa ultraljubičastim detektorom (HPLC-UV)

Koncentracija salicilat-jona u rastvoru pre i posle adsorpcije, odnosno desorpcije određena je pomoću HPLC-instrumenta proizvođača Thermo Fisher Scientific sa reverzno-faznom Zorbax Eclipse XDB-C18 kolonom dimenzija $75\text{ mm} \times 4,6\text{ mm}$, veličine čestica $3,5\text{ }\mu\text{m}$ (Agilent Technologies). Mobilna faza se sastojala od metanola i dejonizovane vode pomešanih u odnosu 10:90. Protok mobilne faze je iznosio $0,8\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Kao detektor je korišćen Surveyor PDA (engl.

photo-diode array) pri čemu su dobijeni UV-spektri. Na spektru salicilat-jona se javljaju tri apsorpciona maksimuma na 205 nm, 230 nm i 295 nm. Za kvantitativnu analizu korišćen je apsorpcioni maksimum na 205 nm.

3.8.11 Atomska adsorpciona spektroskopija (AAS)

Za merenje koncentracije metodom AAS korišćen je uređaj Varian Spectra AA 55B sa primenom plamene i hidridne tehnike. Za određivanje Se hidridnom tehnikom korišćen je bazni rastvor natrijum-bor-hidrida (NaBH_4) koji sa selenom gradi lako isparljive hidride. Dobijeni hidrid se razgrađuju u gasnoj fazi dajući selen koji je moguće detektovati sa vrlo velikom osetljivošću. Svi uzorci za koje se pretpostavilo da sadrže Se(VI) su prethodno redukovani rastvorom HCl koncentracije $5,0 \text{ mol dm}^{-3}$ do Se(IV).

REZULTATI I DISKUSIJA

Poglavlje IV: Materijali na bazi prirodnog zeolita

**Poglavlje V: Neorganski polimeri sa strukturnim svojstvima
zeolita**

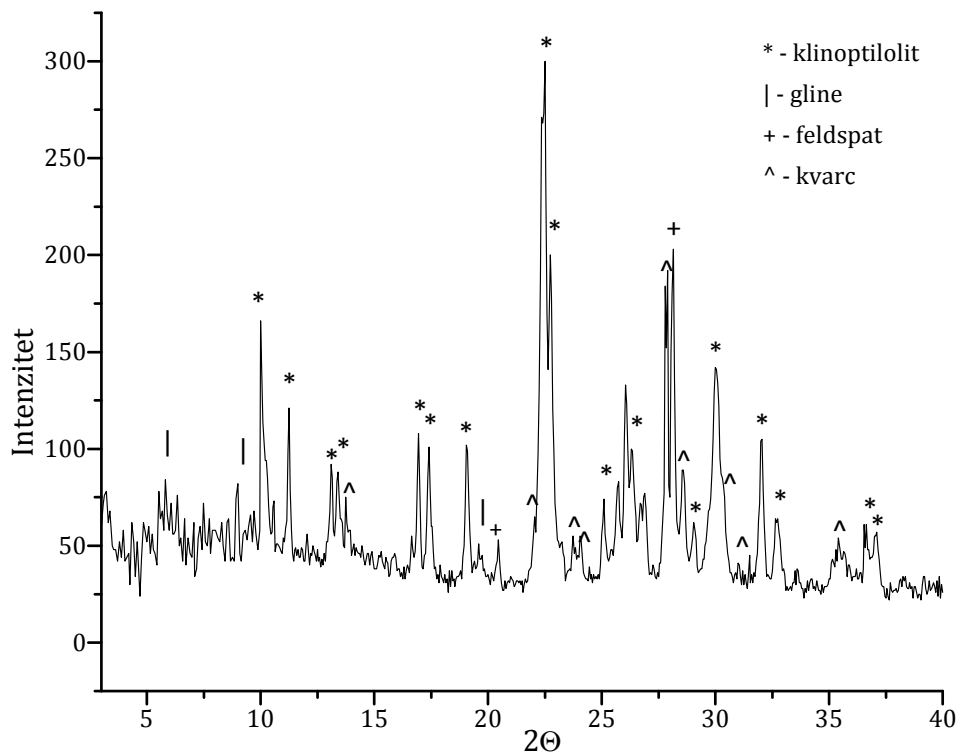
MATERIJALI NA BAZI PRIRODNOG ZEOLITA

U ovom delu rada prikazani su rezultati eksperimenata u kojima je zeolitski tuf iz rudnika Zlatokop bio ispitan u cilju dobijanja novih adsorbenata.

4.1. Minerološka analiza zeolitskog tufa

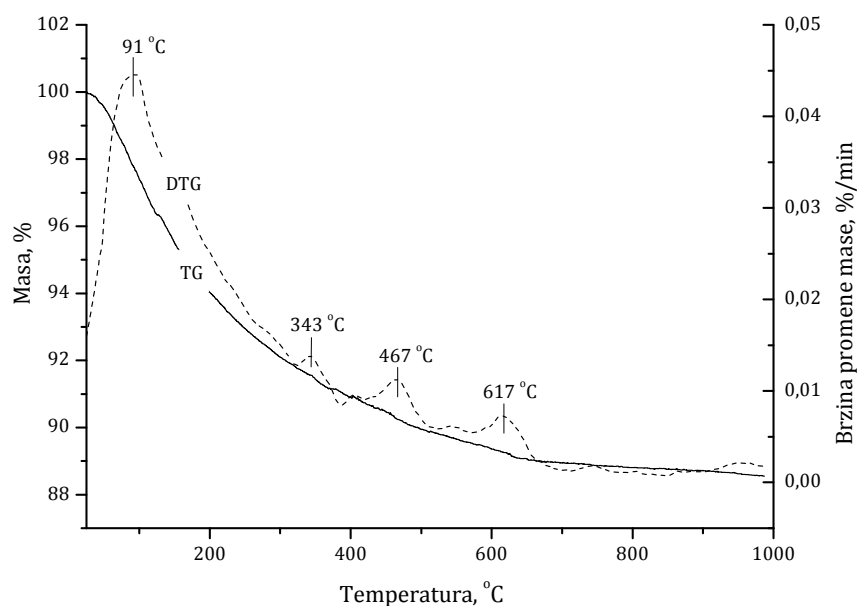
Detaljna rendgenska analiza Rietveld-ovog utajavanja uzorka zeolitskog tufa pokazala je da tuf sadrži 72,6 mas.% klinoptilolita, dok se kao primese pojavljuju feldspat-plagioklas (14,6 mas.%) i kvarc (12,8 mas.%) [28].

Na slici 4.1 prikazan je difraktogram praha uzorka zeolitskog tufa koji je korišćen u eksperimentima. Zapaža se prisustvo zeolita – klinoptilolita, feldspata (plagioklas), kvarca i glina kao glavnih mineralnih nečistoća.



Slika 4.1 Difraktogram praha zeolitskog tufa.

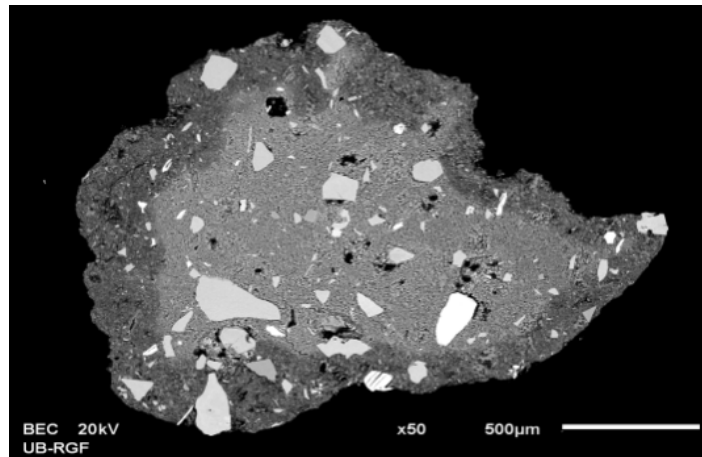
Termička analiza uzorka zeolitskog tufa (slika 4.2) pokazala je da zagrevanjem uzorka u temperaturnom intervalu od 25-600 °C dolazi do gubitka mase od 11 mas.% što se može pripisati dehidraciji. Daljim zagrevanjem, u intervalu 600-1000 °C, ne dolazi do promene mase. DTG-kriva pokazuje nekoliko maksimuma što ukazuje da do dehidracije dolazi u nekoliko koraka. Prvi maksimum, na oko 91 °C mogao bi se pripisati odlasku molekula vode sa površine klinoptilolita, dok maksimumi na višim temperaturama ukazuju na odlazak molekula vode iz šupljina alumosilikatne rešetke.



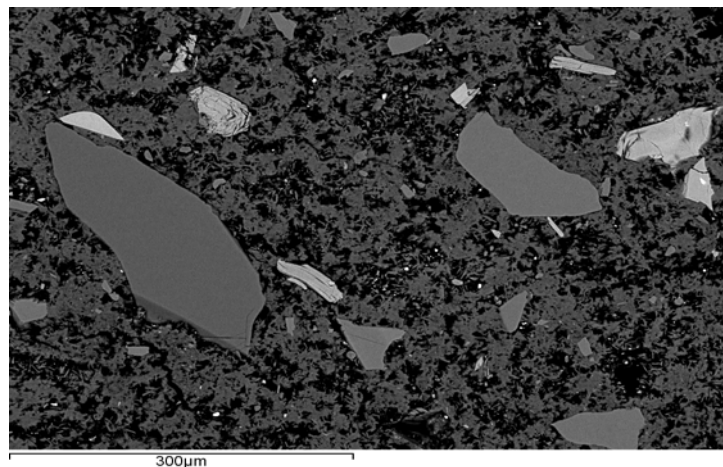
Slika 4.2 TG-DTG-krive zeolitskog tufa.

Elementni sastav klinoptilolitne faze (CLI) određen je EDS-metodom pomoću elektronskog mikroskopa. Da bi se uočilo prisustvo različitih mineralnih faza uzorak zeolitskog tufa zatopljen je u epoksidnu smolu, ispoliran dijamantskom pastom i presvučen tankim slojem grafita. Različito osvetljene površine potvrđuju prisustvo različitih mineralnih faza u zeolitskom tufu. Molski odnos Si/Al u posmatranoj fazi predstavlja kriterijum na osnovu koga se posmatrana površina identifikuje kao zeolit.

Na slici 4.3 prikazana je SEM-fotografija uzorka prirodnog zeolita, dok je na slici 4.4 prikazana uvećana površina jednog zrna. Elementna analiza, na osnovu molskog odnosa Si/Al ukazuje da područja sa glatkom površinom u zrnu pripadaju mineralu feldspatu, dok nehomogena površina pripada klinoptilolitu. Na osnovu koncentracije Si i Al izračunat je molski odnos Si/Al klinoptilolitne faze koji iznosi 4,95. Uobičajeno molski odnos Si/Al za klinoptilolite iz različitih regija iznosi 4-5 [21].



Slika 4.3 SEM-fotografija zrna zeolitnog tufa pripremljenog za EDS-analizu: tamnije sive površine predstavljaju klinoptilolit, a svetlije kvarc.



Slika 4.4 SEM-fotografija površine uzorka zeolitnog tufa pripremljenog za EDS-analizu.

Uzorak zeolitskog tufa pre upotrebe tretiran je rastvorom NaCl da bi se u klinoptilolitoj fazi povećao sadržaj natrijuma i smanjio sadržaj ostalih izmenjivih katjona. Naime, ovim se postiže da klinoptilolit poveća adsorpcioni kapacitet u odnosu na jone iz rastvora jer se tokom jonske izmene izmenjuju u najvećem stepenu Na⁺-joni. Prikazani rezultati (tabela 4.1) pokazuju da se u Na-CLI povećao sadržaj natrijuma sa 0,43 na 3,15 at. % i da je sadržaj Mg, K i Ca značajno smanjen.

Tabela 4.1 Elementni sastav klinoptilolita u zeolitskom tufu pre i posle Na-modifikacije.

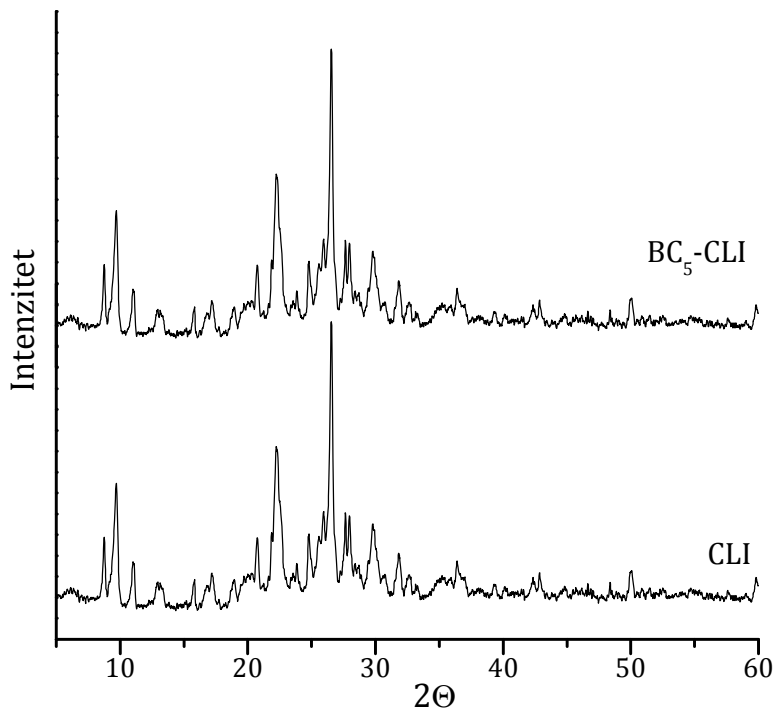
at. %	Al	Si	Na	Mg	K	Ca	Fe	O
CLI	4,52	22,4	0,43	0,72	1,37	2,44	0,94	67,2
Na-CLI	4,61	22,3	3,15	0,17	0,16	0,10	0,05	69,4

4.2 Karakterizacija BC-CLI uzoraka

Da bi se Na-CLI učinio pogodnim adsorbentom za anjone iz rastvora, modifikovan je benzalkonijum-hloridom. Ova so, upotrebljena u malim koncentracijama, smatra se bezbednom za upotrebu sa aspekta ljudskog zdravlja [102].

XRPD-analiza uzoraka koji su dobijeni nakon modifikacije benzalkonijum-hloridom pokazala je da modifikacija nije uticala na kristaliničnost klinoptilolita, što se i uočava na slici 4.5.

Pri vezivanju BC za klinoptilolit dolazi do jonske izmene u kojoj se BC-katjonima izmenjuju samo Na⁺-joni sa površine zeolita. Naime, dimenzije BC-katjona su veće od prečnika otvora na ulazu u desetočlane kanale te BC-joni ne mogu da uđu u samu rešetku.

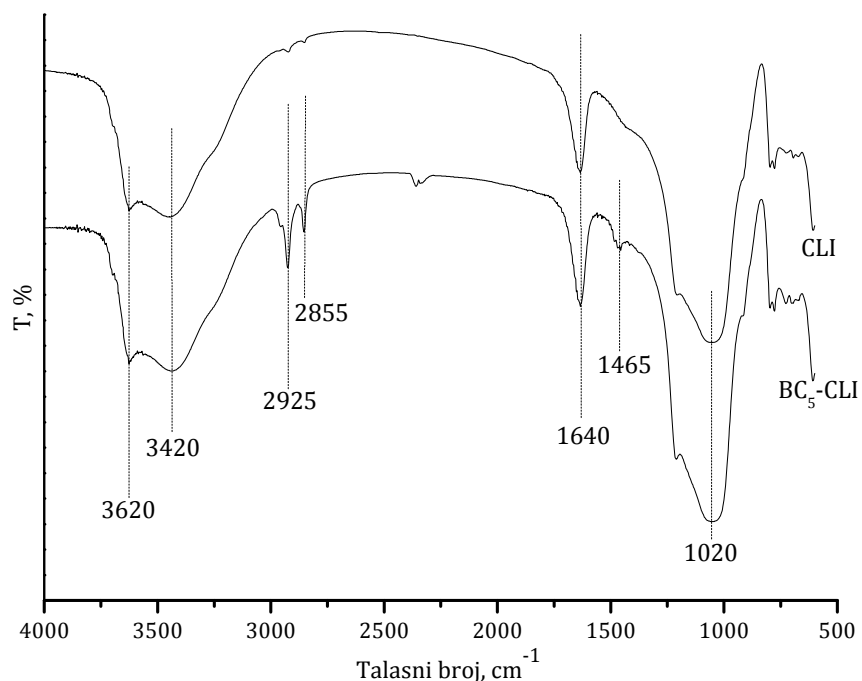


Slika 4.5 Difraktogrami uzoraka pre (CLI) i posle modifikacije (BC₅-CLI).

Na slici 4.6 prikazani su FTIR-spektri uzoraka zeolitskog tufa i BC-modifikovanog zeolita. Na oba spektra se uočava široka vibraciona traka u oblasti 3420-3620 cm^{-1} koja je rezultat vibracija prisutnih OH-grupa. Vibraciona traka na oko 1640 cm^{-1} ukazuje na prisustvo slobodnih molekula vode u rešetki klinoptilolita, dok vibracione trake na 950-1250 cm^{-1} pripadaju vibracijama gradivnih jedinica alumosilikatne rešetke [200].

FTIR-analizom potvrđeno je prisustvo surfaktanta na površini zeolita, s obzirom da se na spektru BC₅-CLI javljaju tri nove vibracione trake, na 2925, 2855 i 1465 cm^{-1} koje potiču od vibracija C-H veza prisutnih u BC. Povećanje intenziteta vibracione trake na 1640 cm^{-1} , nakon adsorpcije BC na površini zeolita, se javlja kao posledica preklapanja vibracija veza u molekulu vode i C-C veza u benzenovom prstenu [80].

Kao posledica prekrivenosti površine zeolita organskom komponentom došlo je do smanjenja njegove specifične površine sa 42 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Na-CLI) na 12 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ kod BC₅-CLI.

Slika 4.6 FTIR-spektri uzoraka CLI i BC₅-CLI.

U radu su upotrebljeni rastvori različitih koncentracija BC i kako se može zapaziti iz tabele 4.2 količina BC na površini zeolita zavisi od koncentracije upotrebljenog rastvora. Rezultati C,H,N-analize pokazali su da se sa porastom koncentracije početnog rastvora povećava i sadržaj BC.

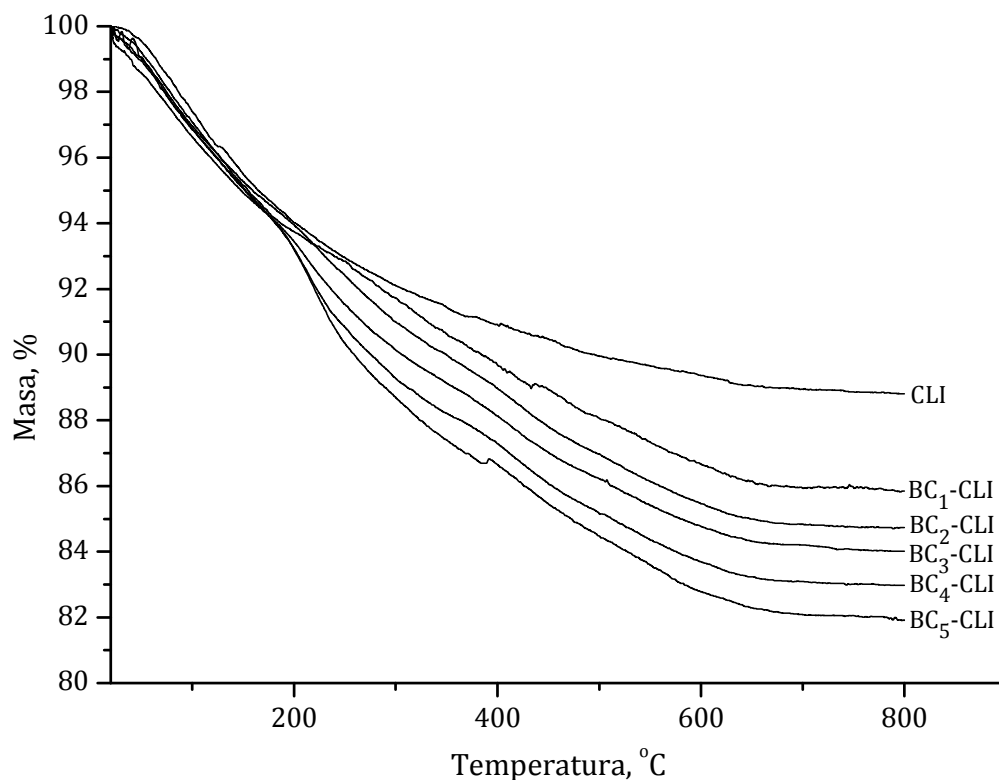
Tabela 4.2 Rezultati C,H,N-analize.

Uzorak	mas.% N	mas.% C	mas.% H	masa BC, mg BC g ⁻¹
BC ₁ -CLI	0,17	3,11	1,52	41
BC ₂ -CLI	0,23	4,48	1,70	57
BC ₃ -CLI	0,24	4,50	1,60	58
BC ₄ -CLI	0,28	5,33	1,80	68
BC ₅ -CLI	0,33	6,21	1,94	85

Iz literature je poznato da ukoliko se surfaktant dodaje u količini koja je veća od SKKI zeolita dolazi do interakcija hidrofobnih ugljovodoničnih lanaca molekula surfaktanta i obrazovanja dvosloja na površini zeolita [82]. Uzorak BC₅-CLI je dobijen iz rastvora u kome je količina BC bila pet puta veća od vrednosti

SKKI, što ukazuje da se u BC₅-CLI BC nalazi u obliku dvosloja. Rezultati analize pokazuju da je masa BC u uzorku BC₅-CLI dva puta veća u odnosu na masu BC u uzorku BC₁-CLI što navodi na zaključak da BC₅-CLI sadrži dvosloj BC-katjona.

Ovo potvrđuju i rezultati termičke analize prikazani na slikama 4.7 i 4.8. Na TG-dijagramu (slika 4.7) se uočava da svi modificovani uzorci u temperaturnom intervalu 25-200 °C gube površinski vezanu vodu. Gubitak mase u ovom koraku iznosi oko 6 mas.%. Daljim zagrevanjem, u temperaturnom opsegu 200-700 °C iz BC-CLI uzoraka, pored strukturne vode, dolazi do izdvajanja organske komponente. Uočava se da ukupni gubitak mase (tabela 4.3) raste sa porastom koncentracije rastvora BC korišćenog za modifikaciju. Gubitak mase koji se pripisuje odlasku BC sa površine modificovanog zeolita u saglasnosti je sa C,H,N-analizom.



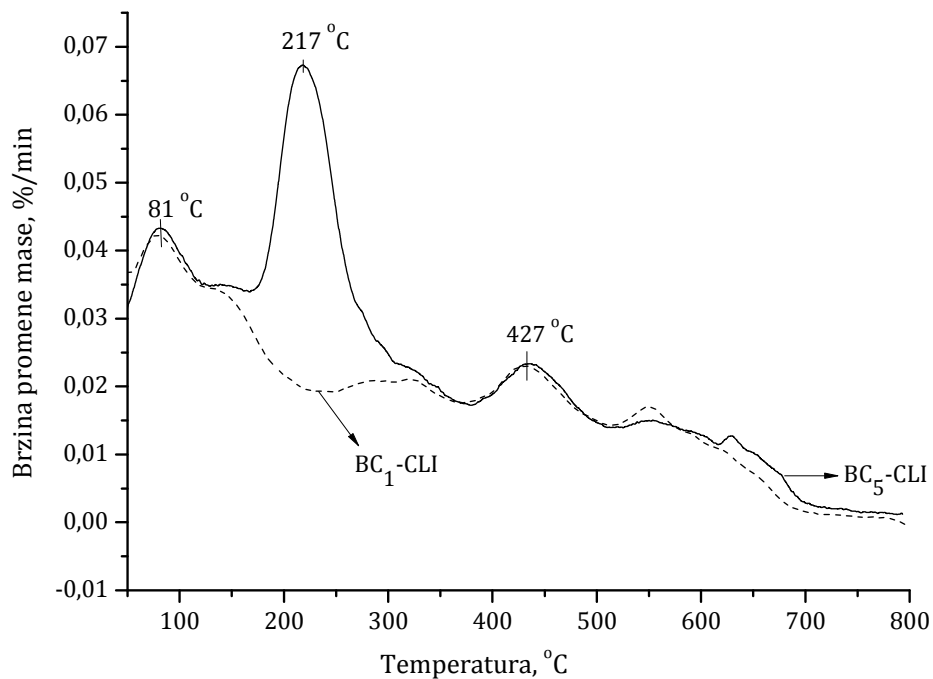
Slika 4.7 TG-krive BC-modifikovanih uzoraka.

Tabela 4.3 Rezultati termičke analize modifikovanih uzoraka.

Uzorak	CLI	BC ₁ -CLI	BC ₂ -CLI	BC ₃ -CLI	BC ₄ -CLI	BC ₅ -CLI
Gubitak mase, mas.% (800 °C)	11	14	15	16	17	18

Na slici 4.8 prikazane su DTG-krive uzoraka BC₁-CLI i BC₅-CLI za koje se na osnovu C,H,N- i TG-analize pretpostavlja da na površini imaju monosloj, odnosno, dvosloj BC-katjona.

DTG-kriva uzorka BC₅-CLI pokazuje dva jasno izražena maksimuma na 217 i 427 °C što ukazuje na prisustvo dvosloja [84]. Maksimum na nižoj temperaturi pripisuje se raskidanju veza između BC-slojeva, dok se maksimum na višoj temperaturi pripisuje raskidanju veze između BC i površine zeolita. Za razliku od BC₅-CLI, kod BC₁-CLI uočava se samo maksimum na 427 °C, što potvrđuje da je kod BC₁-CLI BC prisutan kao monosloj.



Slika 4.8 DTG-krive uzoraka BC₁-CLI i BC₅-CLI.

4.3 Adsorpcija i desorpcija salicilat-jona

Aspirin ili acetilsalicilna kiselina (ASA) pokazuje analgetsko, antiinflamatorno, antipiretsko i antikoagulantno dejstvo zbog čega je široko rasprostranjen u humanoj medicini. U vodenom rastvoru aspirin se razlaže dajući salicilnu i sirćetnu kiselinu [201] što se može prikazati sledećom hemijskom jednačinom:

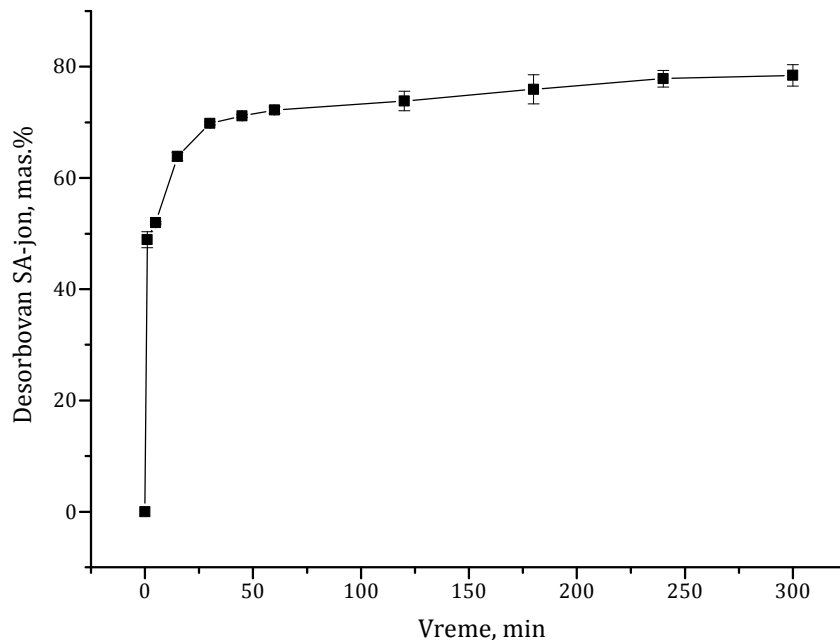


Prisustvo aspirina u gastrointestinalnom traktu može da dovede do njegovog oštećenja zbog čega se poslednjih godina ispituju različite vrste materijala kao nosači salicilata [202]. Pored toga, razvoj eksperimentalnih metoda omogućio je da se u otpadnim komunalnim vodama otkriju neke nove vrste zagađivača od kojih veliki broj predstavlja metabolite različitih lekova [203].

Uzimajući u obzir navedene činjenice, u ovom radu je ispitana mogućnost vezivanja aspirina za površinu klinoptilolita. Kako je površina zeolita negativno naelektrisana, a u vodenom rastvoru ASA postoje salicilat-anjoni (SA), Na-CLI je modifikovan benzalkonijum-hloridom tako da na površini dolazi do obrazovanja dvosloja i površina postaje pozitivno naelektrisana. Uzorak BC₅-CLI je u daljim eksperimentima upotrebljen kao adsorbent salicilat-jona iz vodenog rastvora.

Rezultati ispitivanja adsorpcije SA iz rastvora ASA različitih koncentracija (500 i 1000 µg cm⁻³) ukazali su da sa porastom početne koncentracije masa vezanog SA za adsorbent raste. Metodom HPLC-UV određeno je da se iz rastvora čija je početna koncentracija 500 µg cm⁻³ vezuje 13 mg SA g⁻¹, dok se iz rastvora koncentracije 1000 µg cm⁻³ vezuje 19 mg SA g⁻¹. Efikasnost adsorpcije SA na površinu zeolita iznosi 26%, odnosno 19%.

BC₅-CLI za koji je vezano 19 mg SA g⁻¹ ispitan je kao model sistem za kontrolisano otpuštanje SA-jona. Rezultat desorpcije prikazan je na slici 4.9.



Slika 4.9 Masa desorbovanog SA (u mas.%) sa površine BC₅-CLI.

Uočava se da se proces desorpcije odvija u dva koraka. U toku prvih 15 minuta sa BC₅-CLI u fosfatni pufer pređe oko 50 % SA. Nakon toga, desorpcija SA se usporava i 80 % SA pređe u pufer tokom 5 h. Na osnovu ovoga pretpostavlja se da je desorpcija u prvom koraku kontrolisana procesom difuzije, dok je drugi, sporiji deo desorpcije uslovljen raskidanjem elektrostatičkih interakcija između karboksilnih grupa u salicilat-jonu i amonijum-grupa u hidrofilnom delu molekula surfaktanta.

Kinetika desorpcije SA analizirana je sa nekoliko matematičkih modela [204, 205], pri čemu dobijeni rezultati pokazuju najbolju saglasnost ($r^2 > 98\%$) sa Korsmajer-Pepasovim modelom koji je prikazan jednačinom:

$$F = kt^n$$

gde je F količina otpuštenog SA, k kinetička konstanta otpuštanja, t je vreme otpuštanja, i n predstavlja eksponent koji opisuje sam model [204]. Dobijena vrednost n iznosi 0,1 što ukazuje da je difuzija dominantan mehanizam tokom procesa desorpcije SA sa nosača [100].

4.3.1 Antibakterijska aktivnost SA-obogaćenog zeolita

S obzirom da BC pokazuje antibakterijsku aktivnost [206, 207], ispitana je i antibakterijska aktivnost uzorka BC₅-CLI koji je sadržavao 19 mg SA g⁻¹ (SA-BC₅-CLI) prema Gram-negativnoj bakteriji *E. coli*, kao i prema Gram-pozitivnoj *S. aureus*.

Rezultati ispitivanja antibakterijske aktivnosti prikazani su u tabelama 4.4-4.6. Radi ispitivanja mehanizma antibakterijske aktivnosti ispitana je i antibakterijska aktivnost rastvora BC i ASA čija je koncentracija odgovarala koncentraciji BC i SA u eksperimentima sa SA-BC₅-CLI (tabela 4.4).

Tabela 4.4 Broj bakterija *E. coli* ili *S. aureus* i pH-vrednost na kraju eksperimenta u kontrolnim bocama i bocama sa rastvorima BC, ASA i BC+ASA u LB hranjivom medijumu tokom 24 h. Prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Početna vrednost CFU cm⁻³ = 1,65 ± 0,35 x 10⁶ *E. coli*; početna vrednost CFU cm⁻³ = 1,75 ± 0,05 x 10⁶ *S. aureus*.

Vreme/pH	Kontrola	BC	ASA	BC+ASA
log CFU <i>E. coli</i> cm ⁻³				
1 min	6,22	0,00*	6,23	0,00*
1 h	6,45	0,00*	6,47	0,00*
3 h	7,99	0,00*	7,94	0,00*
5 h	8,97	0,00*	8,98	0,00*
24 h	9,42	0,00*	9,39	0,00*
pH _{kr}	7,04	7,10*	6,94*	7,12*
log CFU <i>S. aureus</i> cm ⁻³				
1 min	7,25	0,00*	7,24	0,00*
1 h	7,37	0,00*	7,28	0,00*
3 h	8,16	0,00*	8,17	0,00*
5 h	8,96	0,00*	8,88	0,00*
24 h	9,61	0,00*	9,57	0,00*
pH _{kr}	6,98	7,09*	6,80*	6,79*

*značajno različite vrednosti u poređenju sa kontrolom

Iz tabele 4.4 se zapaža da u kontrolnim bocama oba ispitivana bakterijska soja pokazuju progresivni rast u toku 24 h. Takođe, u bocama sa rastvorom ASA se

uočava znatan porast broja bakterija tokom 24 h, što govori da sam ASA nema antibakterijsko dejstvo na *E. coli* ili *S. aureus*. Činjenica da BC pokazuje antibakterijsko dejstvo prema ispitivanim sojevima bakterija [206, 207] potvrđena je rezultatom u kome nakon jednog minuta u bocama sa rastvorima BC i smešom BC i ASA nije bilo živih bakterija. S obzirom da je pH-vrednost svih pripremljenih rastvora na kraju svakog eksperimenta ostala nepromenjena, promena vrednosti pH isključena je kao razlog uginuća bakterija.

U tabeli 4.5 prikazani su rezultati antibakterijske aktivnosti uzorka BC₅-CLI. Pripremljene su suspenzije sa koncentracijama 0,01-1,0 g BC₅-CLI u 100 cm³ LB hranljivog medijuma.

Tabela 4.5 Broj bakterija *E. coli* ili *S. aureus* i pH vrednost na kraju eksperimenta u kontrolnim bocama i bocama sa različitim masama BC₅-CLI (0,01-1,0 g/100 cm³) tokom 24 h. Prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost tri merenja.

Početna vrednost CFU cm⁻³ = 1,67 ± 0,34 x 10⁷ *E. coli*;

početna vrednost CFU cm⁻³ = 4,45 ± 0,45 x 10⁶ *S. aureus*.

BC ₅ -CLI (g/100 cm ³)	1 h	3 h	5 h	24 h	pH _{kr}
log CFU <i>E. coli</i> cm ⁻³					
0 (kontrola)	7,18	8,12	9,07	9,27	6,98
0,01	6,77*	8,01	8,80*	9,23	6,78*
0,05	6,56*	7,22*	8,17*	8,86*	6,75*
0,1	5,88*	5,02*	4,68*	8,39*	6,72*
0,5	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	7,11*
1,0	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	7,15*
log CFU <i>S. aureus</i> cm ⁻³					
0 (kontrola)	6,88	8,19	8,97	9,21	6,73
0,01	6,80	6,45*	6,02*	5,94*	7,02*
0,05	6,55*	3,61*	2,90*	0,71*	6,98*
0,1	3,98*	2,40*	2,38*	0,00*	6,97*
0,5	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	7,13*
1,0	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	7,14*

*značajno različite vrednosti CFUu poređenju sa kontrolom

Iz tabele 4.5 se uočava da suspenzija koji sadrži 0,05 g BC₅-CLI pokazuje značajno inhibitorno dejstvo samo na *S. aureus*. Broj *E. coli* u suspenziji gde je

koncentracija 0,1 g BC₅-CLI značajno opada tokom 5 h, međutim nakon toga dolazi do obnavljanja bakterijskog soja i njihov broj se nakon 24 h povećava. U suspenzijama čije su koncentracije 0,05 i 0,1 g BC₅-CLI/100 cm³ broj *S. aureus* se značajno smanjuje i nakon 24 h nije utvrđeno prisustvo ovog soja. Suspenzije u kojima je koncentracija 0,5 i 1,0 g BC₅-CLI/100 cm³ pokazuju baktericidno dejstvo već nakon 1 h.

U tabeli 4.6 prikazani su rezultati ispitivanja antibakterijske aktivnosti SA-BC₅-CLI.

Tabela 4.6 Broj bakterija *E. coli* ili *S. aureus* i pH vrednost na kraju eksperimenta u kontrolnim bocama i bocama sa različitim masama (0,01-1,0 g/100 cm³) SA-BC₅-CLI tokom 24 h. Prikazane vrednosti predstavljaju srednju vrednost tri merenja.

Početna vrednost CFU cm⁻³ = 1,67 ± 0,34 x 10⁷ *E. coli*;

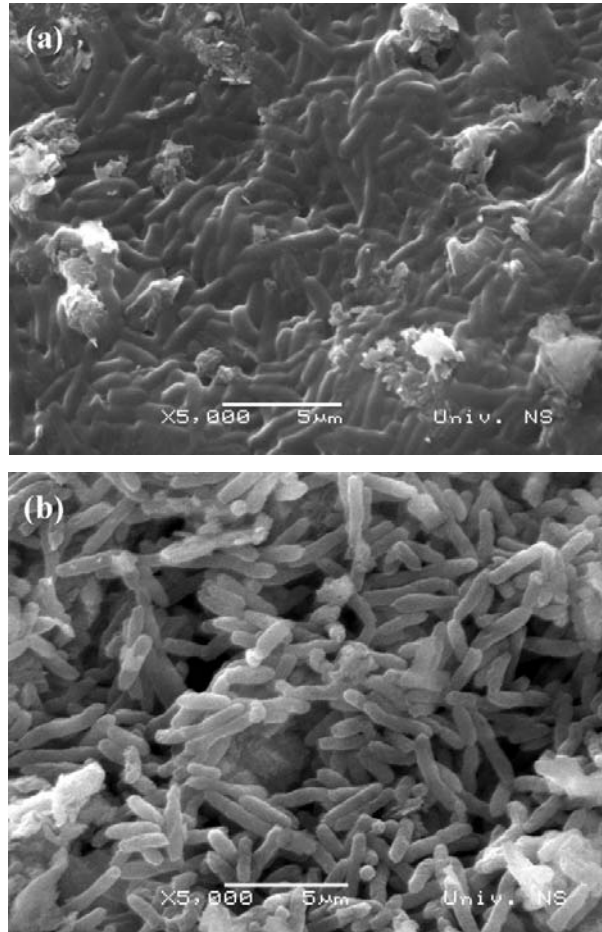
početna vrednost CFU cm⁻³ = 4,45 ± 0,45 x 10⁶ *S. aureus*.

SA-BC ₅ -CLI (g /100 cm ³)	1h	3h	5h	24h	pH _{kr}
log CFU <i>E. coli</i> cm ⁻³					
0 (kontrola)	7,18	8,12	9,07	9,27	6,98
0,01	6,56*	8,04	9,06	9,13*	6,81*
0,05	6,39*	6,65*	7,34*	8,74*	6,71*
0,1	5,95*	4,52*	3,40*	8,42*	6,60*
0,5	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	6,99
1,0	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	6,92*
log CFU <i>S. aureus</i> cm ⁻³					
0 (kontrola)	6,88	8,19	8,97	9,21	6,73
0,01	6,63*	6,33*	6,27*	6,29*	7,00*
0,05	5,69*	3,98*	3,56*	0,36*	6,99*
0,1	3,98*	1,98*	0,04*	0,00*	6,98*
0,5	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	7,01*
1,0	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	6,95*

*značajno različite vrednosti CFUu poređenju sa kontrolom

Prikazani rezultati pokazuju trend koji je sličan efektu koji pokazuje BC₅-CLI. Iz tabele 4.6 se uočava da samo suspenzije u kojima je koncentracija SA-BC₅-CLI veća od 0,1 g/100 cm³ pokazuju baktericidni efekat za vrlo kratko vreme.

Na slici 4.10 prikazane su SEM-fotografije SA-BC₅-CLI nakon ispitivanja antibakterijske aktivnosti. Na površini se zapažaju imobilisane *E. coli*.



Slika 4.10 *E.coli* na površini SA-BC₅-CLI pri različitim koncentracijama: u 100 cm³ LB hranjivog medijuma 0,1 g (a) i 0,01 g (b).

Na slici 4.10a uočava se da dolazi do obrazovanja ekstracelularnog biofilma (ćelije su slepljene) što se pripisuje velikoj koncentraciji SA-BC₅-CLI u suspenziji. Postojanje ekstracelularnog biofilma je omogućilo opstanak bakterijskog soja *E. coli* u prisustvu supstance poput benzalkonijum-hlorida za koju je karakteristično jako antibakterijsko dejstvo. Pri manjim koncentracijama antibakterijskog agensa nema značajne produkcije biofilma (slika 4.10b).

Na osnovu dobijenih rezultata moglo bi se zaključiti da se antibakterijska aktivnost koju pokazuje SA-adsorbovan BC-modifikovani zeolit, kao i BC-

modifikovani zeolit prema Gram-negativnoj bakteriji *E. coli*, kao i prema Gram-pozitivnoj *S. aureus* može pripisati benzalkonijum-hloridu [208].

4.4 Strukturna analiza gvožđe(III)-modifikovanog zeolita

Imajući u vidu sličnost između oksoanjona arsena i selena, kao i afinitet magnetita, goetita i hematita prema selenit- i selenat-jonima [209-211] u ovom radu ispitana je adsorpcija SeO_3^{2-} i SeO_4^{2-} -jona za površinu Fe(III)-modifikovanog zeolita.

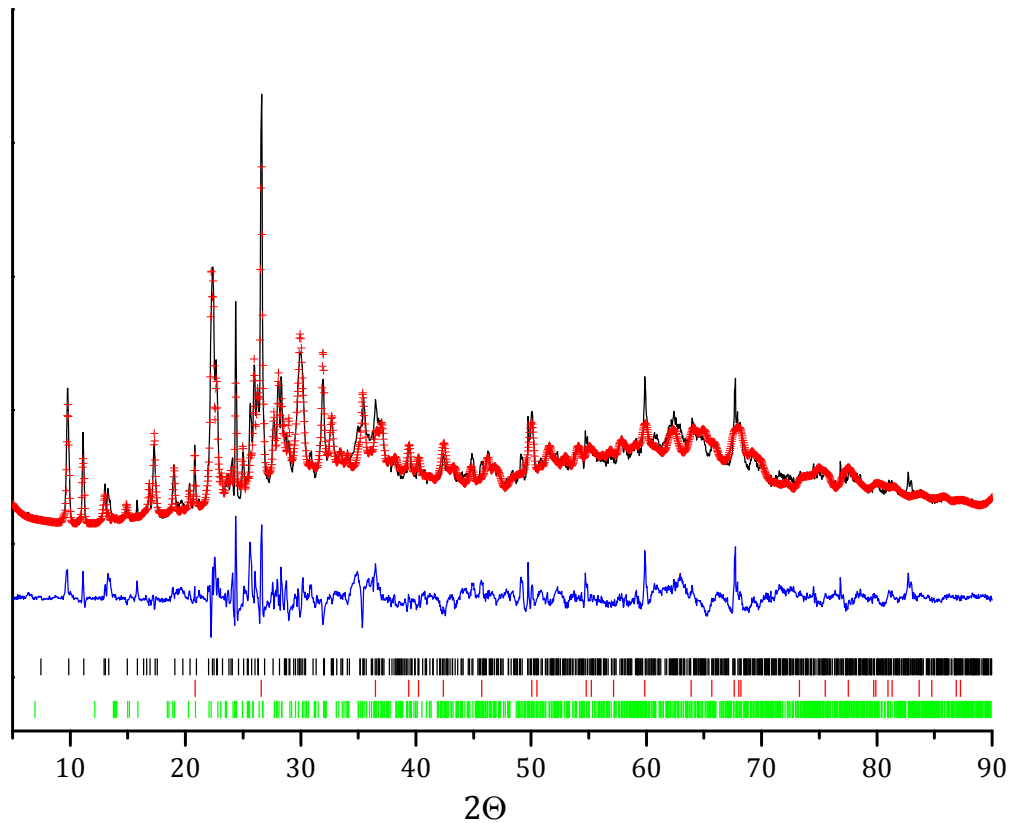
Postupkom modifikacije dobijen je adsorbent (Fe-CLI) koji je okarakterisan različitim instrumentalnim tehnikama u cilju ispitivanja mehanizma adsorpcije.

Rezultati EDS-analize Fe-CLI, prikazani u tabeli 4.7 ukazuju da se nakon modifikacije maseni udeo gvožđa u Na-CLI značajno povećao i to sa 0,05 at.% na 5,66 at.% što ukazuje da je na površini zeolita došlo do formiranja oksida gvožđa(III).

Tabela 4.7 Sadržaj elemenata (at.%) u uzorcima Na-CLI, Fe-CLI, Se_{IV} -CLI i Se_{VI} -CLI.

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Se
Na-CLI	69,4	3,15	0,17	4,61	22,3	0,16	0,10	0,05	
Fe-CLI	62,8	2,16	0,24	4,48	23,8	0,74	0,17	5,66	
Se_{IV} -CLI	66,5	2,30	0,18	4,42	22,1	0,27	0,16	3,59	0,33
Se_{VI} -CLI	66,8	2,79	0,10	4,01	21,3	0,12	0,12	4,43	0,25

Fe-CLI je ispitan i kvantitativnom XRPD-analizom, korišćenjem metode Rietveld-ovog utaćnjavanja. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.11. Utvrđeno je da Fe-CLI sadrži 58 mas.% klinoptilolita, 6 mas.% kvarca i 9 mas.% albita, dok se 27 mas.% pripisuje amorfnoj fazi. Profilni i težinski profilni faktori slaganja Rietveld-ovog utaćnjavanja iznose redom $R_p=7,4$ i $R_{wp}=9,9$ iz čega se može zaključiti da postoji dobro slaganje između teorijskog i eksperimentalnog difrakcionog profila.



Slika 4.11 Rezultati Rietveld-ove analize uzoraka Fe-CLI. Crna linija-eksperimentalno dobijene vrednosti intenziteta difrakcionih linija; crveni krstići-izračunati intenziteti difrakcionih linija; plava linija-razlika eksperimentalno i računski dobijenih difrakcionih intenziteta; crne vertikalne linije-položaji difrakcionih linija klinoptilolita; crvene vertikalne linije-položaji difrakcionih linija kvarca; zelene vertikalne linije-položaji difrakcionih linija albita.

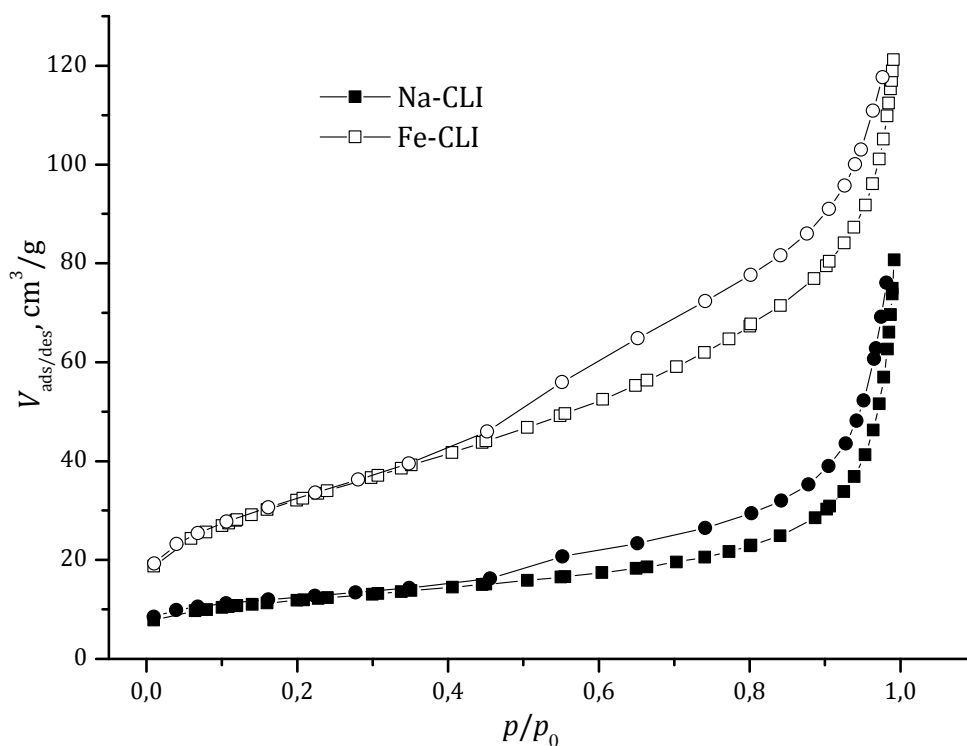
Specifična površina Fe-CLI izračunata je na osnovu BET-analize. Rezultati prikazani u tabeli 4.8 pokazuju povećanje specifične površine za skoro tri puta što bi moglo da ukaže da se tokom modifikacije Na-CLI obrazuje porozan sloj (hidratisani gvožđe(III)-oksid).

Tabela 4.8 Rezultati BET-analize.

	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{\text{mezo}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$A_{\text{L}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Na-CLI	42	35	0,0052	57
Fe-CLI	117	71	0,0319	161

S_{BET} -specifična površina izračunata primenom standardne metode po Brunauer-Emmet-Teller-u; S_{mezo} -površina mezopora izračunata primenom metode α_s -fit; V_{mic} -zapremina mikropora; A_{L} -specifična površina izračunata po Lengmirovoj metodi.

Adsorpciono-desorpcione izoterme N_2 , kao i raspodela pora prikazane su na slikama 4.12 i 4.13.

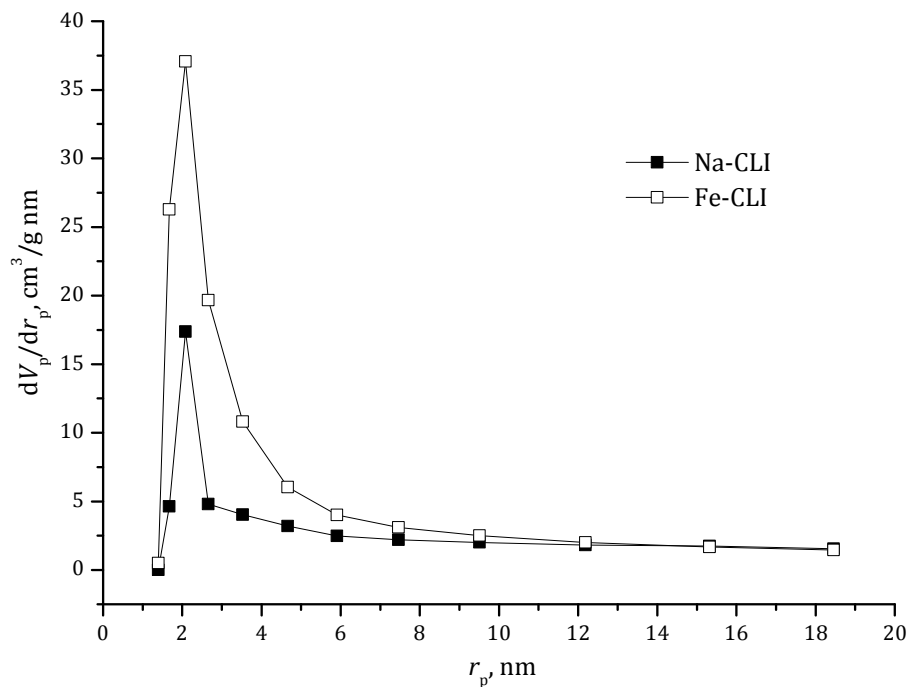


Slika 4.12 Adsorbicione/desorpcione izoterme azota na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (kvadrat-adsorpcija; krug-desorpcija).

Dobijene izoterme prema položaju histerezisa pripadaju, po IUPAC-ovoj klasifikaciji, izoterme tipa IV. Ovaj tip izoterme je karakterističan za klinoptilolit, kod koga se na nižim relativnim pritiscima (p/p_0) adsorpcija dešava u monosloju,

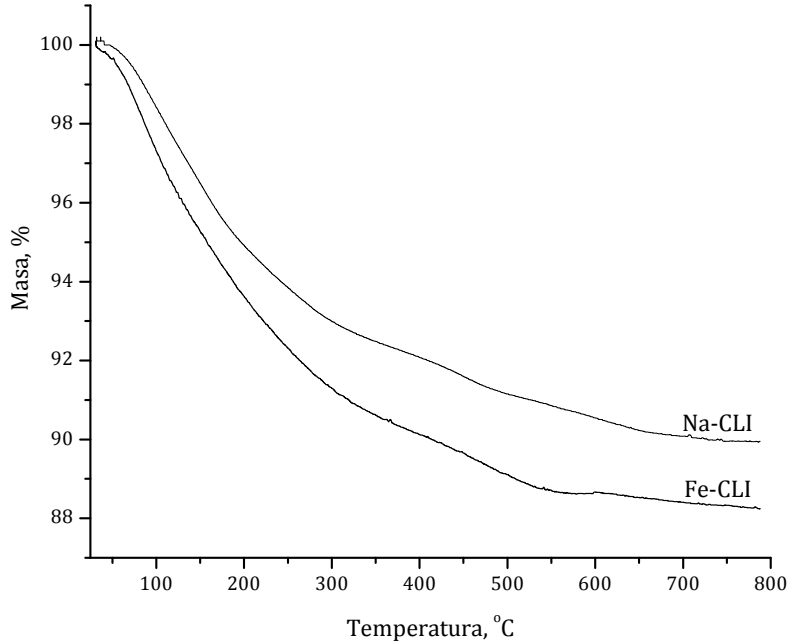
dok na višim dolazi do višeslojne adsorpcije i konačno do kapilarne kondenzacije (u mezoporama feldspata i kvarca, ili u prostorima između kristala klinoptilolita) [212, 213]. Sa slike 4.12 se takođe uočava da Na-CLI na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ adsorbuje znatno manju količinu azota od Fe-CLI, što se objašnjava sporom difuzijom molekula azota, ali i prisutnim nečistoćama koje sprečavaju ulazak gasa u pore klinoptilolita [200, 214].

Razlike u raspodeli veličina pora u uzorcima Na-CLI i Fe-CLI (slika 4.13) se mogu pripisati obrazovanju sekundarnog poroznog sloja na površini klinoptilolita [215].

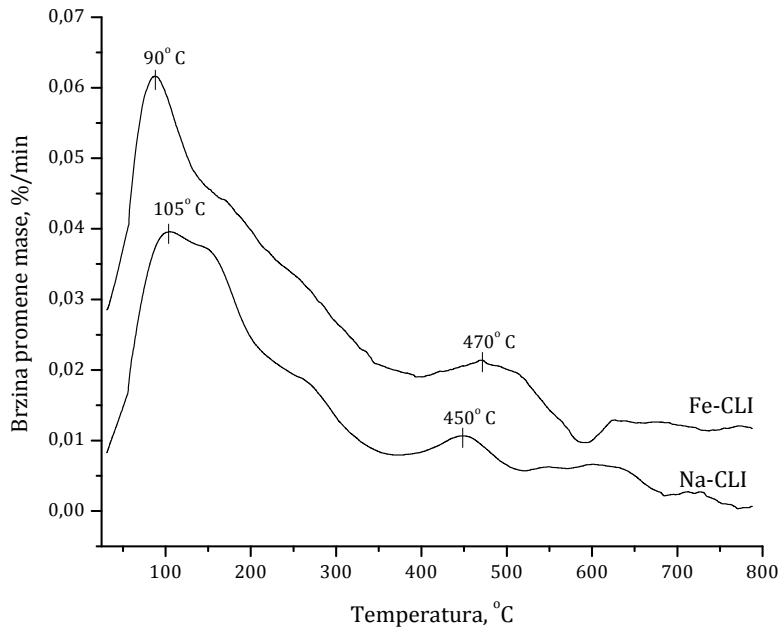


Slika 4.13 Raspodela veličine pora u uzorcima Na-CLI i Fe-CLI.

Rezultati termičke analize (slike 4.14 i 4.15), takođe, ukazuju na razlike u svojstvima Na-CLI i Fe-CLI. Ukupan gubitak mase kod Na-CLI iznosi oko 10 mas.%, dok kod Fe-CLI iznosi 12 mas.%.



Slika 4.14 TG-krive uzoraka Na-CLI i Fe-CLI.



Slika 4.15 DTG-krive uzoraka Na-CLI i Fe-CLI.

Položaji DTG-maksimuma ukazuju da se dehidracija kod Fe-CLI odigrava na nižim temperaturama što se može pripisati molekulima vode sa površine sekundarnog sloja. Istovremeno, prisustvo oksida gvožđa(III) na površini verovatno otežava odlazak molekula vode iz rešetke samog klinoptilolita te je DTG-

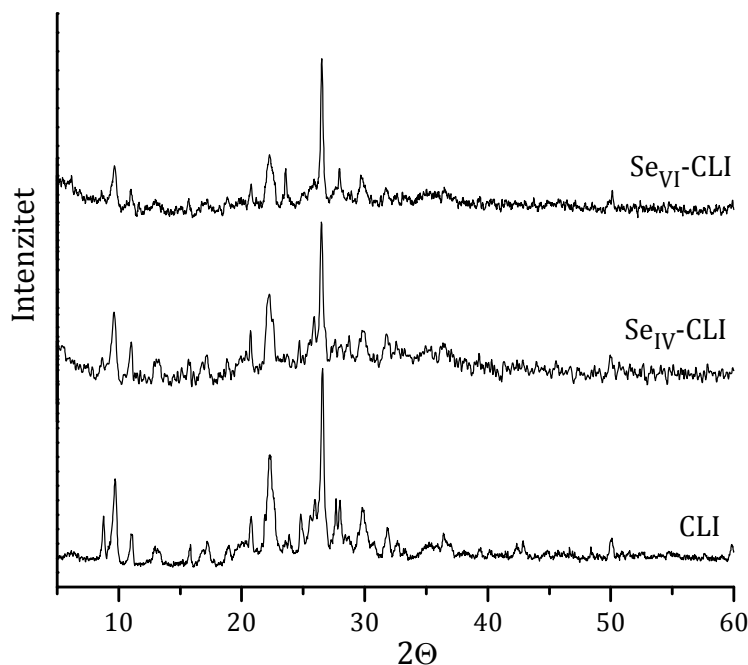
maksimum kod Fe-CLI pomeren ka višoj temperaturi (470 °C) u odnosu na Na-CLI (450 °C).

4.5 Adsorpcija i desorpcija selenit i selenat-jona

4.5.1 Strukturna analiza Se-obogaćenog zeolita

Rezultati elementne analize (tabela 4.7) ukazuju da Fe-CLI pokazuje različit afinitet adsorpcije prema selenit- i selenat- jonu. U slučaju $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ sadržaj Se je veći (0,33 at.%) u odnosu na $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ (0,25 at.%).

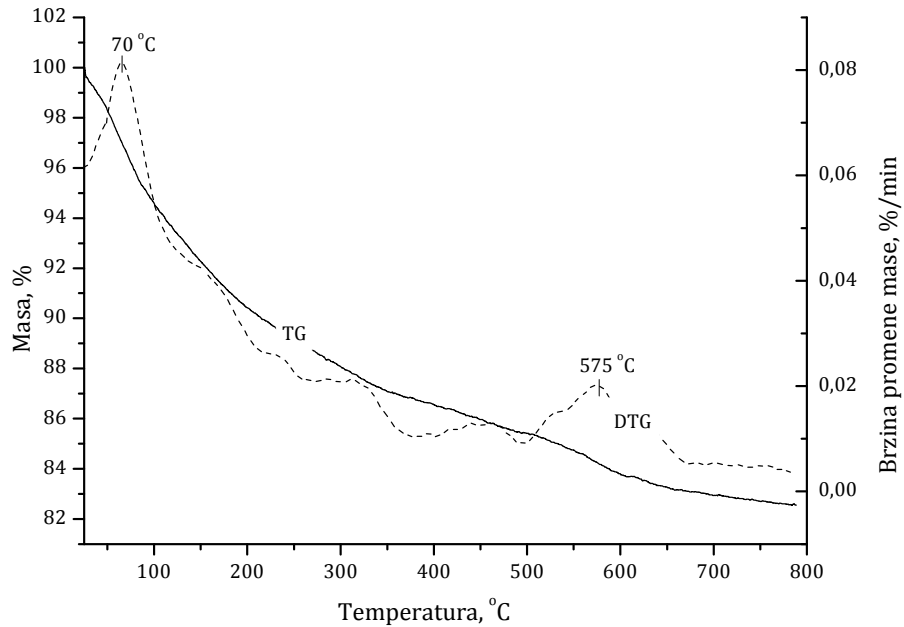
Difraktogrami praha uzoraka nakon adsorpcije (slika 4.16) ukazuju da adsorpcija selenita i selenata za Fe-CLI ne dovodi do značajnijeg narušavanja kristaliničnosti klinoptilolita.



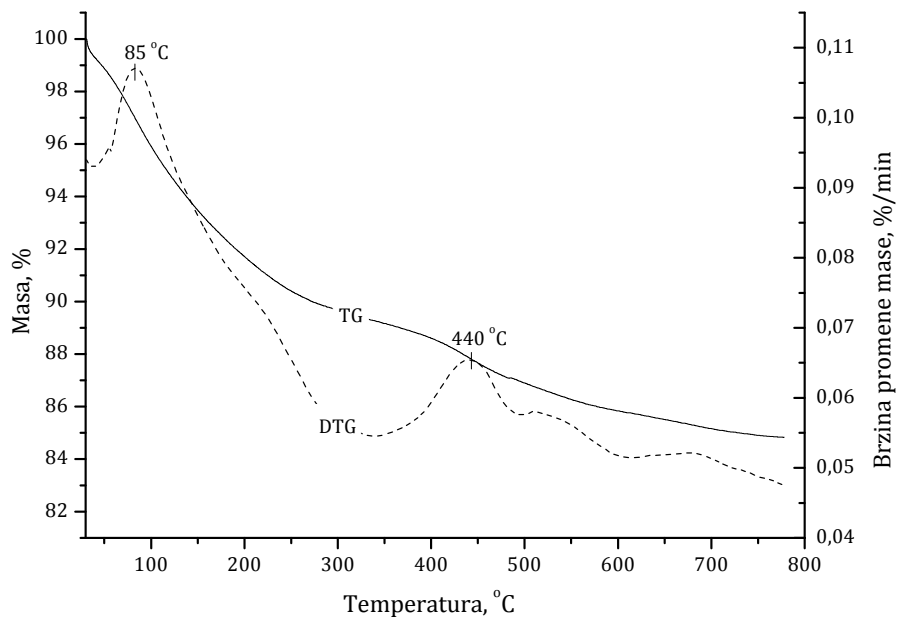
Slika 4.16 Difraktogrami praha Fe-CLI sa selenit- i selenat-jonom.

Na slikama 4.17 i 4.18 su predstavljeni rezultati TG-DTG-analize. Zapaža se da sadržaj vode u uzorcima nakon vezivanja selenit- ili selenat-jona raste u odnosu

na Fe-CLI. Ukupan gubitak mase se povećava sa 12 mas.% kod Fe-CLI (slika 4.14) na 17 mas.% kod uzorka sa Se(IV) i 15 mas.%, kod uzorka sa Se(VI).



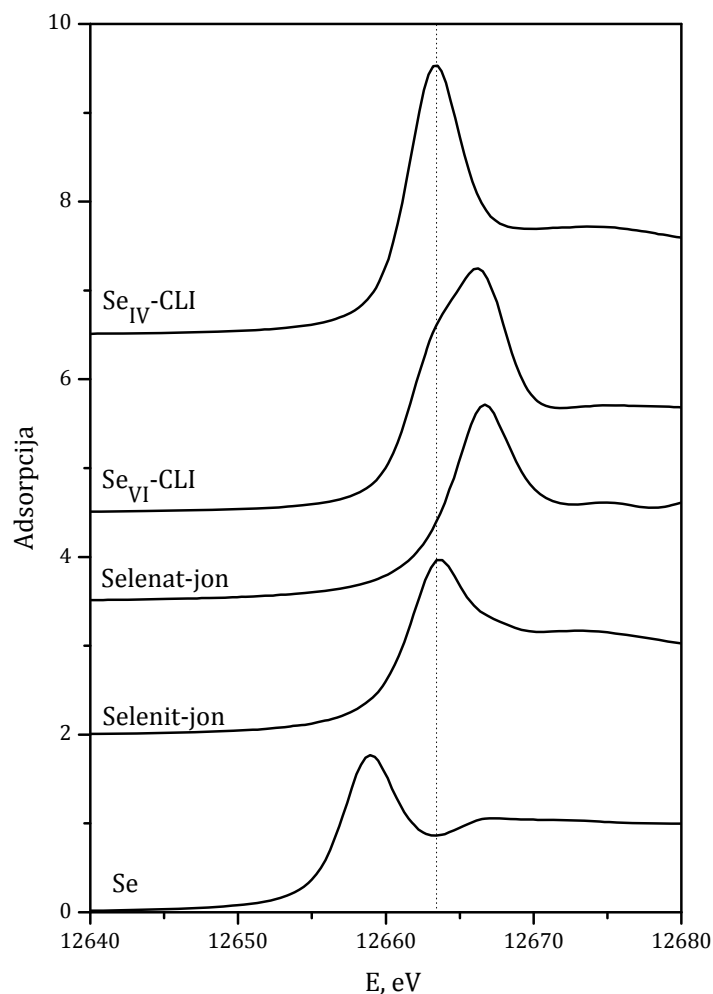
Slika 4.17 TG-DTG-krive uzoraka Se_{IV}-CLI.



Slika 4.18 TG-DTG-krive uzoraka Se_{VI}-CLI.

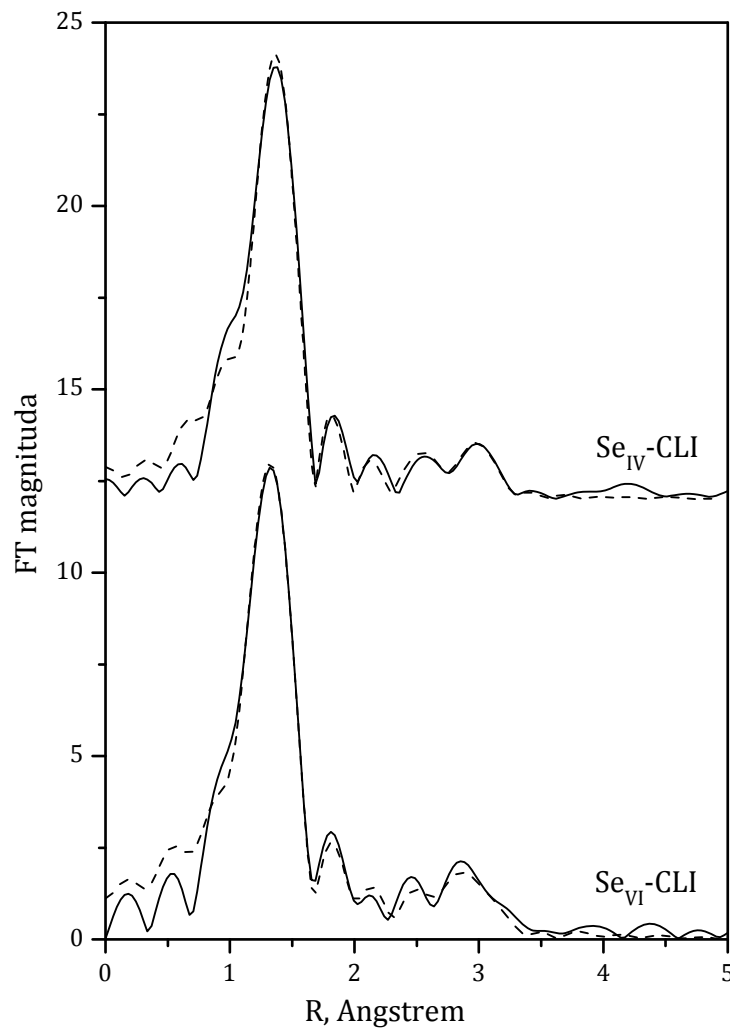
Na DTG-dijagramima uzoraka $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ i $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ se uočavaju maksimumi na $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $440\text{ }^{\circ}\text{C}$, redom, što se može pripisati postojanju različitih interakcija koje ostvaruju selenit- i selenat-jon sa površinom modifikovanog zeolita.

Mehanizam adsorpcije selena je ispitan metodama proširene rendgenske spektroskopije za detalje strukture (EXAFS i XANES). XANES-spektri, prikazani na slici 4.19, pokazuju da je u $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ prisutan uglavnom kao $\text{Se}(\text{IV})$, dok položaji pikova u $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ ukazuju da je 63% Se prisutno kao $\text{Se}(\text{IV})$ i 37% kao $\text{Se}(\text{VI})$.



Slika 4.19 XANES-spektri $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ i $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$, kao i referentnih uzoraka za određivanje selena (selenit-jona, selenat-jona i elementarnog selena).

Prva i druga koordinaciona sfera atoma selena ispitane su EXAFS-analizom. Rezultati su prikazani na slici 4.20. U slučaju $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ potvrđeno je da se u prvoj koordinacionoj sferi nalaze četiri atoma kiseonika na malim rastojanjima (0,171 nm) što je karakteristično za dužinu veze Se(IV)-O . U drugoj koordinacionoj sferi nalaze se tri do četiri atoma Si na rastojanju 0,308 i 0,323 nm i 0,5 atoma gvožđa na rastojanju 0,330 nm što upućuje na zaključak da su atomi Se(IV) adsorbovani za Fe-CLI preko atoma gvožđa i preko atoma silicijuma.



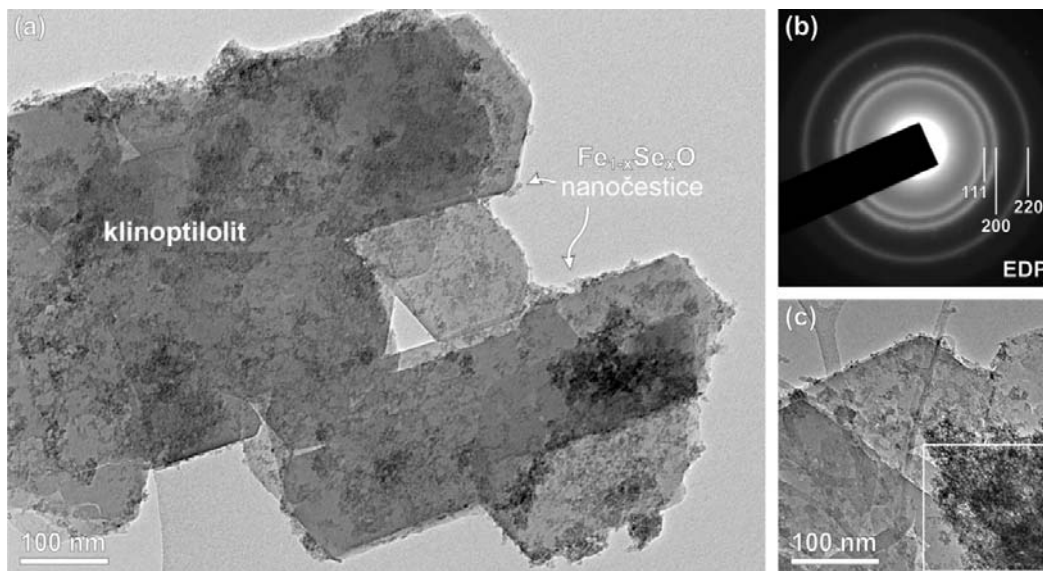
Slika 4.20 EXAFS-spektri $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ i $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$.

Kod $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ u prvoj koordinacionoj sferi, na vrlo kratkim rastojanjima od 0,167 nm, nalazi se šest atoma kiseonika. U drugoj koordinacionoj sferi je 0,5 atoma Si (na rastojanju 0,309 nm) i dva atoma Fe (na rastojanju 0,335 nm) što ukazuje da se selen(VI) za podlogu vezao preko atoma gvožđa.

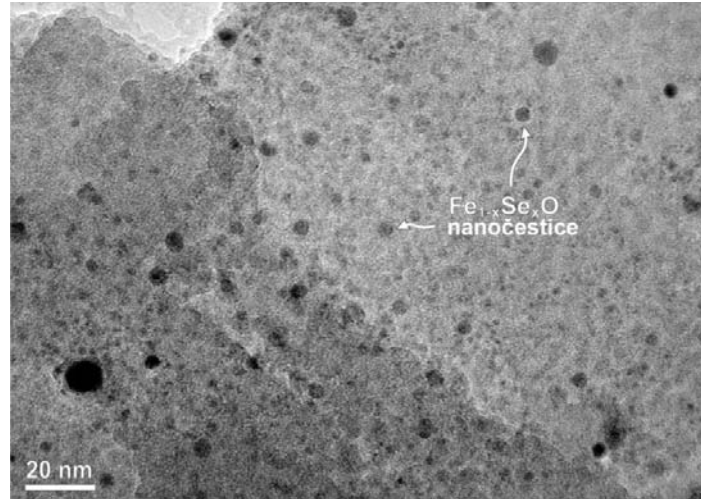
Rezultati EXAFS-analize upućuju na razlike u mehanizmu adsorpcije selenit- i selenat-jona. Kod $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ dolazi do uspostavljanja ne samo veza Se-O-Fe već i Se-O-Si, dok kod $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ pri adsorpciji uglavnom nastaju veze Se-O-Fe.

Površina $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ i $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ ispitana je detaljno i TEM-analizom (slike 4.21-4.23). Slika 4.21 jasno ukazuje na prisustvo klinoptilolita u obliku dobro definisanih heksagonalnih ravni i da se kristaliničnost ne narušava nakon adsorpcije.

Na heksagonalnim ravnima zapaža se prisustvo amorfne faze čije su čestice nanometarskih dimenzija, veličine 3-20 nm (slika 4.22). EDS-analiza ovih čestica pokazala je da čestice sadrže samo Fe i Se u molskom odnosu 12:1.

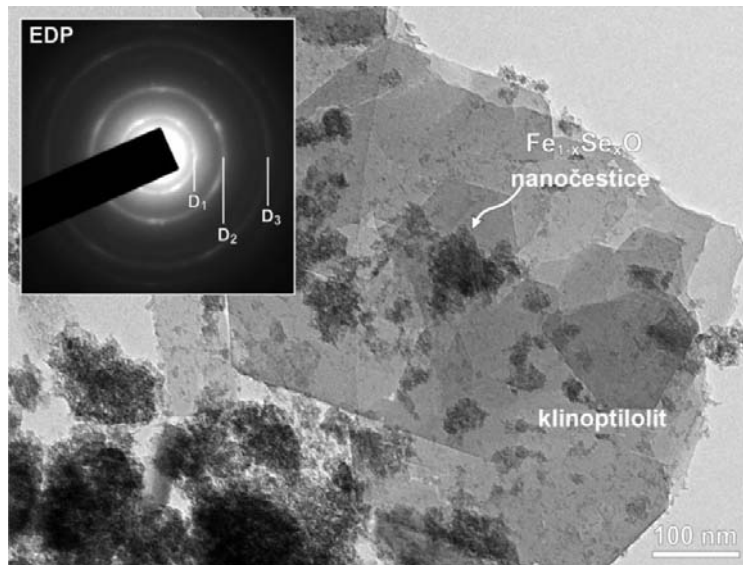


Slika 4.21 a) TEM-slika uzorka $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$; b) elektronski difraktogram čestica na klinoptilolitu. Relativni intenziteti difrakcionih krugova odgovaraju FeO sa strukturom vustita; c) detalj površine sa slike a.



Slika 4.22 Uvećana površina Se_{IV}-CLI sa sfernim nanočesticama Se-obogaćenog FeO.

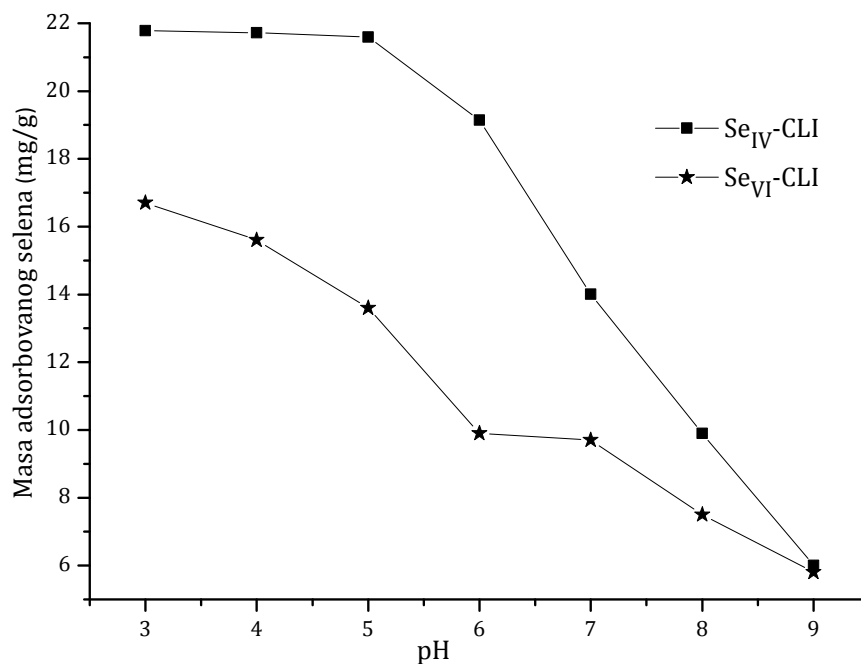
Rezultati TEM-analize Se_{VI}-CLI su prikazani na slici 4.23. Zapaža se kao i kod Se_{IV}-CLI, prisustvo amorfne faze na kristalnim ravnima klinoptilolita. Elektronski difraktogrami ukazuju na prisustvo vustita, dok je EDS-analiza pokazala da amorfne čestice sadrže samo Fe i Se u molaskom odnosu 10:1.



Slika 4.23 TEM-slika uzorka Se_{VI}-CLI. Elektronski difraktogram čestica na klinoptilolitu.

4.5.2 Zavisnost adsorpcije Se od vrednosti pH

Adsorpcija Se(IV) i Se(VI) ispitana je u zavisnosti od pH-vrednosti rastvora. Dobijeni podaci (slika 4.24) pokazuju da se sa povećanjem pH smanjuje efikasnost vezivanja i Se(IV) i Se(VI). Ovo se može objasniti kompeticijom između OH⁻-jona i selenit- i selenat-jona za aktivna mesta na površini adsorbenta. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju da se adsorpcioni kapacitet u odnosu na selen povećava kada je prisutan selenit-jon pri istim pH-vrednostima rastvora. Sličan efekat je opisan u slučaju adsorpcije za okside gvožđa [210, 211].

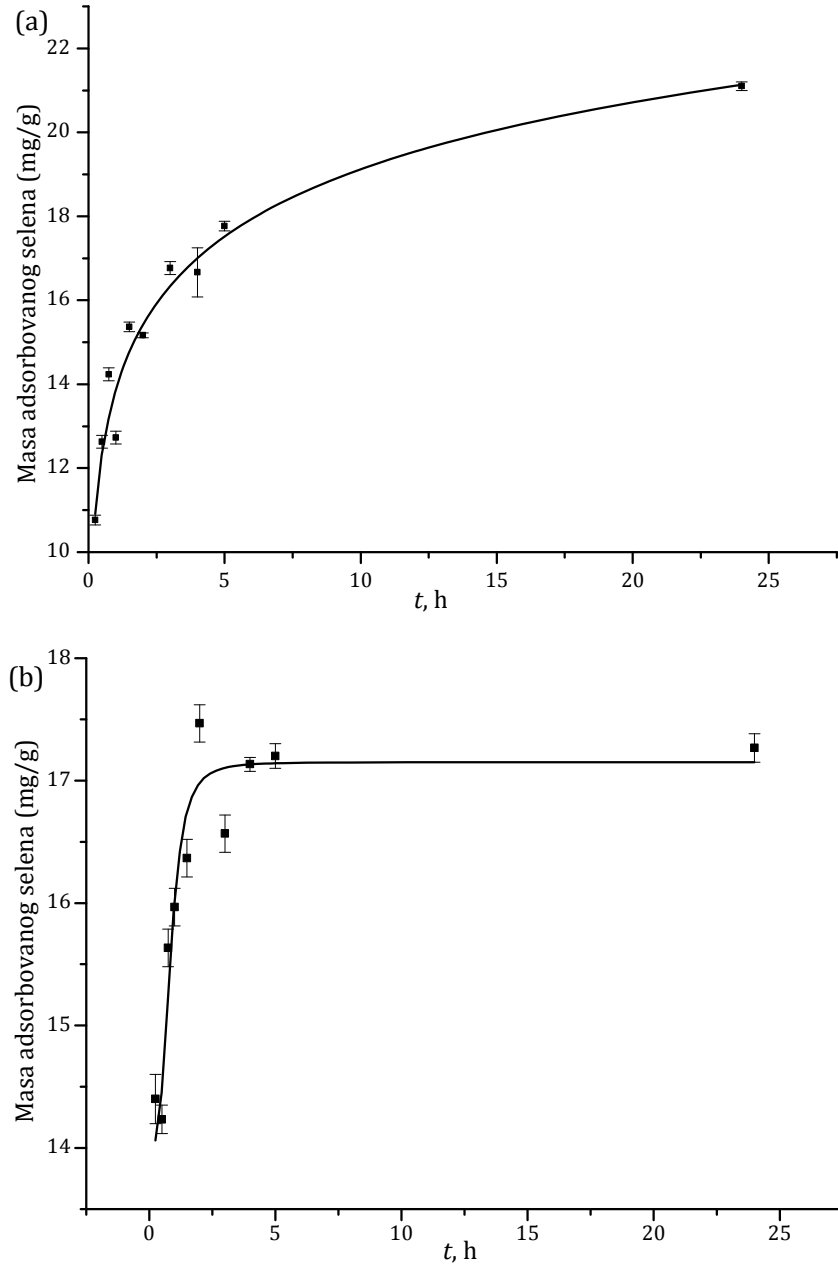


Slika 4.24 Masa vezanog Se u zavisnosti od pH-vrednosti.

Iz prikazanih rezultata zaključuje se da bi za uklanjanje selenata iz otpadnih voda pomoću Fe-CLI bilo poželjno prethodno izvršiti redukciju selenata u selenit.

4.5.3 Kinetika adsorpcije i desorpcije selena

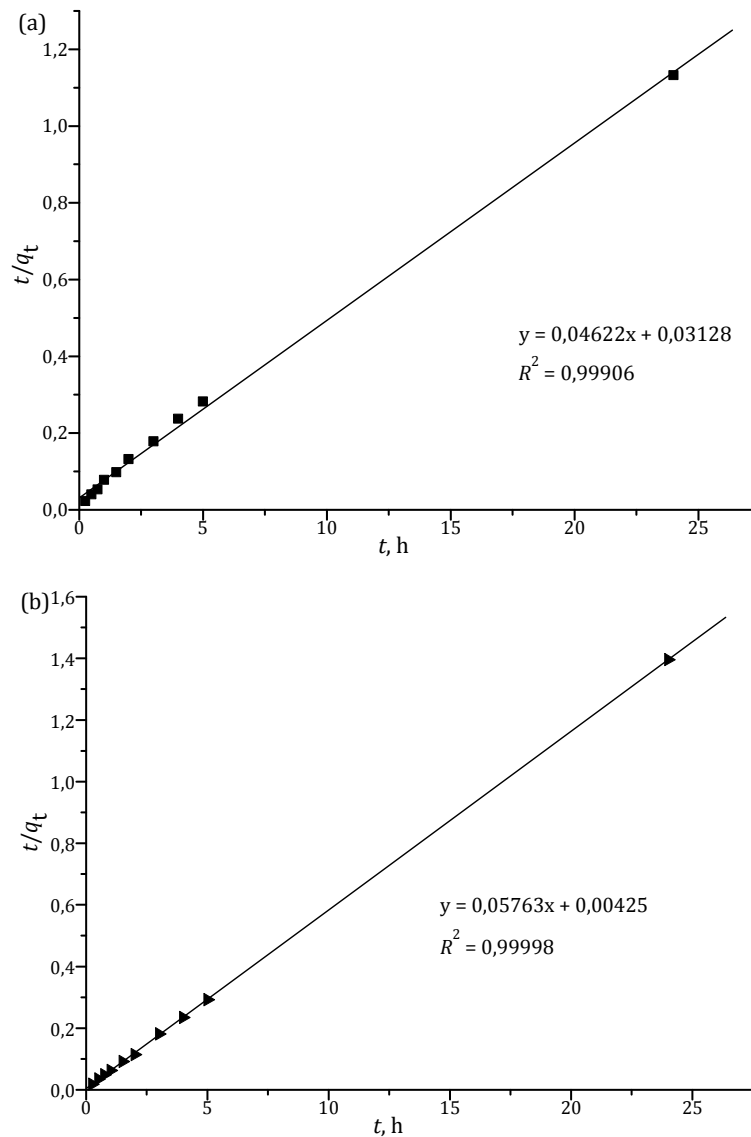
Stepen adsorpcije u zavisnosti od vremena prikazan je na slici 4.25.



Slika 4.25 Masa selena vezana za zeolit u zavisnosti od vremena: a) iz rastvora Na_2SeO_3 i b) iz rastvora Na_2SeO_4 .

Sa dijagrama se uočava da se ravnotežno stanje postiže za kraće vreme u rastvoru selenata, u odnosu na rastvor selenita, međutim masa adsorbovanog selena iz rastvora selenit-jona je veća (21 mg Se g^{-1}) nego iz rastvora selenat-jona (17 mg Se g^{-1}).

Eksperimentalno dobijeni podaci analizirani su primenom Lagergrenovih kinetičkih modela [39].



Slika 4.26 Eksperimentalni podaci kinetike adsorpcije selena iz rastvora:
a) Na_2SeO_3 i b) Na_2SeO_4 opisani Lagergrenovim modelom pseudo-drugog reda.

Model prvog reda pokazao je loše slaganje sa eksperimentalnim podacima ($R^2 < 0,8$). Na slici 4.26 prikazani su eksperimentalno dobijeni podaci obrađeni primenom Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda, a u tabeli 4.9 numerički podaci.

Tabela 4.9 Vrednosti ravnotežnih masa adsorbovanog selena q_e , konstanti k_2 i korelacionih faktora R^2 za Lagergrenov model pseudo-drugog reda.

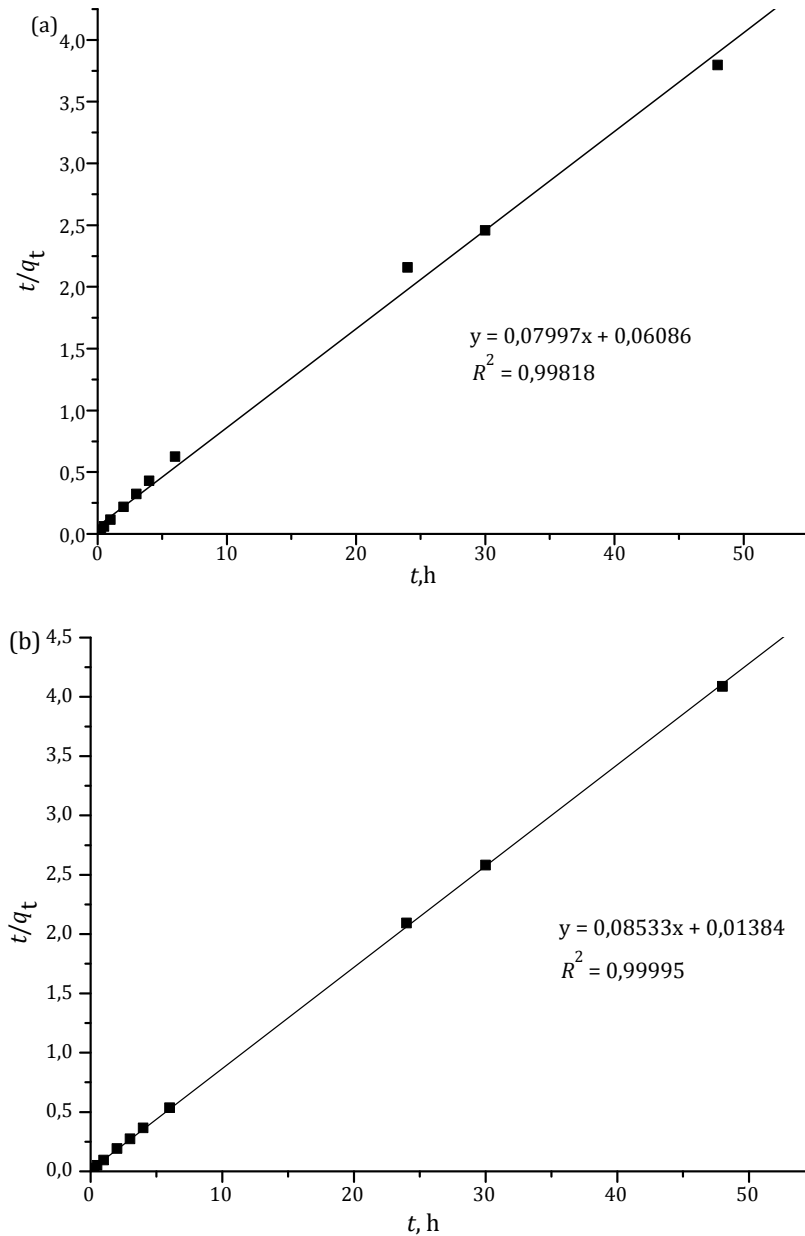
Početni rastvor	q_e , mg g ⁻¹	k_2 , g mg ⁻¹ h ⁻¹	R^2
Na ₂ SeO ₃	21,6 ± 0,4	0,0685	0,9991
Na ₂ SeO ₄	17,4 ± 0,2	0,777	0,9999

Dobijene vrednosti korelacionog faktora R^2 ukazuju da Lagergrenov model pseudo-drugog reda dobro opisuje kinetiku adsorpcije selena. Dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa ovim kinetičkim modelom bi se moglo objasniti činjenicom da se on bazira na pretpostavci da je ograničavajući korak reakcije razmena naelektrisanja između jona na površini zeolita i adsorbovane supstance [43]. Lagergrenovim kinetičkim modelom pseudo-drugog reda opisana je i adsorpcija selenit-jona na Fe₂O₃ pri čemu je dobijena konstanta brzine iznosila $1,3 \cdot 10^{-3}$ g mg⁻¹ h⁻¹ [216].

Da bi se ispitalo u kojoj meri difuzija učestvuje u procesu adsorpcije dobijeni podaci su dodatno obrađeni Veber-Morisovim modelom [41]. S obzirom da zavisnost q_t od t nije pravolinijska zaključeno je da unutrašnja difuzija ne utiče na brzinu reakcije.

U radu je ispitana i kinetika desorpcije selena u cilju pronalazaženja upotrebne vrednosti istrošenog adsorbenta. Tokom dva sata, sa uzorka Se(VI)-obogaćenog zeolita na kome je adsorbovano 17 mg Se g⁻¹ desorbovalo se 10 mg u rastvor. Ista masa Se desorbovana je sa Se(IV)-obogaćenog zeolita (21 mg Se g⁻¹) za šest sati. Ovo bi moglo da se objasni činjenicom da selenit-joni grade stabilnije komplekse sa Fe(III)-jonima od selenat-jona.

Dobijeni eksperimentalni podaci obrađeni su takođe pomoću Lagergrenovog modela pseudo-drugog reda. Numerički podaci su prikazani u tabeli 4.10, dok je grafička zavisnost data na slici 4.27.



Slika 4.27 Eksperimentalni podaci kinetike desorpcije selena sa površine: a) Se_{IV}-CLI i b) Se_{VI}-CLI opisani Lagergrenovim modelom pseudo-drugog reda.

Iz tabela 4.9 i 4.10 se uočava da su korelacioni faktori (R^2) u svim opisanim slučajevima bliski jedinici, što govori da je eksperimentalno određena količina adsorbovanog/desorbovanog selena u stanju ravnoteže (q_e) bliska teorijskoj vrednosti.

Tabela 4.10 Vrednosti ravnotežnih masa desorbovanog selena q_e , konstanti k_2 i korelacionih faktora R^2 za Lagergrenov model pseudo-drugog reda.

Početni rastvor	q_e , mg g ⁻¹	k_2 , g mg ⁻¹ h ⁻¹	R^2
Se _{IV} -CLI	12,5 ± 0,2	0,105	0,9982
Se _{VI} -CLI	11,7 ± 0,1	0,528	0,9999

4.5.4 Primena Se-obogaćenog klinoptilolita

Selen je neophodan mikronutrijent i ulazi u sastav mnogih proteina. Preporučena doza selena za odrasle iznosi oko 40 µg dan⁻¹, dok se svaka veća koncentracija smatra toksičnom. Koncentracija selena u vodi je obično ispod 3 µg dm⁻³, što je u granicama maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK iznosi 0,01 mg dm⁻³). Kako se danas u ljudskoj ishrani koriste različiti preparati koji sadrže Se-proteine, ispitana je mogućnost primene Se-obogaćenog zeolita kao dodatka supstratu za uzgoj medicinski značajne gljive *Pleurotus ostreatus* (bukovače) koja bi mogla da posluži kao prirodni izvor selena u ljudskoj ishrani [217, 218]. Gljive preko micelijuma crpe neophodne organske materije iz supstrata na kojem se gaje i preko enzimskog sistema razlažu ih na prostije komponente. S obzirom na to da gljive sadrže visok procenat proteina, očekuje se da će inkorporirati selen u aminokiselinama u obliku kao što su selenometionin i selenocistein [219-221].

Na početku eksperimenta praćen je uticaj Se-obogaćenog zeolita na rast micelijuma gljive *P. ostreatus* u odnosu na hranjivu podlogu koja je predstavljala kontrolni uzorak (slike 4.28 i 4.29). Rezultati ovog testa u toku 7 dana su pokazali da micelijum gljive brže raste na supstratu sa zeolitom koji sadrži selenit-jon (slika

4.28), u odnosu na podlogu sa selenat-jonom (slika 4.29) i da ni jedna od primenjenih podloga nema toksični efekat na micelijum gljive.



Slika 4.28 *P. ostreatus* (bukovača) uzgajana na kontrolnoj podlozi (levo) i supstratu obogaćenom sa $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ (desno).



Slika 4.29 *P. ostreatus* (bukovača) uzgajana na supstratu obogaćenom sa $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ (levo) i kontrolnoj podlozi (desno).

Hemijska analiza plodonosnih tela gljiva koja su uzgajana u toku nekoliko nedelja na supstratu u koji su dodati $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ i $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ (slika 4.30) je pokazala da gljive sadrže više od $200 \mu\text{g Se g}^{-1}$ suve materije u odnosu na gljive koje su rasle na kontrolnoj podlozi (supstrat bez zeolita) u kojima je sadržaj selena iznosio $0,071 \mu\text{g Se g}^{-1}$ suve materije.

P. ostreatus uzgajane na podlozi u koju je dodat $\text{Se}_{\text{IV}}\text{-CLI}$ su sadržale $211 \mu\text{g Se g}^{-1}$, dok su gljive uzgajane u prisustvu $\text{Se}_{\text{VI}}\text{-CLI}$ sadržale $254 \mu\text{g Se g}^{-1}$. Sve

ovo ukazuje da je transformacija neorganskog selena u organski vezan selen funkcija oksidacionog broja ovog elementa [222].



Slika 4.30 Uzgajanje *P. ostreatus* na podlozi u koju je dodat Se-obogaćeni zeolit.

Dobijeni rezultati su pokazali da je korišćenjem supstrata sa Se-obogaćenim zeolitom moguće dobiti selen-obogaćene gljive kao potencijalni dijetetni suplement. Selen je iz neorganskog oblika uspešno preveden u organski i akumuliran u plodonosnim telima gljiva čime se otvara mogućnost korišćenja ovakvih izvora selena kao dodataka ishrani sa potencijalno antikancerogenim, antioksidativnim i antimutagenim dejstvom.

NEORGANSKI POLIMERI SA STRUKTURNIM SVOJSTVIMA ZEOLITA

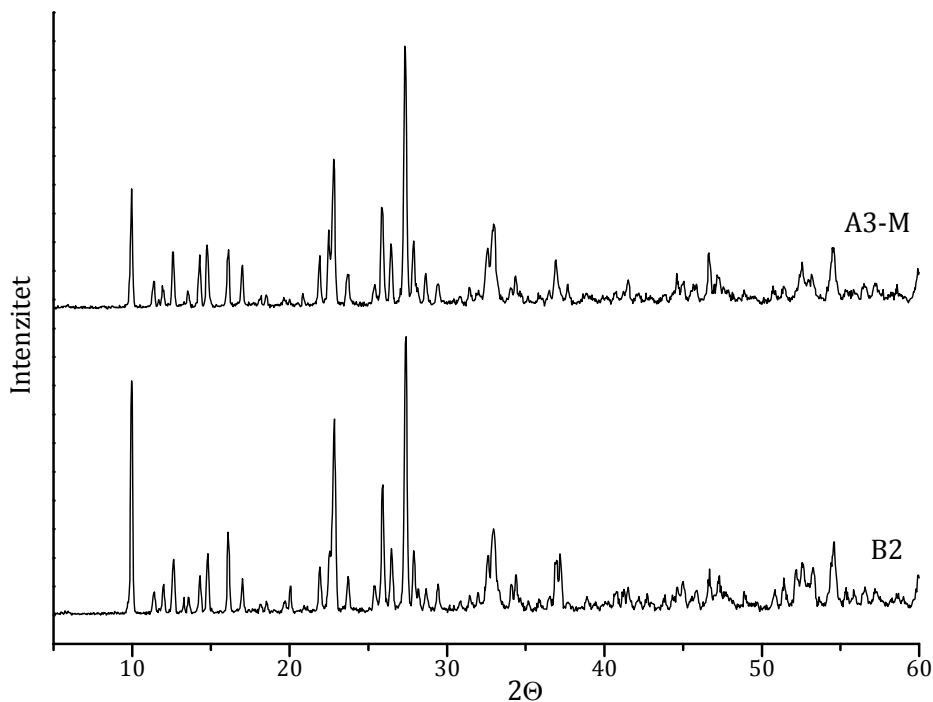
U ovom delu rada ispitana je mogućnost dobijanja novih poroznih jedinjenja na bazi fosfata sa ciljem dobijanja proizvoda koji će imati strukturalna svojstva zeolita. U sintezama je kao strukturalni agens upotrebljen u literaturi slabo opisan, jeftin, 3-metilaminopropilamin (MPA).

5.1 Strukturna analiza AlPO-jedinjenja

Za sintezu alumofosfata pripremljene su dve reakcione smeše (A i B) sa istim molnim odnosima reaktanata, ali sa različitim izvorom Al-jona. U reakcionoj smeši A korišćen je aluminijum-izopropoksid, dok je za reakcionu smešu B upotrebljen aluminijum-hidroksid. XRPD-analiza dobijenih uzoraka je pokazala da se kristalni proizvodi dobijaju nakon 7-10 dana na 160 °C iz reakcione smeše B (uzorci B2 i B3), dok su proizvodi nastali kristalizacijom reakcione smeše A amorfni.

Prema XRPD-analizi, B2 i B3 sadrže istu kristalnu fazu (slika 5.1), koja je strukturalni analog alumofosfata AlPO-21 (AWO kod u IZA-bazi podataka) [223]. U literaturi je pokazano da AlPO-21 najčešće kristališe u prisustvu 1,2-diaminopropana, pirolidina ili dimetilamina [224, 225].

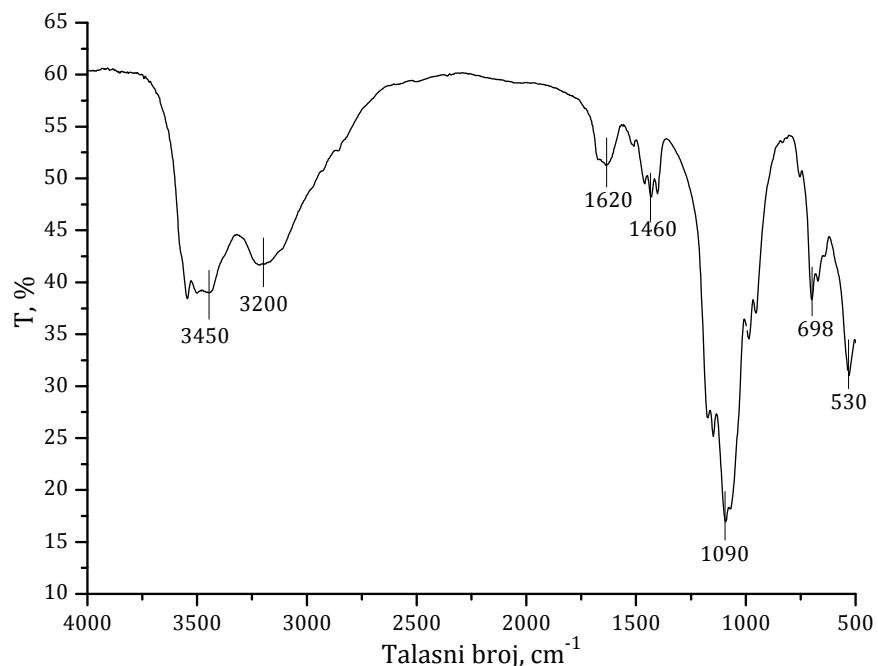
Kristalizacija reakcione smeše B u prisustvu mikrotalasnog zračenja značajno je kraća. Kristalni proizvod se dobija već nakon 1-3 h (B1-M, B2-M i B3-M). U slučaju reakcione smeše A, kristalni proizvod A3-M (AlPO-21) nastaje samo pri kristalizaciji pod dejstvom mikrotalasa, posle 4 h (slika 5.1).



Slika 5.1 Difraktogrami praha alumofosfata B2 i A3-M.

Rezultati FTIR-analize (slika 5.2) potvrdili su prisustvo MPA u strukturi B2. Na spektru se uočava vibraciona traka na 3200 cm^{-1} koja odgovara vibracijama aminske grupe iz MPA [226], dok se vibracije između $1600\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ pripisuju C-H vezama [227]. Na spektru se ne uočava vibraciona traka na 1520 cm^{-1} , karakteristična za NH_3^+ -jon [228], što ukazuje da MPA nije protonovan, odnosno da je alumofosfatna rešetka B2 elektroneutralna.

Vibracione trake na 3450 i 1620 cm^{-1} ukazuju na prisustvo molekula vode [229], dok vibracije na oko 1000 cm^{-1} i manjim talasnim brojevima odgovaraju vibracijama unutar alumofosfatne rešetke [227].



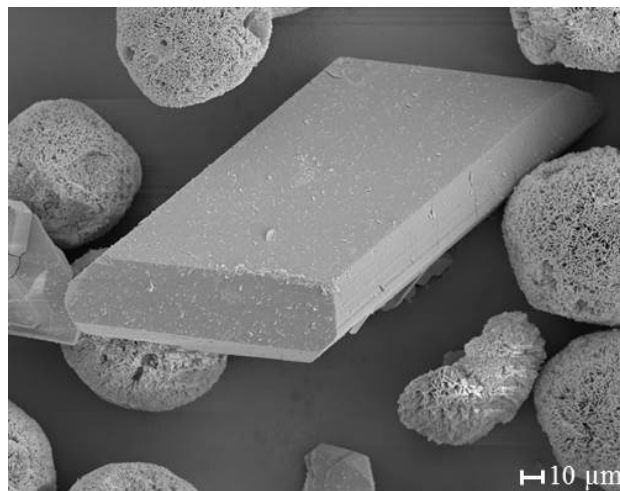
Slika 5.2 FTIR-spektar alumofosfata B2 (AlPO-21).

Rezultati elementne analize (tabela 5.1) su potvrdili da je rešetka alumofosfata B2 elektroneutralna, s obzirom da moljski odnos Al/P iznosi jedan. Na osnovu sadržaja C, H i N zaključeno je da se u kanalima rešetke nalaze molekuli MPA čiji maseni udeo u strukturi iznosi približno 12 mas.%.

Tabela 5.1 Elementni sastav B2.

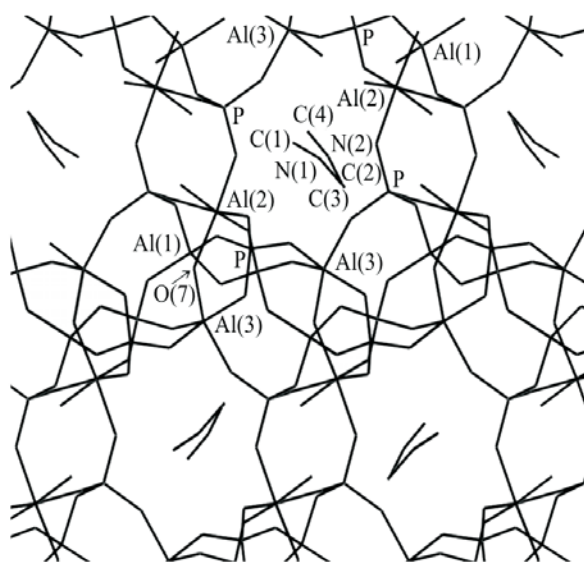
mas. %	Al	P	C	N	H
B2	16,8	19,3	6,37	3,51	4,41

Morfologija alumofosfata B2 i A3-M analizirana je SEM-mikrografijom (slika 5.3). Uočava se da kristalizacijom nastaju pločasti kristali, dimenzija 90x125 μm . Osim toga, zapaža se i prisustvo sfernih agregata prečnika oko 60 μm nastalih slepljivanjem pločastih kristala manjih dimenzija.



Slika 5.3 SEM-fotografija uzorka alumofosfata B2.

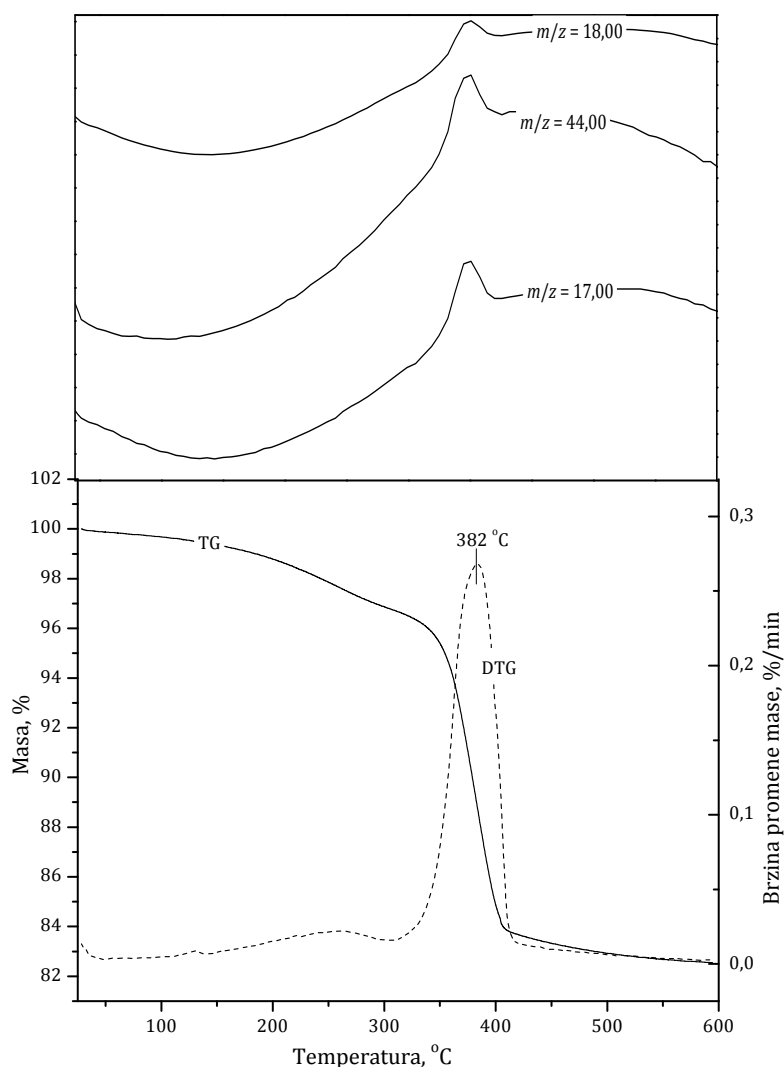
Detaljnou strukturnom analizom utvrđeno je da se u kristalnoj rešetki nalaze tri atoma fosfora na različitim kristalografskim položajima, kao i da su tri atoma aluminijuma, takođe, na različitim kristalografskim položajima.



Slika 5.4 Šematski prikaz alumofosfatne rešetke. U 8-članim prstenovima su smešteni molekuli MPA. Atomi vodonika nisu predstavljeni zbog bolje preglednosti.

Svi atomi fosfora grade $P(OAl)_4$ tetraedre, jedan atom Al (Al1) gradi $Al(OP)_4$ tetraedar, dok su druga dva aluminijuma (Al2 i Al3) petokoordinirana i grade $Al(OP)_4(OH)$ poliedre. Međusobnim povezivanjem gradivnih jedinica nastaju osmočlani prstenovi unutar kojih su smešteni molekuli MPA koji sa alumofosfatnom rešetkom ostvaruju vodonične veze (slika 5.4). Svaki molekul MPA gradi po dve vodonične veze dužine 0,2914-0,2985 nm [230].

Termička analiza B2 (slika 5.5) pokazala je da ukupni gubitak mase iznosi 17 mas.%, kao i da se promena mase dešava u dva koraka.



Slika 5.5 TG-DTG-krive sa masenim spektrom alumofosfata B2.

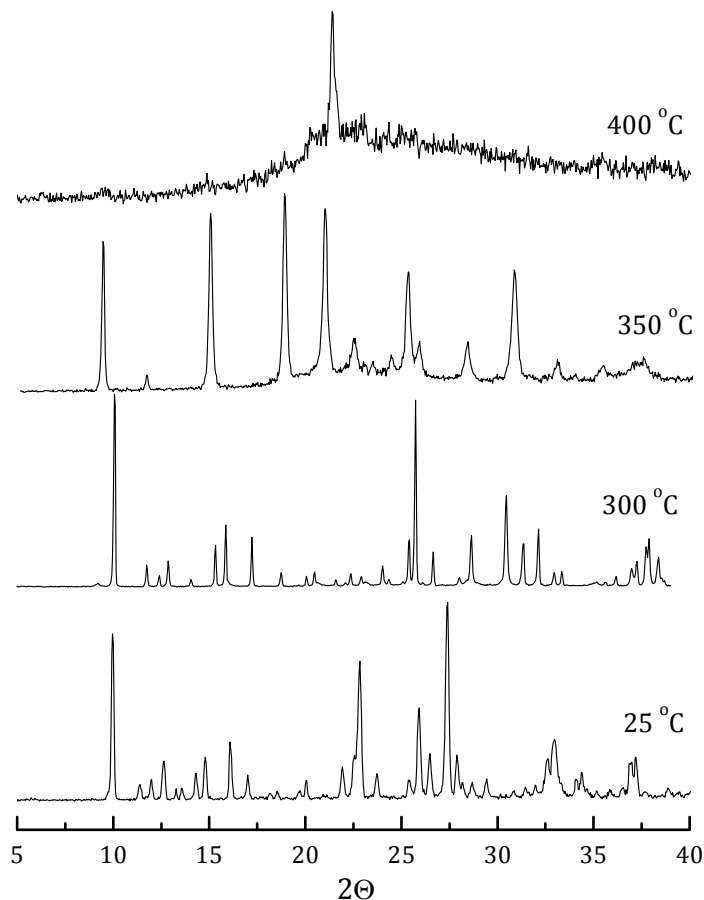
U prvom koraku dolazi do dehidracije usled koje je gubitak mase oko 4 mas.%, dok u drugom koraku dolazi do razlaganja MPA, i gubitka mase od oko 13 mas.% što je u saglasnosti sa rezultatima C,H,N-analize prikazanim u tabeli 5.1. MPA se potpuno razgrađuje u temperaturnom intervalu 300-390 °C, što se zapaža iz položaja DTG-maksimuma (382 °C).

Tokom razgradnje analizirani su gasoviti proizvodi pomoću masenog spektrometra. Dobijeni rezultati pokazuju da u temperaturnom intervalu koji odgovara razgradnji MPA (300-390 °C) dolazi do izdvajanja amonijaka ($m/z=17$), vode ($m/z=18$) i ugljen(IV)-oksida ($m/z=44$) (slika 5.5).

Ispitana je i kinetika termičkog razlaganja MPA. Proces se uglavnom odigrava u jednom koraku sa energijom aktivacije (E_a) koja iznosi 173 kJ mol⁻¹. Velika vrednost E_a ukazuje da se između molekula MPA i alumofosfatne rešetke ostvaruju jake vodonične veze [230].

Strukturne promene alumofosfatne rešetke tokom zagrevanja praćene su rendgenskom difrakcijom (slika 5.6). Na 350 °C se zapaža strukturna transformacija koja prema literaturi odgovara prelasku monoklinične alumofosfatne rešetke AlPO-21 u ortorombičnu AlPO-25. Ovom transformacijom se petokoordinirani atomi Al iz AlPO-21 reorganizuju u tetraedarsku koordinaciju. Nastala AlPO-25 rešetka ima po dva kristalografski različita, tetraedarski koordinirana atoma aluminijuma i fosfora [167].

Na temperaturama iznad 400 °C dolazi do urušavanja kristalne rešetke i nastanka alumofosfata sa tridimitnom strukturom.

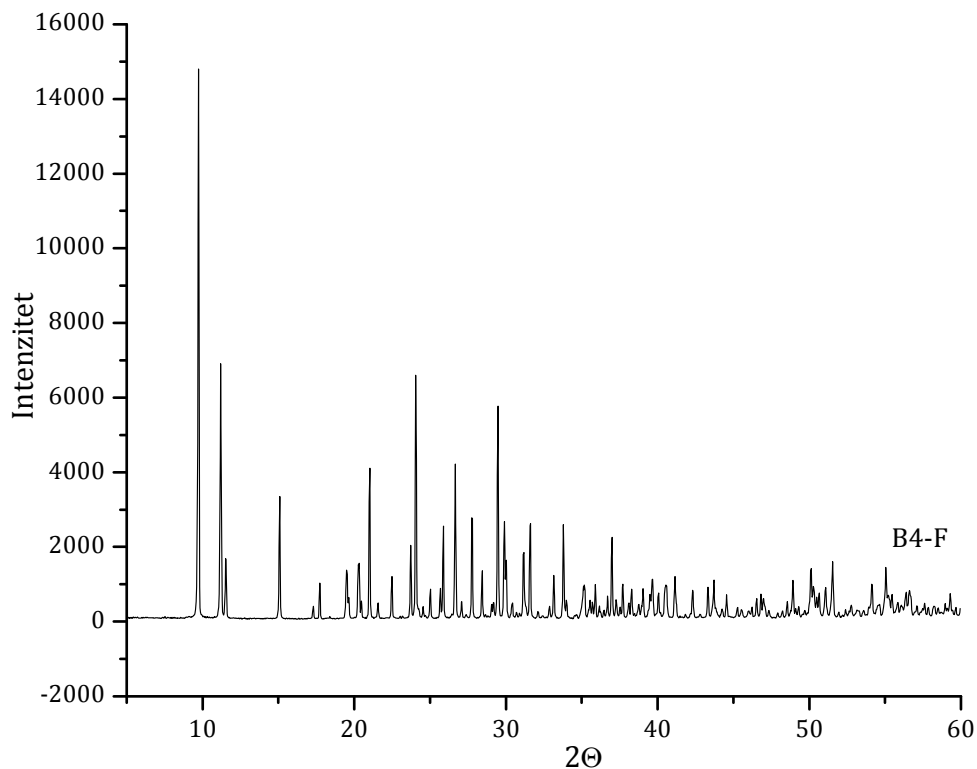


Slika 5.6 Rezultati visokotemperaturne difrakcije praha uzorka B2.

5.1.1 Strukturna analiza alumofosfata dobijenih u prisustvu fluorid-jona

S obzirom da fluoridni joni u kristalizaciji alumofosfata ostvaruju ulogu pomoćnog strukturnog agensa, u reakcionu smešu A i B dodata je fluorovodonična kiselina u molskom odnosu Al/F = 1.

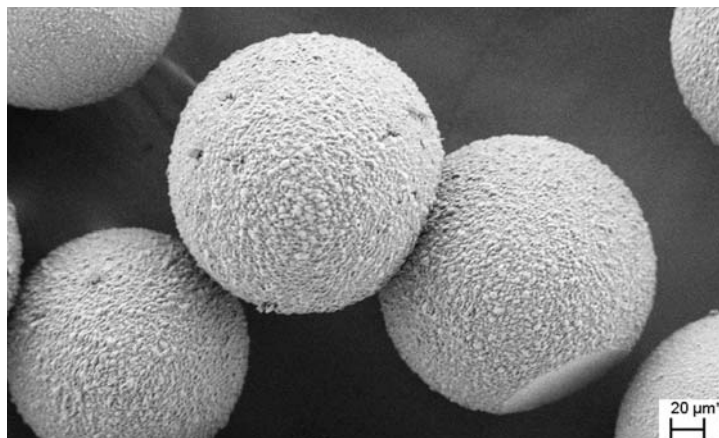
Kristalni proizvodi dobijeni su iz reakcione smeše B, u kojoj je izvor Al-jona bio aluminijum-hidroksid, na 130-160 °C tokom 4-7 dana (B2-F, B3-F, B4-F). XRPD-analizom dobijenih proizvoda (slika 5.7), zaključeno je da svi proizvodi pripadaju istoj kristalnoj fazi koja je strukturni analog fluorogalofosfata, ULM-3 [231, 232].



Slika 5.7 Difraktogram praha uzoraka fluoroalumofosfata B4-F.

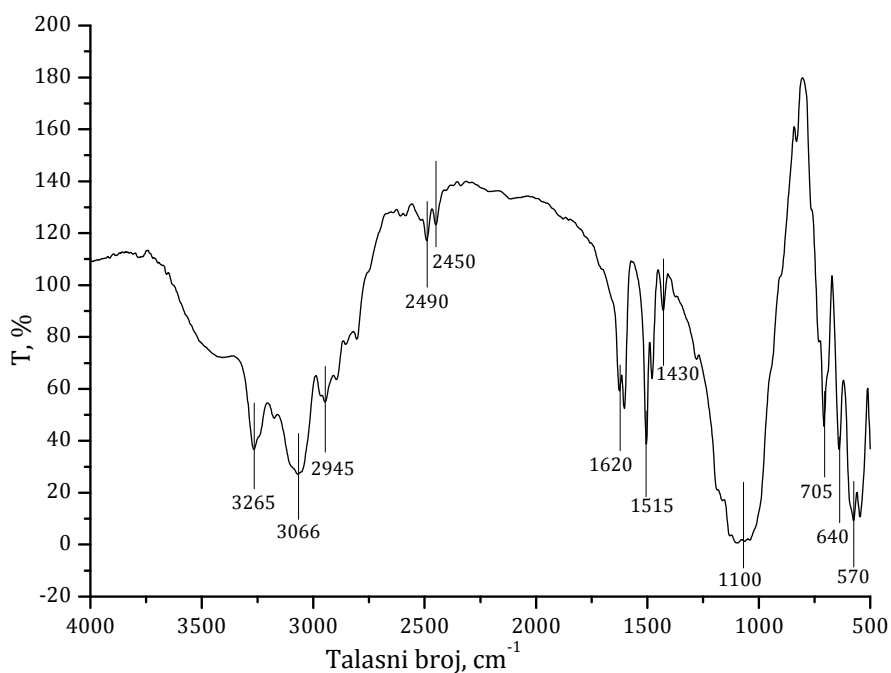
Trodimenzionalana rešetka ULM-3 nastaje umrežavanjem 8- i 10-članih kanala izgrađenih od tetraedarski koordiniranih atoma fosfora, kao i penta- i heksa-koordiniranih atoma galijuma. Fluorid-joni u ovoj strukturi grade most koji povezuje GaO_5 i GaO_6 poliedre [141].

Morfologija B4-F prikazana je na slici 5.8. B4-F kristališe u obliku sfernih agregata prečnika 50 μm , koji su sastavljeni od pločastih kristala.



Slika 5.8 SEM-fotografija B4-F.

Na slici 5.9 prikazan je FTIR-spektar proizvoda B4-F. Na spektru se uočavaju vibracione trake koje odgovaraju prisustvu MPA. Intenzivna vibraciona traka na oko 1515 cm^{-1} ukazuje na prisustvo NH_3^+ -jona i to da je MPA protonovan (MPAH^+). Ovo upućuje na zaključak da je rešetka B4-F negativno naelektrisana.



Slika 5.9 FTIR-spektar B4-F.

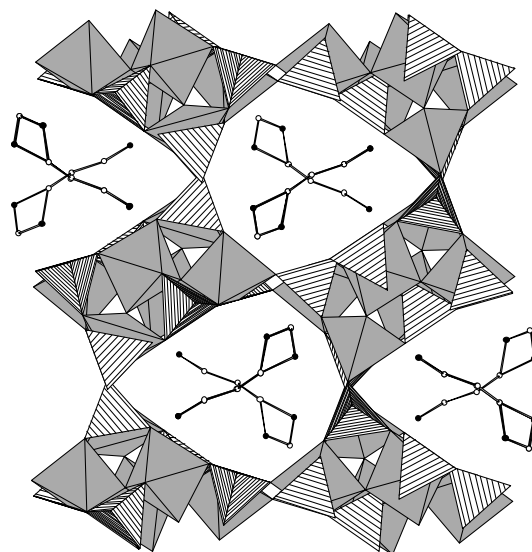
Strukturna analiza je pokazala da B4-F kristališe sa jediničnom ćelijom ortorombične simetrije čiji su parametri prikazani u tabeli 5.2.

Tabela 5.2 Osnovni kristalografski podaci za B4-F i ULM-3. Podaci za B4-F dobijeni su Rietveld-ovom analizom uz primenu TOPAS V2.1 softverskog programa.

	AIPOF	ULM-3 [232]
formula asimetrične ćelije	Al ₃ P ₃ O ₁₂ F ₂ ·MPA	Ga ₃ P ₃ O ₁₂ F ₂ ·H ₂ O·DAP*
kristalni sistem	ortorombičan	ortorombičan
<i>a</i> (nm)	0,99949	1,0154
<i>b</i> (nm)	1,58229	1,8393
<i>c</i> (nm)	1,81963	1,5773
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
<i>V</i> (nm ³)	28,777	29,458
prostorna grupa	<i>Pcab</i>	<i>Pcab</i>
<i>D_c</i> (mg m ⁻³)	2,281	2,321
<i>T</i> (°C)	20	20
λ (Mo K α) (Å)	0,71073	0,71073
parametri	206	275
R _p	0,066	0,024
R _{wp}	0,172	0,026

* DAP – 1,3-diaminopropan (C₃N₂H₁₀), templat u sintezi ULM-3

Rešetka se može opisati kao neorganski polimer koji nastaje pravilnim ponavljanjem gradivnih jedinica Al₃(PO₄)₃F₂. Ovi poliedri nastaju povezivanjem tri PO₄-tetraedra, dve AlO₄F-trigonalne bipiramide i jednog AlO₄F₂-oktaedra. U trodimenzionalnoj mreži prisutne su dve vrste kanala nastale povezivanjem deseto- i osmo-članih prstenova [233]. Negativno naelektrisanje rešetke kompenzovano je prisustvom MPAH⁺ katjona koji se nalaze unutar većih, 10-članih kanala (slika 5.10).

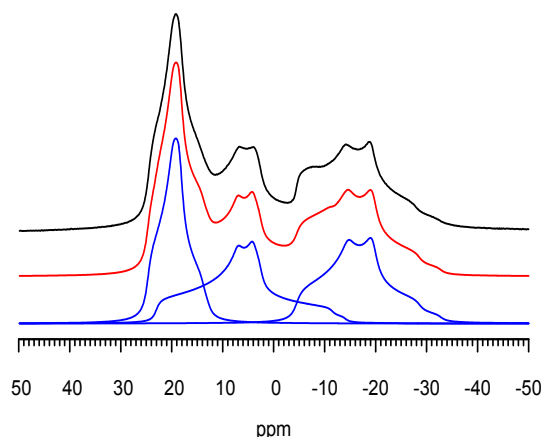


Slika 5.10 Šematski prikaz strukture B4-F. U rešetki su prisutni 10-člani prstenovi unutar kojih se nalaze katjoni templata (Al poliedri–siva; PO₄–tetraedri–linije; C atom–beli krugovi; N atom–crni krugovi).

Svaka asimetrična ćelija AlPOF sadrži po tri kristalografski različita atoma aluminijuma i fosfora, kao i dva kristalografski različita atoma fluora. Oktaedarski koordiniran atom aluminijuma, Al(1), vezan je za četiri atoma fosfora preko kiseonika i za dva kristalografski različita atoma fluora. Dužine Al(1)–O veza iznose 0,1839–0,1876 nm, dok je dužina Al(1)–F veze u intervalu od 0,1869 do 0,1898 nm što je u skladu sa dužinom veze kod oktaedarski koordiniranih atoma aluminijuma [234]. Dužine veze Al(1)–F ukazuju da atomi fluora grade most između dva susedna atoma aluminijuma [169, 235]. Atomi Al(2) i Al(3) su pentakoordinirani. Ova dva atoma aluminijuma ostvaruju veze sa četiri atoma fosfora i jednim atomom fluora pri čemu grade trigonalnu bipiramidu AlO₄F u kojoj je dužina veza Al–O u intervalu 0,1758–0,1835 nm. Na osnovu rastojanja Al(2)–F(1) koje iznosi 0,1914 nm i Al(3)–F(2) koje je 0,1932 nm se može zaključiti da su i za pentakoordinirane atome Al povezani atomi fluora koji imaju ulogu mosta [233].

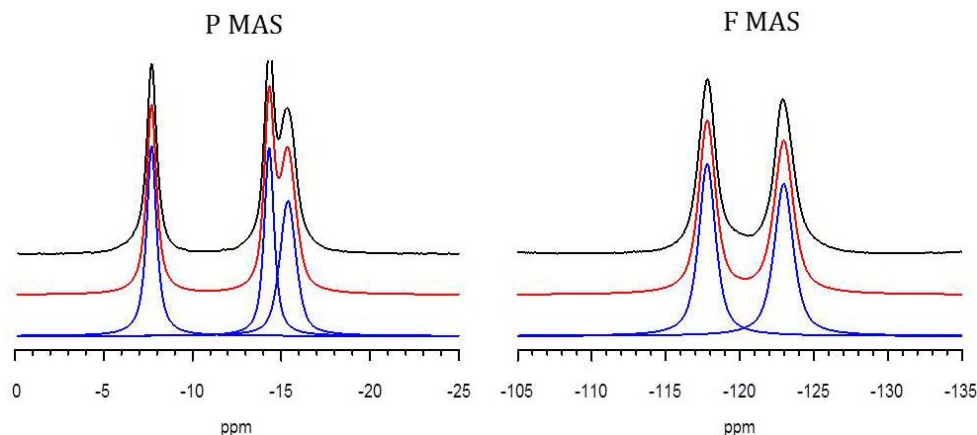
²⁷Al NMR-spektar B4-F (slika 5.11) pokazuje tri pika, jedan oštar na oko 20 ppm i dva široka pika na 5 i –20 ppm. Ovo je potvrda da u B4-F postoje tri različita, podjednako zastupljena (odnos površine pikova iznosi 1:1:1) atoma aluminijuma. Pikovi na 20 ppm i 5 ppm odgovaraju pentakoordiniranim atomima

aluminijuma [170], dok se pik na -20 ppm pripisuje oktaedarski koordiniranom atomu aluminijuma [170] što je u saglasnosti sa dobijenim rezultatima strukturne analize.



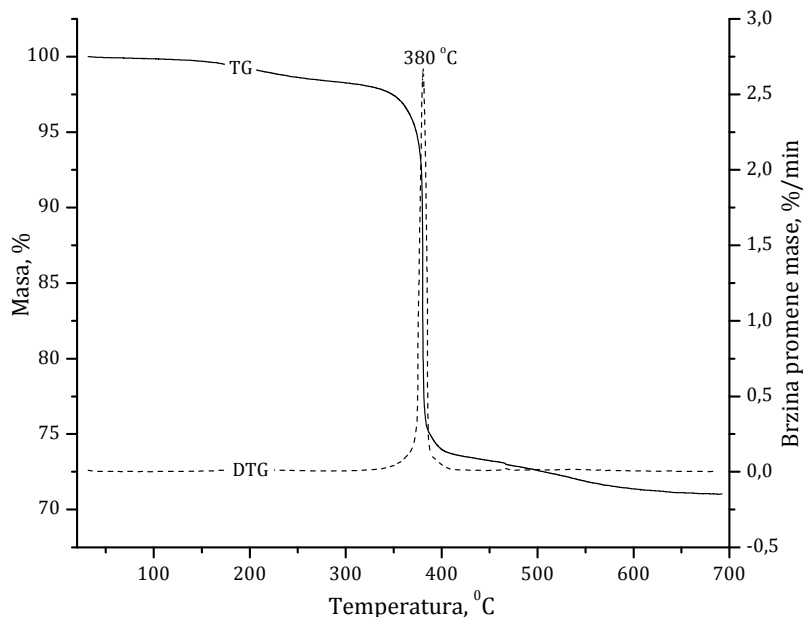
Slika 5.11 ^{27}Al NMR-spektar uzorka B4-F. Eksperimentalno dobijen spektar (crna linija) u odnosu na model (crvena linija) dobijen kao suma pojedinačnih signala (plave linije).

^{19}F NMR-spektar (slika 5.12) potvrđuje prisustvo dva kristalografski različita atoma fluora (pikovi na -117 i -123 ppm) za koje je detaljnom strukturnom analizom potvrđeno da imaju ulogu mosta između dva atoma aluminijuma. Tri pika u ^{31}P NMR-spektaru (slika 5.12) nalaze se u intervalu od -8 do -15 ppm i ukazuju da su u strukturi B4-F prisutna tri kristalografski različita atoma fosfora koja su podjednako zastupljena (odnos površine pikova iznosi 1:1:1) [141]. Svi atomi fosfora su tetraedarski koordinirani i povezani su sa različito koordiniranim atomima aluminijuma [236]. Pik na -8 ppm odgovara atomu fosfora P(1) koji je preko atoma kiseonika povezan za oktaedarski koordiniran atom Al. Pikovi na -14 i -15 ppm odgovaraju atomima P(2) i P(3) koji su vezani za pentakoordinirane atome Al. Dužina veze P-O je u intervalu od $0,1520$ do $0,1558$ nm dok su uglovi između O-P-O veza od $107,6$ do $112,4^\circ$ [228].



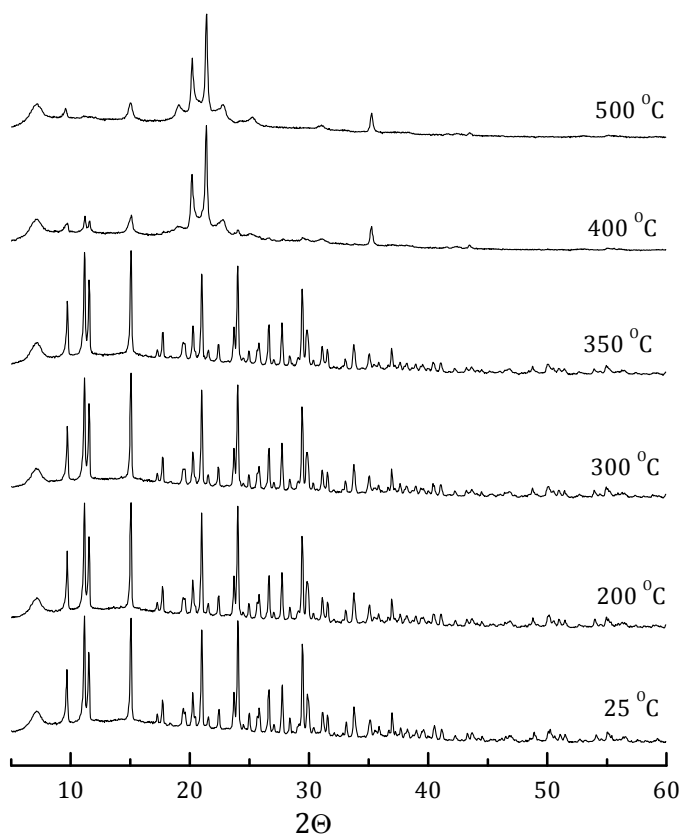
Slika 5.12 ^{31}P NMR i ^{19}F NMR-spektri uzorka B4-F. Eksperimentalno dobijen spektar (crna linija) u odnosu na model (crvena linija) dobijen kao suma pojedinačnih signala (plave linije).

Na slici 5.13 prikazan je TG-DTG-dijagram B4-F. Zapaža se da do $320\text{ }^\circ\text{C}$ uzorak gubi oko 2 mas.%. Ovo se može pripisati prisustvu površinski vezane vode. MPA se razgrađuje u temperaturnom intervalu $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$, što odgovara gubitku mase od 24 mas.%.



Slika 5.13 TG-DTG-krive B4-F.

S obzirom da se na DTG-krivi uočava samo jedan pik (380 °C) može se zaključiti da se razlaganje MPA i raskidanje Al-F-Al mostova dešava istovremeno. Gubitkom fluorid-jona prekidaju se, ne samo postojeći kontakti MPA i alumofosfatne rešetke, već i veze između susednih atoma aluminijuma čime dolazi do urušavanja kristalne strukture (slika 5.14). Na temperaturama iznad 350 °C dolazi do transformacije fluoroalumofosfata u neporoznu tridimitnu fazu.



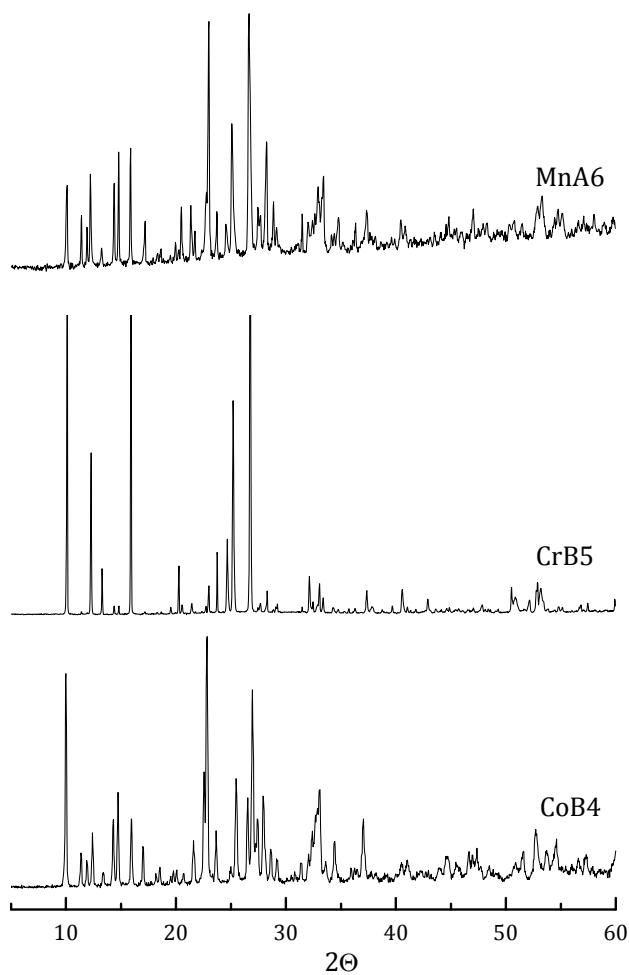
Slika 5.14 Visokotemperaturni difraktogrami praha B4-F.

Razgradnja MPA se odigrava sa većom energijom aktivacije nego u slučaju uzoraka B2 ($E_a=209 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ovo ukazuje da se pored vodoničnih veza između dvostruko protonovanog MPA i neorganske rešetke uspostavljaju i interakcije elektrostatičke prirode [237].

5.2 Strukturna analiza metal-supstituisanih alumofosfata

3-metilaminopropilamin je ispitan kao strukturni usmerivač za dobijanje metal-supstituisanih alumofosfata, poroznih alumofosfata koji u rešetki sadrže jone prelaznih elemenata – Co(II), Cr(III) i Mn(II). Supstitucija aluminijuma atomima prelaznih elemenata doprinosi katalitičkim svojstvima alumofosfata.

Rendgenski difraktogrami dobijenih proizvoda prikazani su na slici 5.15.



Slika 5.15 Difraktogrami praha Co-, Cr- i Mn-supstituisanih alumofosfata (CoB4, CrB5 i MnA6).

Ispitivanja su pokazala da u prisustvu Co^{2+} -jona, pri različitim uslovima kristalizacije (uzorci CoA1, CoA2, CoB1, CoB3, CoB4, CoB5) dolazi do nastanka kristalne faze koja je strukturni analog AlPO-21.

Iz reakcione smeše sa Cr(III)-jonima nakon 7-10 dana na 190 °C takođe nastaje slična kristalna faza (CrA4, CrB4 i CrB5). U prisustvu Mn(II)-jona kristalni proizvod se dobija jedino nakon 7 dana na 190 °C (MnA6). Na osnovu literaturnih podataka utvrđeno je da MnA6, kao i Co- i Cr-supstituisani alumofosfati, predstavljaju strukturni analog AlPO-21.

Elementna analiza (tabela 5.3) pokazala je da sadržaj prelaznog elementa u proizvodu zavisi od vrste upotrebljenog katjona. Na osnovu rezultata moguće je izračunati molski odnosi Al/P i (Al+M)/P (M=Co, Cr, Mn). Dobijeni rezultati prikazani u tabeli 5.4 navode na zaključak da joni prelaznih elemenata zamenjuju atome aluminijuma u alumofosfatnoj rešetki.

Najveći procenat zamene Al-jona zapaža se u slučaju Mn(II), dok se Cr(III)-jon u najmanjoj meri ugrađuje u rešetku. Ovo je u saglasnosti sa činjenicom da Cr(III)-jon favorizuje oktaedarsku, a ne tetraedarsku konfiguraciju koja je aktuelna u gradivnim Al-jedinicama.

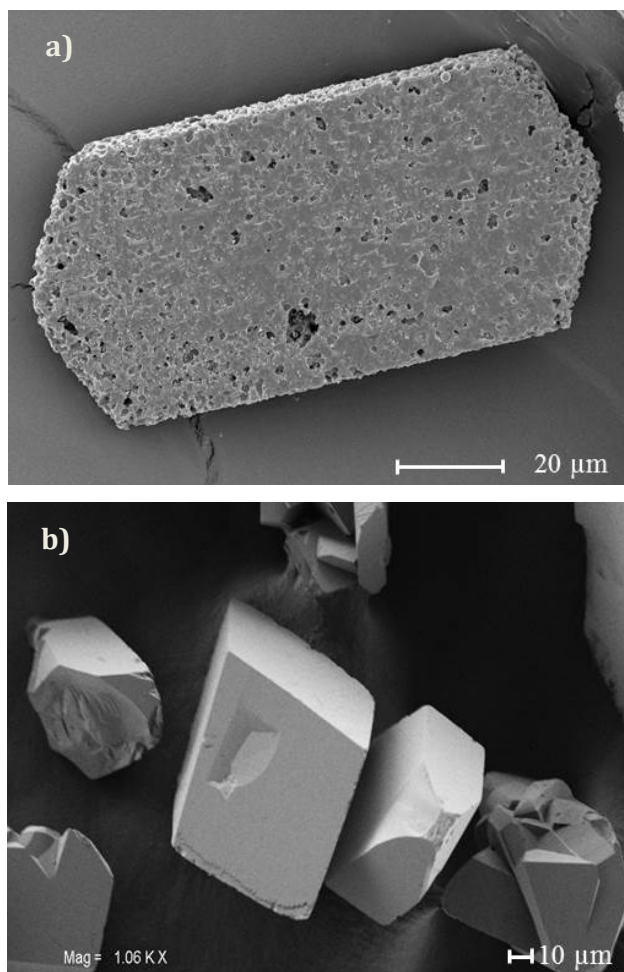
Tabela 5.3 Rezultati EDS analize (mas.%) metal-supstituisanih alumofosfata.

Uzorak	Al	P	Co	Cr	Mn
B2	16,8	19,3			
CoB4	15,8	20,6	3,1		
CrB5	22,1	26,4		1,0	
MnA6	18,1	24,2			6,8

Tabela 5.4 Vrednosti molskih odnosa Al/P i (Al+M)/P gde je M= Co, Cr, Mn.

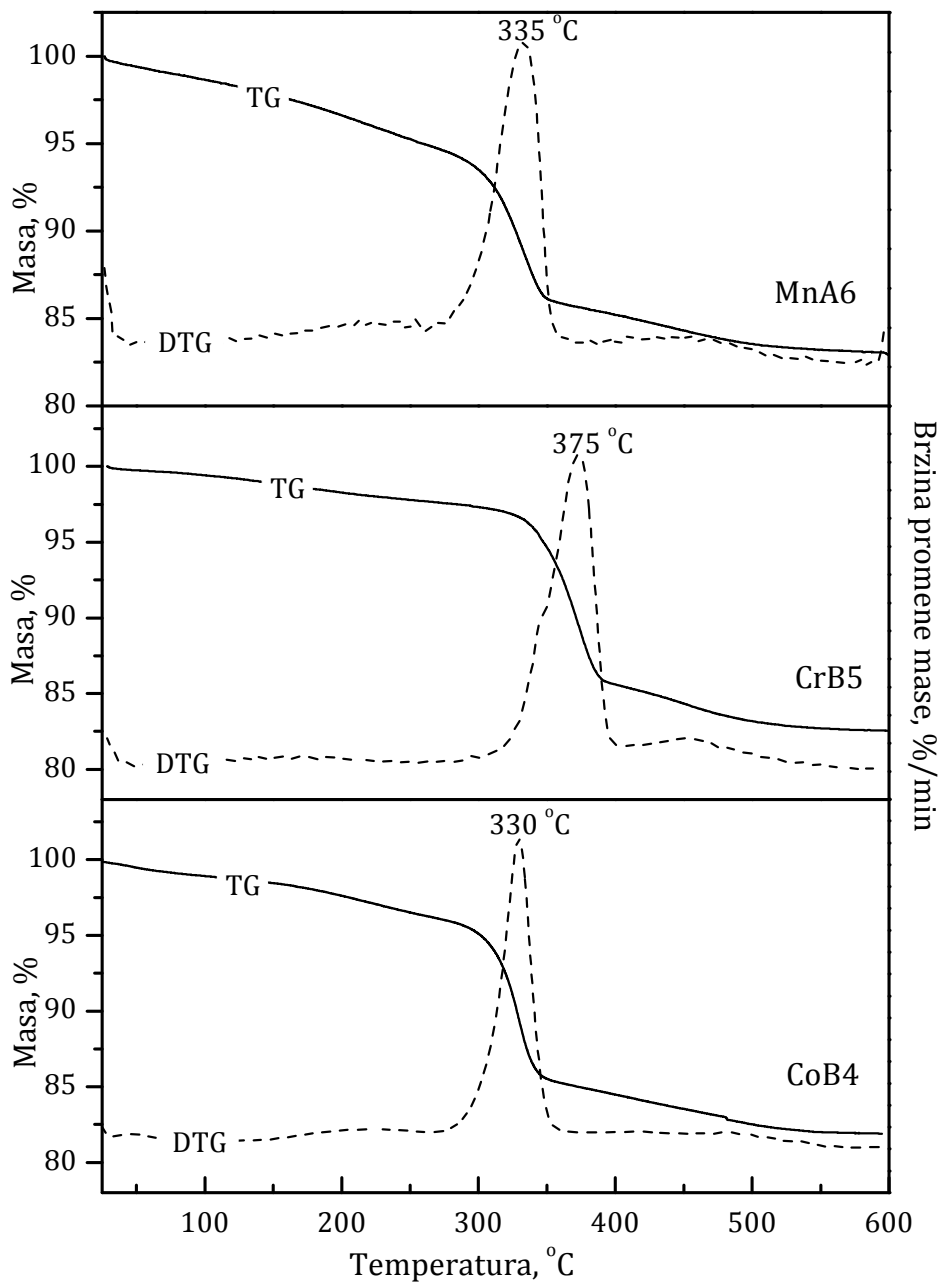
Uzorak	Molski odnos
B2	Al/P 1,0
CoB4	(Al+Co)/P 0,98
CrB5	(Al+Cr)/P 0,99
MnA6	(Al+Mn)/P 1,0

Na slici 5.16 prikazane su SEM-fotografije CoB4 i CrB5 uzoraka. Uočava se da kristalizacijom nastaju kristali u obliku paralelopipeda, dimenzija 40x80 μm , kao i da prisustvo katjona u reakcionoj smeši utiče na rast kristala.



Slika 5.16 SEM-fotografije: a) CoB4 i b) CrB5.

Rezultati termičke analize prikazani su na slici 5.17. Sa TG-dijagrama se uočava da svi proizvodi gube masu u dva koraka, pri čemu u prvom dolazi do dehidratacije, dok se u drugom razgrađuje MPA. Ukupni gubitak mase kod svih ispitivanih uzoraka iznosi oko 17 mas.% što je u saglasnosti sa rezultatima C,H,N analize.



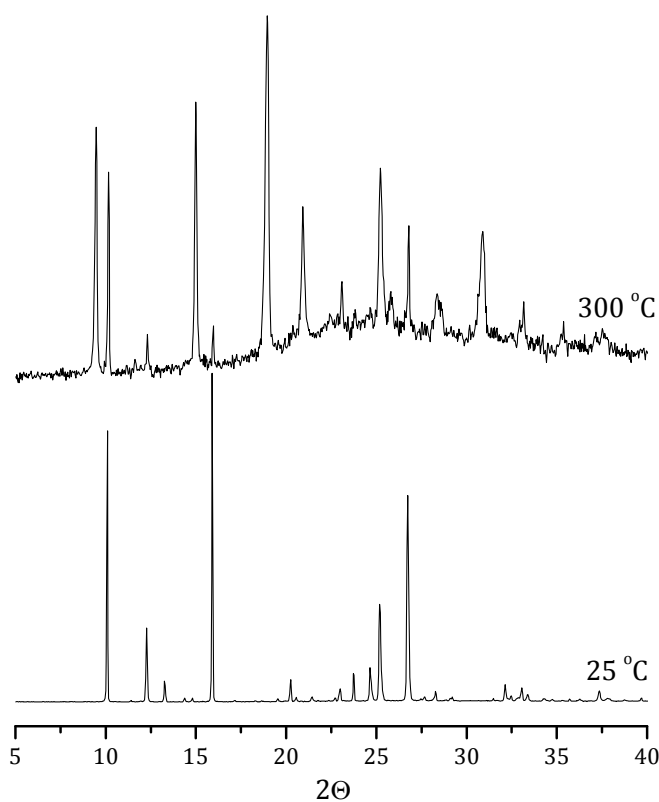
Slika 5.17 TG-DTG-krive dobijenih proizvoda.

Na DTG-krivama CoB4, CrB5 i MnA6 uočavaju se pikovi na 330, 375 i 335 °C, redom koji odgovaraju razgradnji MPA. Temperatura na kojoj se javlja DTG-maksimum zavisi od vrste katjona. Uočava se da je kod CrB5, u poređenju sa CoB4 i MnA6, DTG-maksimum pomeren ka znatno višoj temperaturi koja je bliska

položaju DTG-maksimuma kod uzorka B2. Ovo bi se moglo pripisati malom stepenu izmene Al(III)-jona jonima Cr(III).

Kod CoB4 i MnA6, maksimumi se javljaju na temperaturama oko 330 °C, što potvrđuje da interakcije MPA sa rešetkom zavise od njene hemijske prirode [238].

XRPD-analiza uzorka CrB5 nakon kalcinacije na 350 °C (slika 5.18) potvrdila je da, kao i kod uzorka B2, dolazi do transformacije AlPO-21 (AWO) u AlPO-25 (ATV).

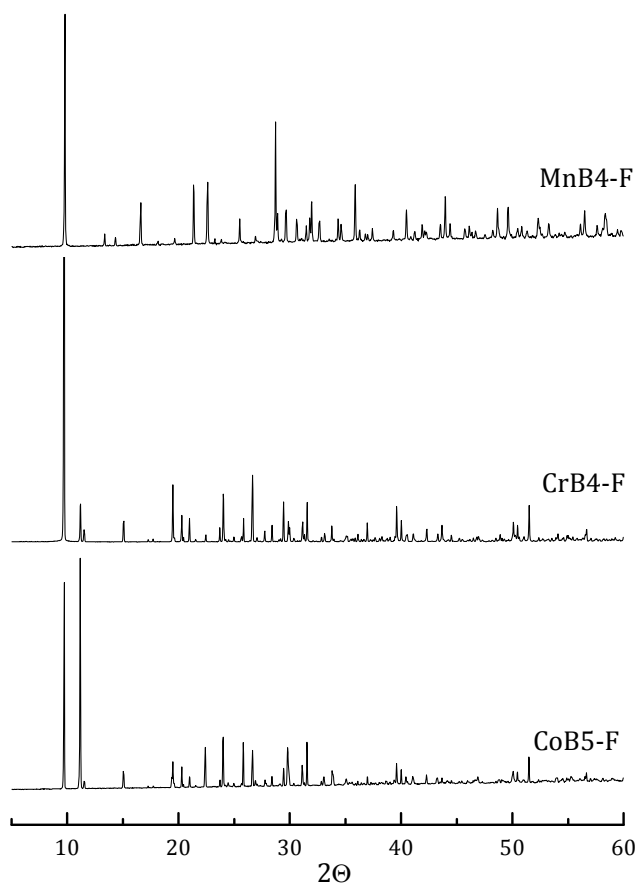


Slika 5.18 Difraktogrami prahe CrB5 pre i posle kalcinacije na 350 °C.

Uticaj mikrotalasa na kristalizaciju ispitan je za reakcionu smešu koja sadrži Co(II)-jone. Međutim, u ovom slučaju, pokazalo se da mikrotalasnno zračenje ima negativan efekat na mehanizam kristalizacije, jer su dobijeni proizvodi bili amorfni.

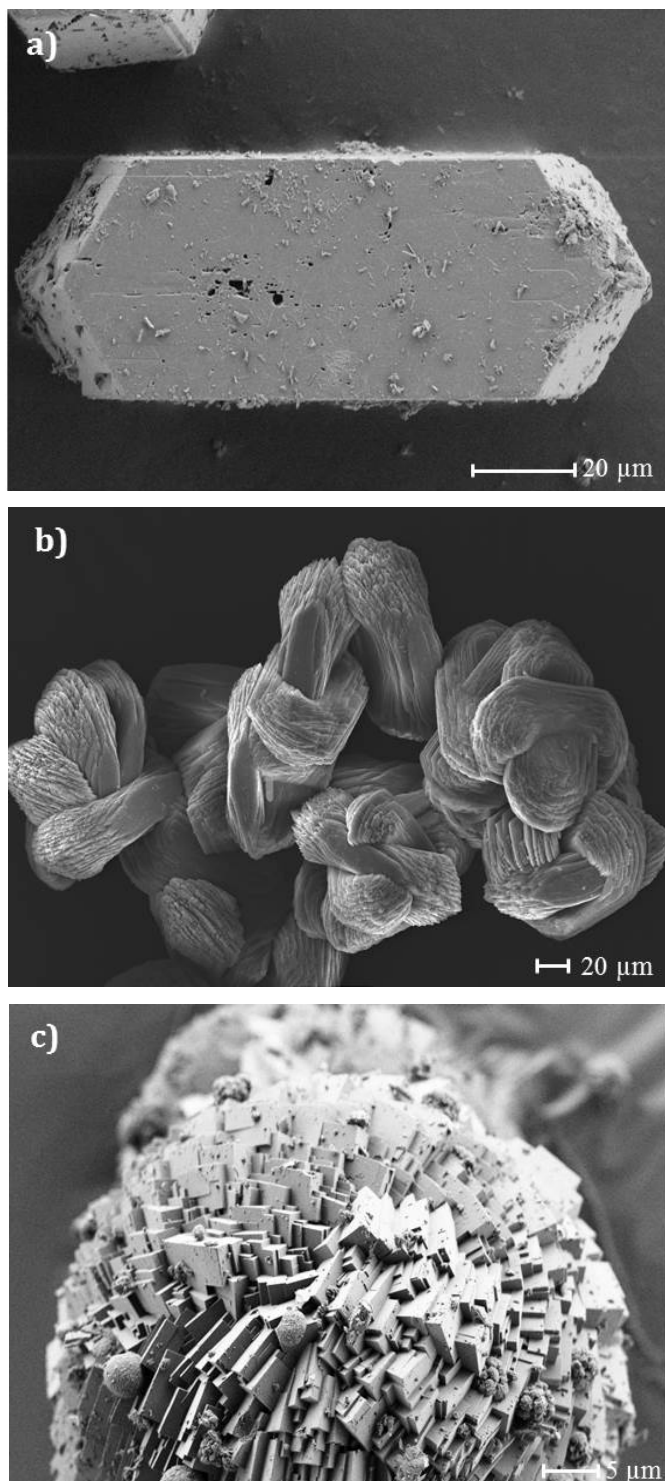
5.2.1 Kristalizacija u prisustvu fluorid-jona

Prisustvo fluorid-jona u reakcionoj smeši sa Co(II)- i Cr(III)-jonima dovodi do nastanka kristalnih proizvoda koji su u strukturnom pogledu analogni sa ULM-3 (CoB5-F i CoB7-F; CrB2-F, CrB3-F i CrB4-F). U slučaju smeše sa Mn(II)-jonima, dobijen je kristalni proizvod za koji je utvrđeno da predstavlja smešu različitih faza. Difraktogrami praha ova tri uzorka su predstavljeni na slici 5.19.



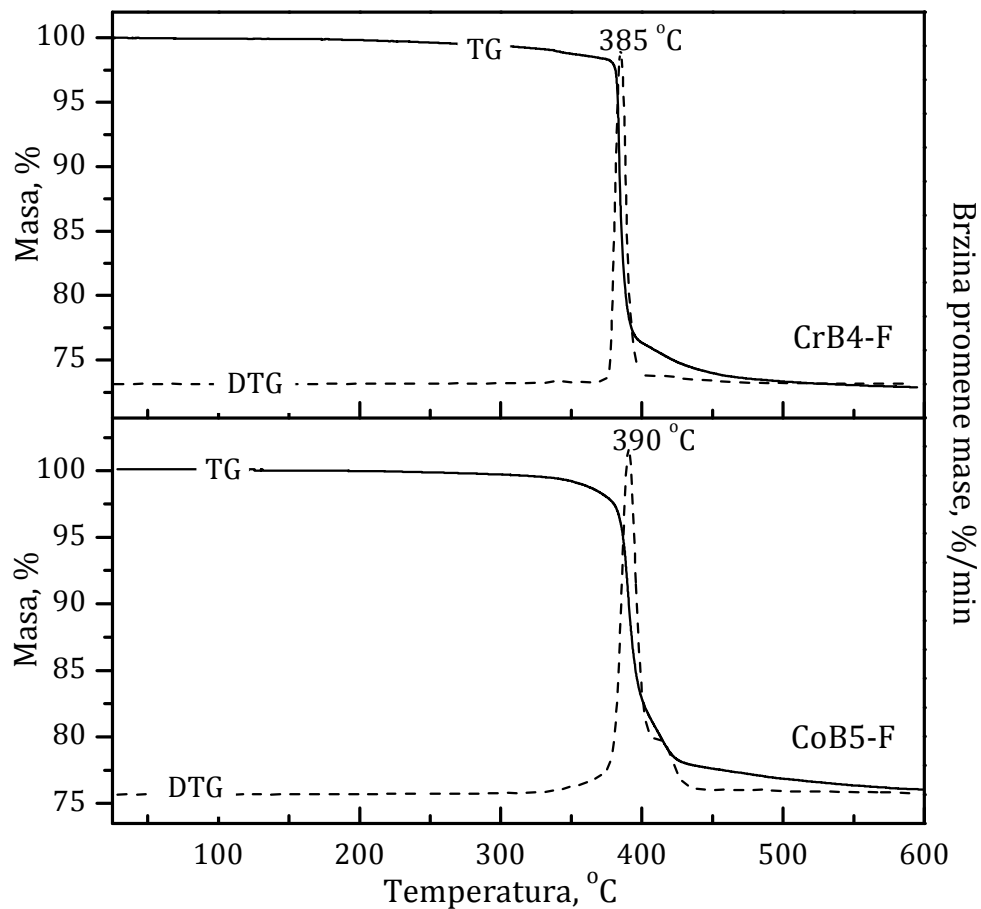
Slika 5.19 XRPD-analiza dobijenih proizvoda.

SEM fotografije CoB5-F, CrB4-F i MnB4-F pokazuju da jedino CoB5-F kristališe u vidu monokristala. CrB4-F su agregati nepravilnog oblika i dimenzija, oko 200 μm , dok MnB4-F su u vidu sfernih agregata prečnika oko 50 μm (slika 5.20).



Slika 5.20 SEM-fotografije: a) CoB5-F, b) CrB4-F i c) MnB4-F.

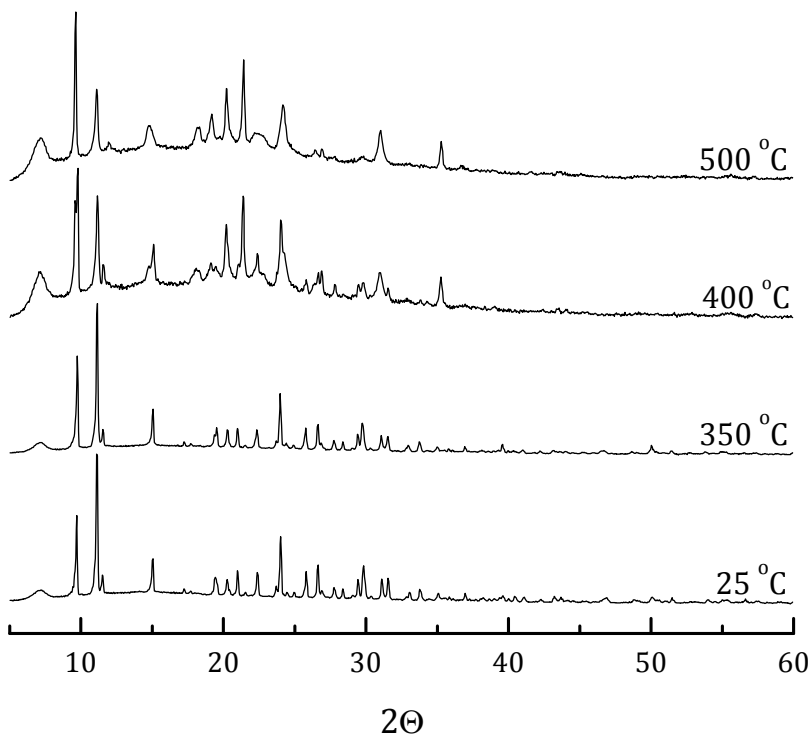
Na slici 5.21 prikazani su rezultati termičke analize CoB5-F i CrB4-F. Sa dijagrama se uočava da CoB5-F i CrB4-F imaju slična termička svojstva.



Slika 5.21 TG-DTG-krive CoB5-F i CrB4-F.

TG-kriva pokazuje da je sadržaj površinski vezane vode u ovim uzorcima manji od 1 mas.% i da se MPA razgrađuje u temperaturnom intervalu 350-400 °C, slično kao i kod B4-F. Ukupni gubitak mase iznosi oko 27 mas.%.

Kalcinacijom CoB5-F se urušava kristalna struktura (slika 5.22).



Slika 5.22 Visokotemperaturni difraktogram praha CoB5-F.

5.3 Strukturna analiza poroznih metalofosfata

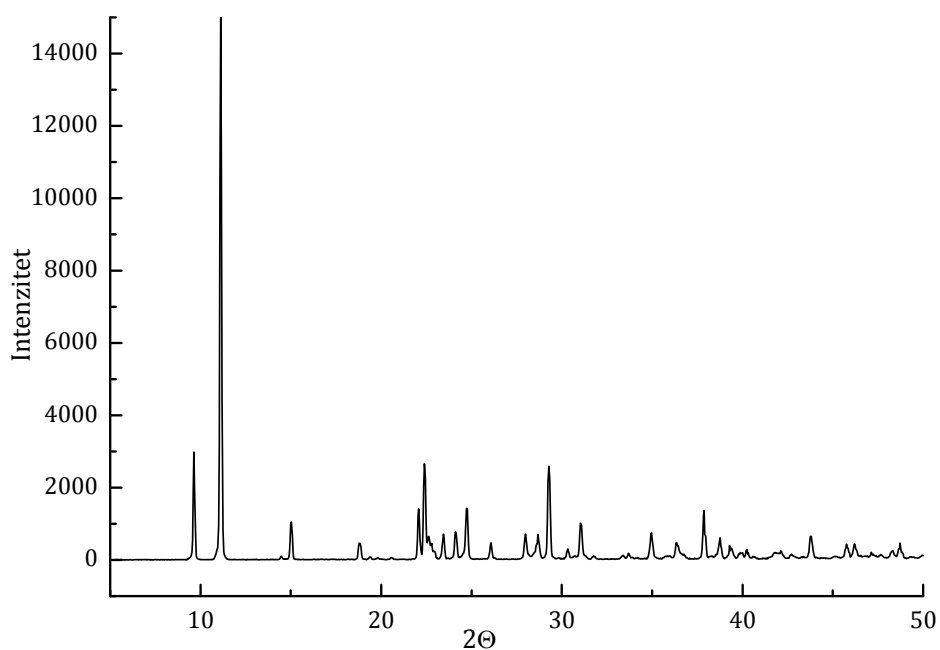
Hromfosfati. U cilju dobijanja poroznih hromfosfata (CrPO) urađen je niz eksperimenata pri različitim uslovima kristalizacije. Kao izvor hroma upotrebljen je hrom(VI)-oksid, prethodno redukovano etanolom do Cr(III). Pokazalo se da i nakon 12 dana nije došlo do kristalizacije.

Cinkfosfati. Za razliku od CrPO, u hidrotermalnim uslovima kristališu mikroporozni cinkfosfati (ZnPO). Kristalizacijom reakcione smeše u kojoj je molski odnos Zn/P iznosio 1/5 (ZnPO-A) i 1/3 (ZnPO-B) dobijeni su proizvodi za koje je XRPD-analizom utvrđeno da su kristalinični.

U zavisnosti od temperature kristalizacije iz reakcione smeše ZnPO-A dobijaju se dva proizvoda za koja je utvrđeno da pripadaju različitim kristalnim fazama. Na 120 °C kristališe hopeit – hidratizani $Zn_3(PO_4)_2$ (uzorci A1 i A3) za koji u nekim radovima smatraju da predstavlja prelazni oblik u kristalizaciji poroznih

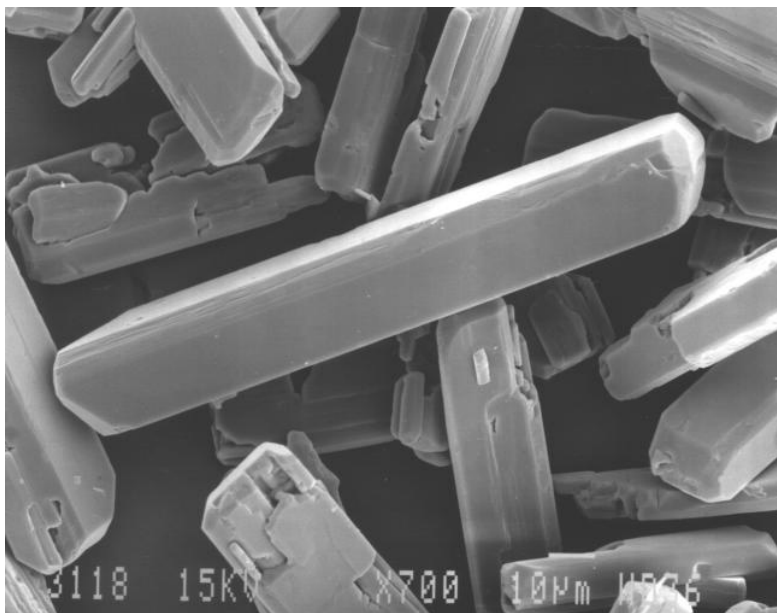
ZnPO [239]. Iz reakcione smeše A na višoj temperaturi (160 °C) dolazi do kristalizacije nove faze (uzorci A2 i A4) za koju je utvrđeno da predstavlja cinkfosfat slojevite građe.

Kristalizacijom reakcione smeše ZnPO-B na obe temperature dobija se, cinkfosfat (B1-B4) sa novom strukturom. Difraktogram praha je prikazan na slici 5.23. Rezultati XRPD-analize su pokazali da je novi cinkfosfat moguće dobiti i u mikrotalasnoj sušnici, u temperaturnom opsegu 120-160 °C, ali za značajno kraće vreme (2 h).



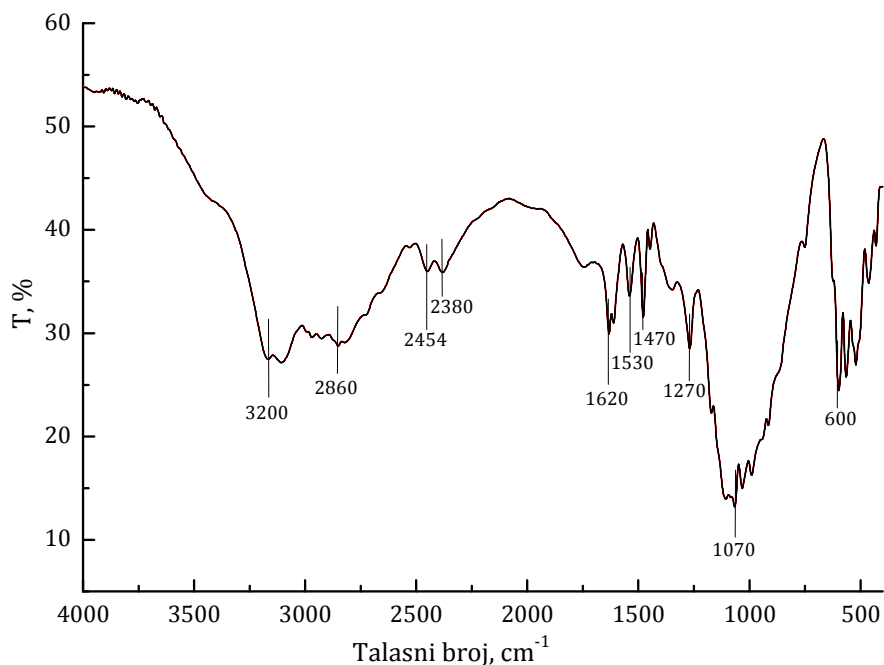
Slika 5.23 XRPD-analiza novog slojevitog cinkfosfata (ZnPO).

SEM-analiza (slika 5.24) je pokazala da kristalizacijom cinkfosfata ZnPO-A2 nastaju kristali u obliku paralelopipeda dužine oko 100 μm.



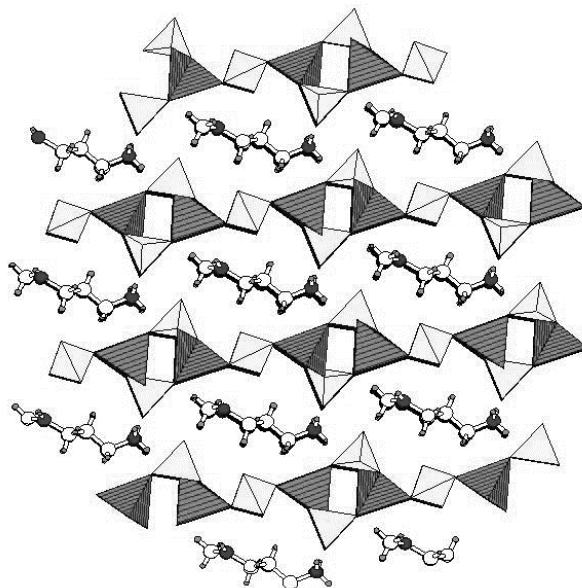
Slika 5.24 SEM-fotografija ZnPO-A2.

Na FTIR-spektru, prikazanom na slici 5.25, uočavaju se intenzivne vibracione trake u opsegu talasnih brojeva $3200-2000\text{ cm}^{-1}$ koje se mogu pripisati prisustvu aaminskih grupa. Vibraciona traka na 1530 cm^{-1} potiče od prisustva NH_3^+ -jona, što ukazuje da je MPA prisutan kao katjon odnosno da je cinkfosfatna rešetka negativno naelektrisana. Vibracione trake na 1100 , 1070 i 1030 cm^{-1} potiču od vibracija u PO_2 grupama. Slične vibracije uočavaju se i u spektru alumofosfata sa lančanom građom u kojoj dva atoma kiseonika iz koordinacione sfere fosfora interaktuju sa atomima aluminijuma, dok druga dva atoma ostvaruju $\text{P}=\text{O}$ veze [227]. Vibracione trake na 600 , 565 , 520 i 460 cm^{-1} odgovaraju vibracijama PO_4 -grupe [240].



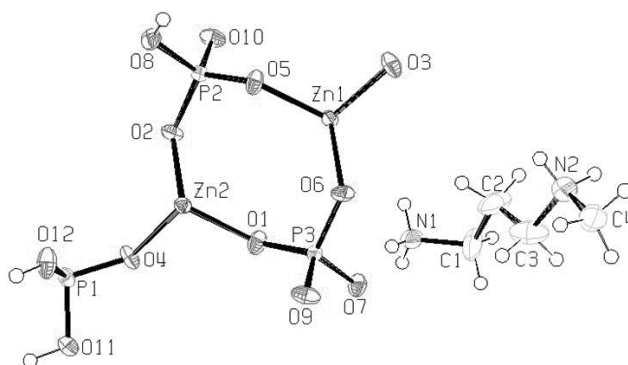
Slika 5.25 FTIR-spektar ZnPO.

Detaljnou strukturnom analizom monokristala ZnPO-A2 utvrđeno je da građu cinkfosfata sačinjavaju makroanjonski slojevi $[\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2-}$ (slika 5.26). Svaki sloj nastaje umrežavanjem kanala prečnika oko 0,37 nm koji su izgrađeni od 4-članih prstenova nastalih povezivanjem ZnO_4 i $\text{PO}_4/\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4$ gradivnih jedinica. Negativno naelektrisanje slojeva kompenzovano je dvostruko protonovanim MPA koji je smešten između slojeva i gradi jake vodonične veze tipa $\text{N}\cdots\text{O}$. U strukturi ZnPO je zapaženo postojanje pet vrsta $\text{N}\cdots\text{O}$ veza čija dužina iznosi od 0,282 do 0,308 nm [241, 242].



Slika 5.26 Šematski prikaz strukture cinkfosfata. ZnO_4 -tetraedri su prikazani tamno sivo, a fosfatne gradivne jedinice svetlo sivo. Između slojeva su kationi $MPAH_2^{2+}$.

Svaka asimetrična ćelija $ZnPO$ sadrži po dva kristalografski različita atoma cinka i tri atoma fosfora (slika 5.27). Svaki atom cinka je tetraedarski koordiniran sa susednim atomima kiseonika pri čemu se dužina Zn-O veza kreće od 0,1909 do 0,1965 nm, dok su uglovi između O-Zn-O veza u intervalu $99,6-121,5^\circ$, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [240, 243].

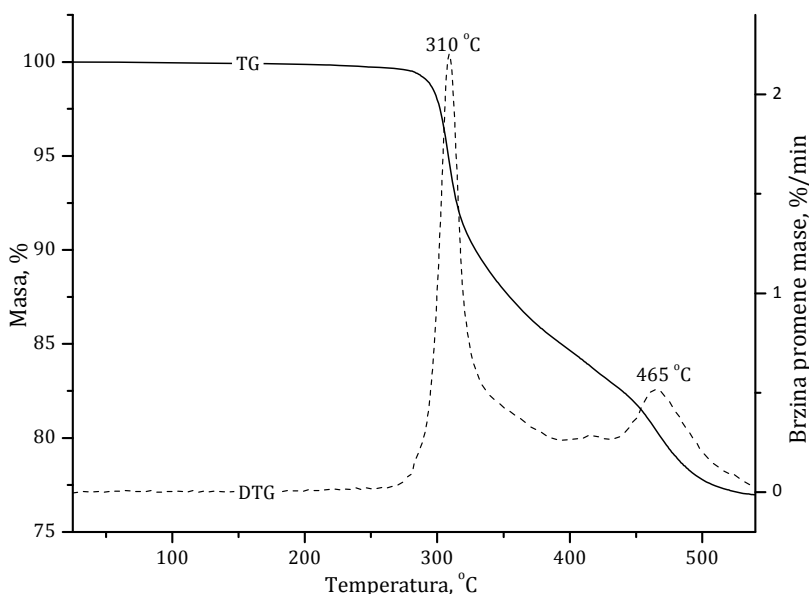


Slika 5.27 Asimetrična ćelija u strukturi $ZnPO$.

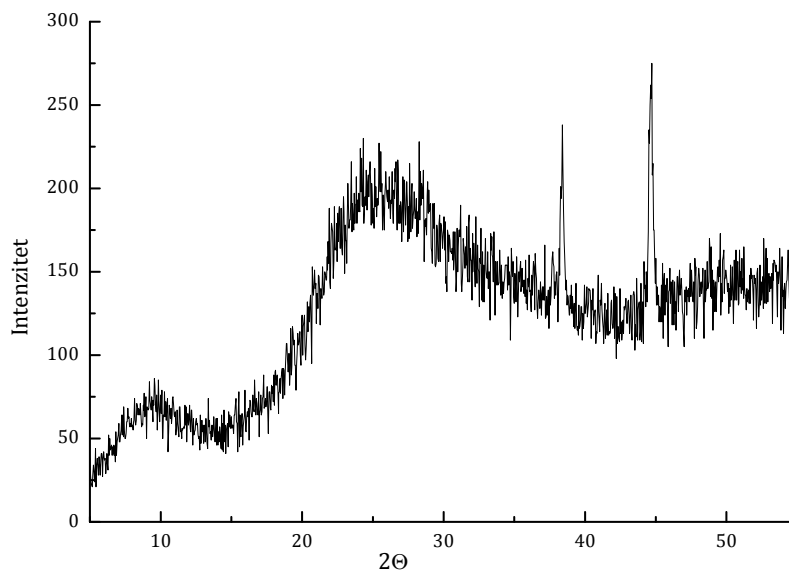
Atom fosfora označen sa P1 uspostavlja dve P-O-Zn i dve P-O veze sa terminalnim atomima kiseonika, dok se atomi fosfora P2 i P3 nalaze unutar 4-članog prstena gradeći tri P-O-Zn i jednu P-O vezu. Dužine P-O veza iznose 0,1502 do 0,1567 nm, a uglovi između njih 105,3-115,6° što odgovara poroznim cinkfosfatima opisanim u literaturi [240, 243]. Uspostavljanjem veza Zn1-O-P3-O-Zn2-O-P2 nastaju 4-člani prstenovi koji su međusobno povezani preko atoma kiseonika gradeći kanale. Kanali se međusobno povezuju u sloj preko Zn1-O-P1-O-Zn2 mostova.

Termička analiza ZnPO-A2 (slika 5.28) ukazuje da ukupni gubitak mase iznosi oko 23 mas.%. Sa TG-krive se uočava da je uzorak termički stabilan do 300 °C, nakon čega, gubi masu u dva koraka. Prvi korak se dešava u temperaturnom intervalu 295-465 °C (17 mas.%), dok je drugi u intervalu od 465 do 550 °C (6 mas.%). Prvi gubitak mase, prema C,H,N-analizi (tabela 5.5) odgovara razgradnji MPA, dok u drugom koraku dolazi do dehidratacije.

XRPD-analiza (slika 5.29) ukazuje da termička razgradnja MPA i dehidratacija dovode do urušavanja kristalne strukture.



Slika 5.28 TG-DTG-krive ZnPO.



Slika 5.29 Difraktogram praha uzorka ZnPO-A2 nakon kalcinacije na 350 °C.

Tabela 5.5 Elementni sastav ZnPO.

mas.%	Zn	P	C	N	H
ZnPO-A2	25,9	16,6	9,48	5,39	3,49

Detaljna ispitivanja kinetike razlaganja MPA su pokazala da se degradacija odigrava u tri koraka, pri čemu prvom koraku odgovara najveća vrednost energije aktivacije (343 kJ mol^{-1}). Ovo potvrđuje da pored veoma jakih vodoničnih veza postoje i elektrostatičke interakcije između cinkfosfatne rešetke i MPAH_2^{2+} [230, 237].

ZAKLJUČAK

Poglavlje VI

U prvom delu rada, zeolitski tuf iz rudnika Zlatokop modifikovan je u cilju dobijanja novih materijala.

Modifikacijom zeolitskog tufa sa benzalkonijum-hloridom dobijen je adsorbent („nosač”) salicilat-anjona. Količina adsorbovanog salicilata (SA) na dobijenom adsorbentu može se menjati promenom koncentracije rastvora aspirina sa kojom se modifikovani zeolit tokom adsorpcije dovodi u kontakt. Iz rastvora aspirina sa početnom koncentracijom $500 \mu\text{g cm}^{-3}$ za adsorbent se veže 13 mg SA g^{-1} , dok se upotrebom rastvora koncentracije $1000 \mu\text{g cm}^{-3}$ postiže koncentracija 19 mg SA g^{-1} . Desorpcija SA sa adsorbenta se odigrava u dva koraka. Tokom prvih 15 minuta desorbuje se oko 50% SA, a nakon tog vremena desorpcija se usporava i 30% SA se desorbuje tokom 5 h. Dobijeni rezultati su ukazali da desorpciju u prvom koraku kontroliše proces difuzije, dok je drugi, sporiji korak, uslovljen raskidanjem elektrostatičkih interakcija između karboksilnih grupa u SA i amonijum-grupa prisutnih na površini adsorbenta. Kinetika desorpcije se može opisati Korsmajer-Pepasovim kinetičkim modelom kojim se uobičajeno opisuje kinetika desorpcije farmakološki aktivnih supstanci sa različitim nosača.

Salicilat koji je adsorbovan na dobijenom zeolitskom nosaču pokazuje antibakterijsku aktivnost prema Gram-negativnoj bakteriji *Escherichia coli* i Gram-pozitivnoj *Staphylococcus aureus*. Baktericidni efekat je zapažen već nakon sat vremena kontakta. Dobijeni rezultati ukazuju da adsorbent dobijen modifikacijom zeolita sa benzalkonijum-hloridom može da nađe dvostruku primenu: kao nosač salicilata u farmakologiji, ali i kao adsorbent za anjonske produkte metaboličkog razlaganja farmakološki aktivnih supstanci koji su novi oblik zagađivača vode.

Druga vrsta adsorbenta dobijena je modifikacijom zeolitskog tufa pomoću hidratisanog oksida gvožđa(III). Ovim postupkom modifikacije značajno se povećala specifična površina klinoptilolita (sa 42 na $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) jer je na površini klinoptilolita nastao još jedan porozan sistem čime se udeo klinoptilolitne faze smanjio sa 72 na 58 mas.%. TEM-analizom je pokazano da je površina klinoptilolita prekrivena česticama amorfnе faze nanometarskih dimenzija, prečnika 3-20 nm.

Ovaj adsorbent efikasno vezuje selenit- i selenat-jone iz vodene sredine. Efikasnost adsorpcije zavisi od oksidacionog stanja selena: iz rastvora selenit-jona se za adsorbent veže 21 mg Se g^{-1} , dok se iz rastvora sa selenatom veže

17 mg Se g⁻¹, nakon uspostavljanja ravnoteže. Kinetika adsorpcije i desorpcije selenat/selenit-jona sledi Lagergrenov model pseudo-drugog reda. Rezultati ispitivanja mehanizma adsorpcije EXAFS- i XANES-analizom pokazali su da je selen vezan za površinu kao oksokompleks, obrazujući veze Fe(III)-O-Se i Se-O-Si. XANES-analiza je ukazala da se tokom adsorpcije selenata oko 63% Se redukuje do selenita.

Adsorbent sa selenom u obliku adsorbovanog selenita/selenata iskorišćen je kao supstrat u gajenju medicinski značajne gljive *Pleurotus ostreatus* (bukovače). Gljive su neorganski adsorbovan selen prevele u selenoproteine. Sadržaj selena u gljivama iznosio je preko 200 µg Se g⁻¹ suve materije, što je značajno više u odnosu na gljive koje su rasle na kontrolnoj podlozi i u kojima je sadržaj selena iznosio svega 0,071 µg Se g⁻¹ suve materije. Ovaj značajan rezultat ukazuje da zeolitski tuf obogaćen selenit/selenat-jonima može da nađe primenu u gajenju gljiva obogaćenih selenom.

U drugom delu rada ispitana je mogućnost dobijanja novih mikroporoznih materijala sa 3-metilaminopropilaminom (MPA) kao strukturnim usmerivačem.

Rendgenskom difrakcijom utvrđeno je da pri kristalizaciji alumofosfata u prisustvu MPA nastaje AlPO-21. Vreme kristalizacije ovog mikroporoznog alumofosfata značajno se skraćuje primenom mikrotalasa. MPA u alumofosfatnoj rešetki se nalazi unutar osmočlanih kanala gradeći vodonične veze sa neorganskim delom rešetke. MPA se razgrađuje zagrevanjem u struji vazduha na oko 350 °C. Termička razgradnja se odigrava u jednom koraku sa energijom aktivacije (E_a) u iznosu od 173 kJ mol⁻¹, a vrednost E_a ukazuje da se između MPA i alumofosfatne rešetke ostvaruju jake vodonične veze. Tokom razgradnje MPA, alumofosfatna rešetka se transformiše iz monoklinične (AlPO-21) u ortorombičnu (AlPO-25).

Kristalizacijom alumofosfata u prisustvu MPA i fluorid-jona dobijen je mikroporozni fluoroalumofosfat koji je izostrukturan sa fluorogalofosfatom, ULM-3. Strukturna analiza ukazala je da osnovnu gradivnu jedinicu čini Al₃(PO₄)₃F₂ u kojoj su dva atoma aluminijuma pentakoordinirana, dok treći atom Al ostvaruje oktaedarsku koordinaciju. Fluorid-joni u rešetki imaju ulogu mosta, ostvarujući veze Al-F-Al. Dobijeni fluoroalumofosfat je termički stabilan do 350 °C. Pošto se MPA potpuno razgradi i raskinu mostovi Al-F-Al kristalna struktura se urušava.

Termička razgradnja MPA se odigrava sa većom energijom aktivacije nego u slučaju AlPO-21 ($E_a=209 \text{ kJ mol}^{-1}$). Razlog je što MPA osim vodoničnih veza ostvaruje i interakcije elektrostatičke prirode (protonovan amin - anjon fluoroalumofosfata).

U prisustvu MPA dobijena su tri različita metal-supstituisana alumofosfata i to sa Co(II), Cr(III) i Mn(II) jonima. Svi sintetisani metaloalumofosfati su izostrukturalni sa AlPO-21. Katjoni metala u alumofosfatnoj rešetki zamenjuju atome aluminijuma. Najveći procenat zamene Al-jona ostvaren je u slučaju Mn(II), dok je supstitucija u slučaju Cr(III)-jona najmanja.

Metal-supstituisani alumofosfati dobijeni su i kada su, pored MPA, u reakcionoj smeši prisutni fluorid-joni. Sa Co(II)- i Cr(III)-jonima kristališu fluoroalumofosfati koji su izostrukturalni sa ULM-3.

U radu je ispitana i mogućnost dobijanja cinkfosfata u prisustvu MPA. Sintetisan je slojeviti cinkfosfat sa do sada nepoznatom strukturom. Vreme kristalizacije ovog cinkfosfata značajno se skraćuje u prisustvu mikrotalasa. MPA je u rešetki cinkfosfata dvostruko protonovan i sa makroanjonskim slojevima $[\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2-}$ ostvaruje jake vodonične i elektrostatičke interakcije. Eksperimentalno određena vrednost energije aktivacije pri termičkoj razgradnji MPA iznosi 343 kJ mol^{-1} . Detaljna strukturalna analiza pokazala je da u cinkfosfatnim slojevima postoje kanali nastali povezivanjem četvoročlanih prstenova.

Konačno, na osnovu izloženih rezultata može se zaključiti i sledeće: prirodni zeolit – klinoptilolit, koji je mineralni resurs R. Srbije može da posluži kao jeftina sirovina za dobijanje novih materijala. Takođe, upotrebom 3-metilaminopropilamina, koji je relativno jeftin reagens, moguće je sintetisati različite mikroporozne materijale na bazi fosfata.

LITERATURA

1. Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, 2007, Atlas of Zeolite Framework Types, 6th edition, Elsevier, Amsterdam.
2. D.S. Wragg, R.E. Morris, A.W. Burton "Pure silica zeolite-type frameworks: a structural analysis" *Chem. Mater.* 20, 2008, 1561-1570.
3. M.A. Cambor, S.B. Hong, 2011 "Synthetic silicate zeolites: diverse materials accessible through geoinspiration" in *Porous materials*, ed. D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK.
4. M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder "VPI-5: the first molecular sieve with pores larger than 10 Angstroms" *Zeolites* 8, 1988, 362-366.
5. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism" *Nature* 359, 1992, 710-712.
6. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates" *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1999, 10834-10843.
7. J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool "Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials" *Beilstein J. Nanotech.* 2, 2011, 785-801.
8. D.W. Breck 1974 "X. Zeolite molecular sieve structure" in *Chemistry and Use*, Wiley Interscience, New York.
9. W. Lonwenstein "The distribution of alumina in the tetrahedral of silicates and aluminates" *Am. Miner.* 39, 1954, 92-96.
10. E.M. Flanigen, 1980 "Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years" in *Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Naples, Italy*, ed. L.V.C. Rees, Heyden, London, 760-780.
11. H.G. Karge, 1991 "Introduction to zeolite science and practice" ed. H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 58, Elsevier, Amsterdam, 754.

12. M.S. Nabavi, T. Mohammadi, M. Kazemimoghadam "Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane: Separation of H₂/CH₄" *Ceram. Int.* 40, 2014, 5889-5896.
13. A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia "Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites" *Nature* 431, 2004, 287-290.
14. C.D. Chudasama, J. Sebastian, R.V. Jasra "Pore-size engineering of zeolite A for the size/shape selective molecular separation" *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2005, 1780-1786.
15. T. Frising, P. Leflaive "Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review" *Micropor. Mesopor. Mat.* 114, 2008, 27-63.
16. I. Diaz, E. Kokkoli, O. Terasaki, M. Tsapatsis "Surface structure of zeolite (MFI) crystals" *Chem. Mater.* 16, 2004, 5226-5232.
17. J.A. Martens, P.A. Jacobs, 1987 "High silica zeolites with MTW framework topology" in *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, New York, 297-319.
18. L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi "The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size" *Cryst. Res. Technol.* 43, 2008, 1300-1306.
19. A. Godelitsas, T. Armbruster "HEU-type zeolites modified by transition elements and lead" *Micropor. Mesopor. Mat.* 61, 2003, 3-24.
20. E.L. Uzunova, H. Mikosch "Cation site preference in zeolite clinoptilolite: A density functional study" *Micropor. Mesopor. Mat.* 177, 2013, 113-119.
21. T. Armbruster, 2001 "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research" *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol. 135, p. 13-27 in A. Galarneau, *Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century*, ed. F. Fajula, F. Di Renzo, J. Védrine, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference.
22. M. Sprynskyy, R. Golembiewski, G. Trykowski, B. Buszewski "Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity" *J. Phys. Chem. Solids* 71, 2010, 1269-1277.
23. C. Collela "Ion-exchange equilibria in zeolite minerals" *Miner. Deposita* 31, 1996, 554-562.

24. V.J. Inglezakis "The concept of capacity in zeolite ion-exchange systems" *J. Colloid Inter. Sci.* 281, 2005, 68-79.
25. K.P. Kitsopoulos "Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials; applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method" *Clay. Clay Miner.* 47, 1999, 688-696.
26. S.M. Dal Bosco, R.S. Jimenez, W.A. Carvalho "Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite" *J. Colloid Interf. Sci.* 281, 2005, 424-431.
27. C. Beauvais, X. Guerrault, F.X. Coudert, A. Boutin, A.H. Fuchs "Distribution of sodium cations in faujasite-type zeolite: a canonical parallel tempering simulation study" *J. Phys. Chem. B* 108, 2004, 399-404.
28. S. Cerjan-Stefanovic, N.Z. Logar., K. Margeta, N.N. Tusar, I. Arcon, K. Maver, J. Kovac V. Kaucic "Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia" *Micropor. Mesopor. Mat.* 105, 2007, 251-259.
29. 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.
30. N. Rajic, Dj. Stojakovic, M. Jovanovic, N. Zabukovec-Logar, M. Mazaj, V. Kaucic "Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite" *Appl. Surf. Sci.* 257, 2010, 1524-1532.
31. Dj. Stojakovic, J. Milenkovic, N. Daneu, N. Rajic "A study of the removal of copper ions from aqueous solution using clinoptilolite from Serbia" *Clay clay miner.* 59, 2011, 277-285.
32. S. Wang, Y. Peng "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment" *Chem. Eng. J.* 156, 2010, 11-24.
33. O. Oter, H. Akcay "Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II)" *Water Environ. Res.* 79, 2007, 329-335.

34. A. Gunay, E. Arslankaya, I. Tosun "Lead removal from aqueous solution by natural and pre-treated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics" *J. Hazard. Mater.* 146, 2007, 362-371.
35. A. Farkas, M. Rozic, Z. Barbaric-Mikocevic "Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia" *J. Hazard. Mater.* 117, 2005, 25-33.
36. E. Katsou, S. Malamis, M. Tzanoudaki, K.J. Haralambous, M. Loizidou "Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems" *J. Hazard. Mater.* 189, 2011, 773-786.
37. M. Sprynskyy, M. Lebedynets, A.P. Terzyk, P. Kowalczyk, J. Namiesnik, B. Buszewski "Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions" *J. Colloid Interf. Sci.* 284, 2005, 408-415.
38. M. Li, X. Zhu, F. Zhu, G. Ren, G. Cao, L. Song "Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water" *Desalination* 271, 2011, 295-300.
39. S. Lagergren "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster" *K. Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 4, 1898, 1-39.
40. F. Wu, R. Tseng, R. Juang "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems" *Chem. Eng. J.* 150, 2009, 366-373.
41. W.J. Weber Jr., J.C. Morris "Advances in water pollution research from waste waters by adsorption, Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposium, 2, Pergamon Press, Oxford, 1962, pp. 231-266.
42. G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers Jr. "The exchange adsorption of ions from aqueous solutions on organic zeolites, Kinetics II" *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1947, 2836-2842.
43. S.R. Taffarel, J. Rubio "On the removal of Mn ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites" *Miner. Eng.* 22, 2009, 336-343.

44. M. Jovanovic, N. Rajic, B. Obradovic "Novel kinetic model of the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solutions by natural clinoptilolite" *J. Hazard. Mater.* 233-234, 2012, 57-64.
45. K. Pavelic, M. Hadzija, L. Bedrica, J. Pavelic, I. Dikic, M. Katic, M. Kralj, M.H. Bosnar, S. Kapitanovic, M. Poljak-Blazic, S. Krizanac, R. Stojkovic, M. Jurin, B. Subotic, M. Colic "Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy" *J. Mol. Med.* 78, 2001, 708-720.
46. T. Higuchi "Rate of release of medicaments from ointment bases containing drug in suspension" *J. Pharm. Sci.* 50, 1961, 874-875.
47. T. Higuchi "Mechanism of sustained action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices" *J. Pharm. Sci.* 52, 1963, 1145-1149.
48. J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, M. Linden "Influences of material characteristics on Ibuprofen drug loading and release profiles from ordered micro- and mesoporous silica matrices" *Chem. Mater.* 16, 2004, 4160-4167.
49. N.A. Peppas "Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers" *Pharm. Acta. Helv.* 60, 1985, 110-111.
50. A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, B. de'Gennaro, M. de'Gennaro, C. Colella "NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy" *Micropor. Mesopor. Mat.* 37, 2000, 337-343.
51. H.M.F. Freundlich "Over the adsorption in solution" *J. Phys. Chem.* 57A, 1906, 385-470.
52. I. Langmuir "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part. I: Solids" *J. Am. Chem. Soc.* 38, 1916, 2221-2295.
53. M.J. Temkin, V. Pyzhev "Recent modifications to Langmuir isotherms" *Acta Physiochim.* 12, 1940, 217-222.
54. R. Sips "Structure of a catalyst surface" *J. Chem. Phys.* 16, 1948, 490-495.
55. B.H. Wouters, T.H. Chen, P.J. Grobet "Reversible tetrahedral-octahedral framework aluminum transformation in zeolite Y" *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1998, 11419-11425.

56. O. Akpolat, G. Gunduz, F. Ozkan, N. Besun "Isomerization of α -pinene over calcined natural zeolites" *Appl. Catal. A-Gen* 265, 2004, 11-22.
57. J. Weitkamp "Zeolites and catalysis" *Solid State Ionics*, 131, 2000, 175-188.
58. F. Cakicioglu-Ozkan, S. Ulku "The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite" *Micropor. Mesopor. Mat.* 77, 2005, 47-53.
59. Y. Garcia-Basabe, I. Rodriguez-Iznaga, L. de Menorval, P. Llewellyn, G. Maurin, D.W. Lewis, R. Binions, M. Autie, A.R. Ruiz-Salvador "Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization" *Micropor. Mesopor. Mat.* 135, 2010, 187-196.
60. M.D. Gonzalez, Y. Cesteros, P. Salagre "Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation" *Micropor. Mesopor. Mat.* 144, 2011, 162-170.
61. P. Misaelides, A. Godelitsas, F. Link, H. Baumann "Application of the $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)$ ^{28}Si nuclear reaction to the characterization of the near-surface layers of acid-treated HEU type zeolite crystals" *Microporous Mater.* 6, 1996, 37-42.
62. Y. Oumi, J. Takahashi, K. Takeshima, H. Jon, T. Sano "Realumination of zeolite Y under acidic conditions" *J. Porous Mater.* 14, 2007, 19-26.
63. L. Rodríguez-González, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, U. Simon "Correlation of TPD and impedance measurements on the desorption of NH_3 from zeolite H-ZSM-5" *Solid State Ionics* 179, 2008, 1968-1973.
64. P. Payra, P.K. Dutta, 2003, Zeolites: A Primer in Handbook of zeolite science and technology, ed. S.M. Auerbach, K. Carrado, P.K. Dutta, New York, Marcel Dekker Inc, ch.1, 1-19.
65. J.H. Kim, Y. Ikoma, M. Niwa "Control of the pore-opening size of HY zeolite by CVD of silicon alkoxide" *Micropor. Mesopor. Mat.* 32, 1999, 37-44.
66. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Hou, J. Chen, 2007 "Preparation, secondary synthesis and modification of zeolites" in Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure, Wiley (Asia), Singapore.

-
67. M. Boveri, C. Marquez-Alvarez, M.A. Laborde, E. Sastre "Steam and acid dealumination of mordenite. Characterization and influence on the catalytic performance in linear alkylbenzene synthesis" *Catal. Today* 114, 2006, 217-225.
68. M. Ogura, S.Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata "Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution" *Chem. Lett.* 29, 2000, 882-883.
69. V. Valtchev, E. Balanzat, V. Mavrodinova, I. Diaz, J. El Fallah, J.M. Goupil "High energy ion irradiation-induced ordered macropores in zeolite crystals" *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2011, 18950-18956.
70. G.E. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan, L. Akhalbedashvili, N. Kekelidze, R. Gevorkyan, H. Yeritsyan, H. Sargsyan "Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece" *Appl. Clay Sci.* 24, 2003, 79-91.
71. M.K. Doula "Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity" *Chemosphere* 67, 2007, 731-740.
72. M. Siljeg, S. Cerjan Stefanovic, M. Mazaj, N. Novak Tusar, I. Arcon, J. Kovac, K. Margeta, V. Kaucic, N. Zabukovec Logar "Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs" *Micropor. Mesopor. Mat.* 118, 2009, 408-415.
73. M.G. Macedo-Miranda, M.T. Olguin "Arsenic sorption by modified clinoptilolite-heulandite rich tuffs" *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 59, 2007, 131-142.
74. M. Vaclavikova, K. Stefusova, N. Ivanicova, S. Jakabsky, G.P. Gallios, 2010 "Magnetic zeolite as arsenic sorbent" in *Water treatment technologies for the removal of high toxicity pollutants. NATO Science for Peace and Security Series-C*, Springer, Dordrecht, 51-59.
75. G. Lv, Z. Lia, W.T. Jiang, C. Ackleyc, N. Fenskec, N. Demarcoca "Removal of Cr(VI) from water using Fe(II)-modified natural zeolite" *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 2014, 384-390.

76. S. Samatya, U. Yuksel, M. Yuksel, N. Kabay "Removal of fluoride from water by metal ions (Al^{3+} , La^{3+} and ZrO^{2+}) loaded natural zeolite" *Sep. Sci. Technol.* 42, 2007, 2033-2047.
77. N. Ping, B. Hans-Jorg, L. Bing, L. Xiwu, Z. Yong "Phosphate removal from wastewater by model-La(III) zeolite adsorbents" *J. Environ. Sci.* 20, 2008, 670-674.
78. Y.E. Benkli, M.F. Can, M. Turan, M.S. Celik "Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors" *Water Res.* 39, 2005, 487-493.
79. A. Dakovic, M. Tomasevic-Canovic, G. Rottinghaus, V. Dondur, Z. Masic "Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite-heulandite tuff" *Colloid. Surface. B* 30, 2003, 157-165.
80. A. Rivera, T. Farías "Clinoptilolite-surfactant composites as drug support: A new potential application" *Micropor. Mesopor. Mat.* 80, 2005, 337-346.
81. M. Rozic, D. Ivanec Sipusic, L. Sekovanic, S. Miljanic, L. Curkovic, J. Hrenovic "Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations" *J. Colloid Interface Sci.* 331, 2009, 295-301.
82. E.J. Sullivan, J.W. Carey, R.S. Bowman "Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite" *J. Colloid Interf. Sci.* 206, 1998, 369-380.
83. Z. Li, S.J. Roy, Y. Zou, R.S. Bowman "Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite" *Environ. Sci. Technol.* 32, 1998, 2628-2632.
84. H. Guan, E. Bestland, C. Zhu, H. Zhu, D. Albertsdottir, J. Hutson, C.T. Simmons, M. Ginic-Markovic, X. Tao, A.V. Ellis "Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites" *J. Hazard. Mater.* 183, 2010, 616-621.
85. N. Heymans, B. Alban, S. Moreau, G. DeWeireld "Experimental and theoretical study of the adsorption of pure molecules and binary systems containing methane, carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen. Application to the syngas generation" *Chem. Eng. Sci.* 66, 2011, 3850-3858.

86. S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues "Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures" *J. Chem. Eng. Data* 49, 2004, 1095-1101.
87. X. Xu, X. Zhao, L. Sun, X. Liu "Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H β and Na-exchanged β -zeolite" *J. Nat. Gas Chem.* 17, 2008, 391-396.
88. S. Pakseresht, M. Kazemeini, M.M. Akbarnejad "Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus" *Sep. Purif. Technol.* 28, 2002, 53-60.
89. J.C. White, P.K. Dutta, K. Shqau, H. Verweij "Synthesis of ultrathin zeolite Y membranes and their application for separation of carbon dioxide and nitrogen gases" *Langmuir* 26, 2010, 10287-10293.
90. J. Dong, X. Wang, H. Xu, Q. Zhao, J. Li "Hydrogen storage in several microporous zeolites" *Int. J. Hydrogen Energ.* 32, 2007, 4998-5004.
91. M. Bjorgen, F. Joensen, M.S. Holm, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Svelle "Methanol to gasoline H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH" *Appl. Catal. A-Gen* 345, 2008, 43-50.
92. J.A. Rabo, M.W. Schoonover "Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis" *Appl. Catal. A-Gen.* 222, 2001, 261-275.
93. B. Yilmaz, U. Muller "Catalytic applications of zeolites in chemical industry" *Top. Catal.* 52, 2009, 888-895.
94. K. Barbera, S. Sorensen, S. Bordiga, J. Skibsted, H. Fordsmand, P. Beato, T.V.W. Janssens "Role of internal coke for deactivation of ZSM-5 catalysts after low temperature removal of coke with NO₂" *Catal. Sci. Technol.* 2, 2012, 1196-1206.
95. A.M. El-Kamash "Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations" *J. Hazard. Mater.* 151, 2008, 432-445.

96. Z. Weihua, Z. Lei, H. Runping "Removal of uranium (VI) by fixed bed ion-exchange column using natural zeolite coated with manganese oxide" *Chinese J. Chem. Eng.* 17, 2009, 585-593.
97. L.M. Camacho, S. Deng, R.R. Parra "Uranium removal from groundwater by natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration" *J. Hazard. Mater.* 175, 2010, 393-398.
98. A. Krestou, A. Xenidis, D. Pantias "Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff" *Miner. Eng.* 16, 2003, 1363-1370.
99. K. Pavelic, M. Hadzija in: S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (ed), Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, New York, 2003, 1143-1174.
100. D. Krajisnik, M. Milojevic, A. Malenovic, A. Dakovic, S. Ibric, S. Savic, V. Dondur, S. Matijasevic, A. Radulovic, R. Daniels, J. Milic "Cationic surfactants-modified natural zeolites: improvement of the excipients functionality" *Drug Dev. Ind. Pharm.* 36, 2010, 1215-1224.
101. T. Farias, L.C. de Menorval, J. Zajac, A. Rivera "Benzalkonium chloride and sulfamethoxazole adsorption onto natural clinoptilolite: Effect of time, ionic strength, pH and temperature" *J. Colloid Interf. Sci.* 363, 2011, 465-475.
102. T. Farias, L.C. de Ménorval, J. Zajac, A. Rivera "Solubilization of drugs by cationic surfactants micelles: Conductivity and ¹H NMR experiments" *Colloid. Surface. A* 345, 2009, 51-57.
103. G. Cerri, M. de'Gennarob, M.C. Bonferonic, C. Caramella "Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy" *Appl. Clay Sci.* 27, 2004, 141-150.
104. L. Zhang, D. Chen, H.Y. Nie, Y. Huang "A study of the formation of microporous material SAPO-37" *Micropor. Mesopor. Mat.* 175, 2013, 147-156.
105. J. Lemic, D. Kovacevic, M. Tomasevic-Canovic, D. Kovacevic, T. Stanic, R. Pfend "Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites" *Water Res.* 40, 2006, 1079-1085.

106. M. Rimoli, M. Rabaioli, D. Melisi, A. Curcio, S. Mondello, R. Mirabelli, E. Abignente "Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery" *J. Biomed. Mater. Res.* 87, 2007, 156-164.
107. S. Bakhtiary, M. Shirvani, H. Shariatmadari "Adsorption-desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations" *Chemosphere* 90, 2013, 699-705.
108. M. Rehakova, S. Cuvanova, M. Dizvak, J. Rimar, Z. Gavalova "Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type" *Curr. Opin. Solid St. M.* 8, 2004, 1450-1457.
109. S. Mintova, J.P. Gilson, V. Valtchev "Advances in nanosized zeolites" *Nanoscale* 5, 2013, 6693-6703.
110. M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, S. Mintova "Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications" *Micropor. Mesopor. Mat.* 189, 2014, 11-21.
111. L. Tosheva, V.P. Valtchev "Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications" *Chem. Mater.* 17, 2005, 2494-2513.
112. S. Mintova, V. Valtchev "On the crystallization mechanism of zeolite ZSM-5: Part I. Kinetic compensation effect for the synthesis with some diamines" *Zeolites* 13, 1993, 299-304.
113. J. Caro, M. Noack "Zeolite membranes- recent developments and progress" *Micropor. Mesopor. Mat.* 115, 2008, 215-233.
114. Y. Zhang, F. Chen, J. Zhuang, Y. Tang, D. Wang, Y. Wang, A. Dong, N. Ren "Synthesis of silver nanoparticles *via* electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes" *Chem. Commun.* 2002, 2814-2815.
115. S. Laurent, E.P. Ng, C. Thirifays, L. Lakiss, G.M. Goupil, S. Mintova, C. Burtea, E. Oveisi, C. Hébert, M. de Vries, M.M. Motazacker, F. Rezaee, M. Mahmoudi "Corona protein composition and cytotoxicity evaluation of ultra-small zeolites synthesized from template free precursor suspensions" *Toxicol. Res.* 2, 2013, 270-279.

116. L.C.J. Thomassen, D. Napierska, D. Dinsdale, N. Lievens, J. Jammaer, D. Lison, C.E.A. Kirschhock, P.H. Hoet, J.A. Martens "Investigation of the cytotoxicity of nanozeolites A and Y" *Nanotoxicology* 6, 2012, 472-485.
117. L. Ferreira, A.M. Fonseca, G. Botelho, C. Almeida-Aguiar, I.C. Neves "Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver" *Micropor. Mesopor. Mat.* 160, 2012, 126-132.
118. B. Kwakye-Awuah, C. Williams, M.A. Kenward, I. Radecka "Antimicrobial action and efficiency of silver-loaded zeolite X" *J. Appl. Microbiol.* 104, 2008, 1516-1524.
119. I. Braschi, G. Gatti, G. Paul, C.E. Gessa, M. Cossi, L. Marchese "Sulfonamide antibiotics embedded in high silica zeolite Y: A combined experimental and theoretical study of host-guest and guest-guest interactions" *Langmir* 26, 2010, 9524-9532.
120. A. Datt, D. Fields, S.C. Larsen "An experimental and computational study of the loading and release of aspirin from zeolite HY" *J. Phys. Chem.* 116, 2012, 21382-21390.
121. A. Datt, E.A. Burns, N.A. Dhuna, S.C. Larsen "Loading and release of 5-fluorouracil from HY zeolites with varying SiO₂/Al₂O₃ ratios" *Micropor. Mesopor. Mat.* 167, 2013, 182-187.
122. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen "Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids" *J. Am. Chem. Soc.* 104, 1982, 1146-1147.
123. J. Yu, R. Xu "Insight into the construction of open-framework aluminophosphates" *Chem. Soc. Rev.* 35, 2006, 593-604.
124. J.A. Martens, P.A. Jacobs "Crystalline microporous phosphates: a family of versatile catalysts and adsorbents" *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85, 1994, 653-685.
125. J. Yu, J. Li, R. Xu "Structural diversity of a family of aluminophosphates with Al/P ratio of non-unity" *Solid State Sci.* 2, 2000, 181-192.

126. N. Rajic "Open-framework aluminophosphates: synthesis, characterization and transition metal modifications" *J. Serb. Chem. Soc.* 70, 2005, 371-391.
127. B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J.A. Martens, Schoonheydt R.A. "Transition Metal Ions in Microporous Crystalline Aluminophosphates: Isomorphous Substitution" *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, 565-577.
128. M. Helliwell, V. Kaucic, G.M.T. Cheetham, M.M. Harding, B.M. Kariuki, P.J. Rizkallah "Structure determination from small crystals of two aluminophosphates CrAPO-14 and SAPO-43" *Acta Cryst.* B49, 1993, 413-420.
129. B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt "Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides" *Chem. Rev.* 96, 1996, 3327-3349.
130. Z. Levi, A.M. Raitsimring, D. Goldfarb "ESR and electron spin-echo studies of MnAlPO5" *J. Phys. Chem.* 95, 1991, 7830-7838.
131. A.K. Sinha, C.V.V. Satyanarayana, D. Srinivas, S. Sivasanker, P. Ratnasamy "Location of Mn(II) ions in manganese aluminophosphate molecular sieves: a comparative study of MnAPO-11 and MnAPO-41" *Micropor. Mesopor. Mat.* 35-36, 2000, 471-481.
132. N. Novak-Tusar, G. Mali, I. Arcon, V. Kaucic, A. Ghanbari-Siahkali, J. Dwyer "Framework cobalt and manganese in MeAPO-31 (Me=Co,Mn) molecular sieves" *Micropor. Mesopor. Mat.* 55, 2002, 203-216.
133. C.W. Lee, X. Chen, G. Brouet, L. Kevan "Comparative spectroscopic studies on MnSAPO-11, (L)MnH-SAPO-11 and (S)MnH-SAPO-11 molecular sieves (SAPO= silicoaluminophosphate)" *J. Phys. Chem.* 96, 1992, 3110-3113.
134. A. Tuel, I. Arcon, N. Novak-Tusar, A. Meden, V. Kaucic "EXAFS and NMR investigation of zinc, manganese and cobalt substituted aluminophosphates with the chabazite structure" *Micropor. Mat.* 7, 1996, 271-284.
135. A.V. Chavez, T.M. Nenoff, L. Hannooman, W.T.A. Harrison "Tetrahedral-network organo-zincophosphates: syntheses and structures of $(N_2C_6H_{14})Zn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, $H_3N(CH_2)_3NH_3 \cdot Zn_2(HPO_4)_3$ and $(N_2C_6H_{14})Zn_3(HPO_4)_4$ " *J. Solid State Chem.* 147, 1999, 584-591.

136. S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao "A zinc phosphate possessing ladder-like layers made up of three- and four-membered rings and infinite Zn-O-Zn chains" *Chem. Mater.* 11, 1999, 1390-1395.
137. Y. Liu, L. Na, G. Zhu, F. Xiao, W. Pang, R. Xu "Synthesis and structure of a novel layered zinc-cobalt phosphate, $Zn_{(2-x)}Co_x(HPO_4)_3C_3N_2H_{12}$, with 12 rings" *J. Solid State Chem.* 149, 2000, 107-112.
138. Y. Zhao, Y. Yao, X. Li, X. Chen, M. Li, Z. Mai "Hydrothermal synthesis and structure of a neutral open-framework zincphosphate" *Chem. Letters* 2002, 542-543.
139. G. Yang, S.C. Sevov "Zinc phosphate with gigantic pores of 24 tetrahedra" *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1999, 8389-8390.
140. Y. Yang, Y. Liu, C. Chen, W. Wang, Z. Yi, W. Pang "Hydrothermal synthesis and characterization of an organically templated gallophosphate JGP-5" *Polyhedron* 23, 2004, 1535-1539.
141. T. Loiseau, F. Taulelle, G. Ferey "Oxyfluorinated compounds with open structure XI. Interaction between the ULM-3 type framework and linear diamine templates of different chain lengths studied by X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance characterization" *Micropor. Mat.* 5, 1996, 365-379.
142. A. Merrouche, J. Patarin, H. Kessler, M. Soulard, L., Delmotte L. Guth, J.F. Joly "Synthesis and characterization of cloverite: a novel gallophosphate molecular sieve with three-dimensional 20-membered ring channels" *Zeolites* 12, 1992, 226-232.
143. Z. Yan, C.W. Kirby, Y. Huang "Characterization of the gel phases formed in the synthesis of microporous gallophosphate, cloverite" *J. Mater. Chem.* 20, 2010, 10200-10210.
144. M. Hirscher, B. Panella "Hydrogen storage in metal-organic frameworks" *Scripta Mater.* 56, 2007, 809-812.

145. P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jhung, G. Férey "High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metals organic frameworks MIL-100 and MIL-101" *Langmuir* 24, 2008, 7245-7250.
146. Y.F. Chen, R. Babarao, S.I. Sandler, J.W. Jiang "Metal-organic framework MIL-101 for adsorption and effect of terminal water molecules: from quantum mechanics to molecular simulation" *Langmuir* 26, 2010, 8743-8750.
147. G. Férey "Hybrid porous solids: past, present, future" *Chem. Soc. Rev.* 37, 2008, 191-214.
148. N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks" *Science* 300, 2003, 1127-1129.
149. I. Senkowska, S. Kaskel "High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks Cu₃(btc)₂, Zn₂(bdc)₂dabco, and Cr₃F(H₂O)₂O(bdc)₃" *Micropor. Mesopor. Mat.* 112, 2008, 108-115.
150. R. Zou, H. Sakurai, Q. Xu "Preparation, adsorption properties and catalytic activity of 3D porous metal-organic frameworks composed of cubic building blocks and alkali-metal ions" *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 2006, 2542-2546.
151. P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N.A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey "Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery" *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2008, 6774-6780.
152. N. Rajic, V. Kaucic, Dj. Stojakovic "Synthesis and characterization of the CoSAPO-14 and CoSAPO-34" *Zeolites* 10, 1990, 169-173.
153. H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese "Porous aluminophosphates: from molecular sieves to designed acid catalysts" *Annu. Rev. Mater. Res.* 35, 2005, 351-395.
154. K. Byrappa, M. Yoshimura, 2001, Handbook of Hydrothermal Technology, Noyes Publications Park Ridge, New Jersey, U.S.A.

155. S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin "New model for aluminophosphate formation: transformation of a linear chain aluminophosphate to chain, layer, and framework structures" *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 1998, 46-62.
156. A.K. Cheetham, G. Fearey, T. Loiseau "Open-framework inorganic materials" *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1999, 3268-3292.
157. A.F. Ojo, L.B. McCusker "AIP₀₄-based molecular sieves synthesized in the presence of di-*n*-propylamine: Are the structures related?" *Zeolites* 11, 1991, 460-465.
158. L. Washmon-Kriel, K.J. Balkus Jr. "Preparation and characterization of oriented MAPO-39 membranes" *Micropor. Mesopor. Mat.* 38, 2000, 107-121.
159. B.D. Akolekar, S.K. Kaliaguine "Preparation and characterization of the magnesium aluminophosphate MAPO-39" *Zeolites* 14, 1994, 620-624.
160. A.K. Sinha, S. Sainkar, S. Sivasanker "An improved method for the synthesis of the silicoaluminophosphate molecular sieves, SAPO-5, SAPO-11 and SAPO-31" *Micropor. Mesopor. Mat.* 31, 1999, 321-331.
161. K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, S. Shepelev "Synthesis of aluminum phosphate molecular sieves using cobalticinium hydroxide" *Micropor. Mat.*, 3, 1995, 489-495.
162. K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, N. Sandler "The synthesis and characterization of the molecular sieve SAPO-16 as well as other SAPO and CoAPO phases using bis(cyclopentadienyl)-cobalt(III)-hydroxide as a structure directing agent" *J. Porous Mater.* 1, 1995, 199-206.
163. N. Rajic, A. Meden, P. Sarv, V. Kaucic "A novel triclinically deformed chabazite-like aluminophosphate prepared in the presence of tris(1,2-diaminoethane) nickel(II)-chloride" *Micropor. Mesopor. Mat.* 24, 1998, 83-87.
164. A. Meden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, N. Rajic, V. Kaucic "Rietveld refinement of a chabazite-like aluminophosphate containing a [Ni(1,2-diamino ethane)₂O₂]²⁻ complex bridge" *Micropor. Mesopor. Mat.* 47, 2001, 269-274.

165. N. Rajic, Dj. Stojakovic, V. Kaucic "Formation of $AlPO_4-15$ and $CoAlPO_4-15$ in the presence of hexamethylenetetramine" *Zeolites*, 10, 1990, 802-805.
166. N.K. McGuire, C.A. Bateman, C.S. Blackwell, S.T. Wilson "Structure refinement, electron microscopy, and solid-state magic angle spinning nuclear magnetic resonance characterization of $AlPO_4-52$: An aluminophosphate with a large cage" *Zeolites* 15, 1995, 460-469.
167. R. Jelinek, B.F. Chemelka, Y. Wu, P.J. Grandinetti, A. Pines, P.J. Barrie, J. Klinowski "Study of the aluminophosphates $AlPO_4-21$ and $AlPO_4-25$ by ^{27}Al Double-Rotation NMR" *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1991, 4097-4101.
168. L. Maistriau, Z. Gabelica, E.G. Derouane, E.T.C. Vogt, J. Van Oene "Solid-state NMR study of the transformation of VPI-5/MCM-9 into $AlPO_4-8$ /SAPO-8" *Zeolites* 11, 1991, 583-592.
169. W. Yan, J. Yu, Z. Shi, R. Xu "A new fluoroaluminophosphate chain with an Al/P ratio of unity" *Inorg. Chem.* 40, 2001, 379-383.
170. A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L.B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, V. Kaucic "NMR characterization and Rietveld refinement of the structure of rehydrated $AlPO_4-34$ " *J. Phys. Chem. B* 104, 2000, 5697-5705.
171. J. Pinkas, H.W. Roesky "Organoaluminum fluorides" *J. Fluorine Chem.* 122, 2003, 125-150.
172. M. Gharibeh, G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson "Microwave synthesis of SAPO-11 and $AlPO_4-11$: aspects of reactor engineering" *Chemphyschem* 9, 2008, 2580-2591.
173. I. Girnus, K. Jancke, R. Vetter, J. Richter-Mendau, J. Caro "Large $AlPO_4-5$ crystals by microwave heating" *Zeolites* 15, 1995, 33-39.
174. E.R. Parnham, R.E. Morris "1-Alkyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquids in the ionothermal synthesis of aluminium phosphate molecular sieves" *Chem. Mater.* 18, 2006, 4882-4887.

175. E.R. Parnham, R.E. Morris "Ionothermal synthesis using a hydrophobic ionic liquid as solvent in the preparation of a novel aluminophosphate chain structure" *J. Mater. Chem.* 16, 2006, 3682-3684.
176. E.R. Parnham, R.E. Morris "The ionothermal synthesis of cobalt aluminophosphate zeolite frameworks" *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006, 2204-2205.
177. E.R. Parnham, E.A. Drylie, P.S. Wheatley, A.M.Z. Slawin, R.E. Morris "Ionothermal materials synthesis using unstable deep-eutectic solvents as template-delivery agents" *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 2006, 4962-4966.
178. R.E. Morris "Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials" *Chem. Commun.* 2009, 2990-2998.
179. G.A.V. Martins, P.J. Byrne, P. Allan, S.J. Teat, A.M.Z. Slawin, Y. Li, R.E. Morris "The use of ionic liquids in the synthesis of zinc imidazolate frameworks" *Dalton Trans.* 39, 2010, 1758-1762.
180. E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, R.E. Morris "Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues" *Nature* 430, 2004, 1012-1016.
181. H.L. Zubowa, M. Richter, U. Roost, B. Parlitz, R. Fricke "Synthesis and catalytic properties of substituted AlPO₄-31 molecular sieves" *Catal. Lett.* 19, 1993, 67-79.
182. G. Pop, G. Bozga, R. Ganea, N. Natu "Methanol conversion to dimethyl ether over H-SAPO-34 catalyst" *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2009, 7065-7071.
183. M. Dugal, G. Sankar, R. Raja, J.M. Thomas "Designing a heterogeneous catalyst for the production of adipic acid by aerial oxidation of cyclohexane" *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 2000, 2310-2313.
184. L. Zhou, J. Xu, H. Miao, X. Li, F. Wang "Synthesis of FeCoMnAPO-5 molecular sieve and catalytic activity in cyclohexane oxidation by oxygen" *Catal. Lett.* 99, 2005, 231-234.

185. L. Zhou, J. Xu, C. Chen, F. Wang, X. Li "Synthesis of Fe, Co, and Mn substituted AlPO-5 molecular sieves and their catalytic activities in the selective oxidation of cyclohexane" *J. Porous Mater.* 15, 2008, 7-12.
186. T. Wu, B. Wang, Z. Lu, R. Zhou, X. Chen "Alumina-supported AlPO-18 membranes for CO₂/CH₄ separation" *J. Membrane Sci.* 471, 2014, 338-346.
187. R. Zhou, E.W. Ping, H.H. Funke, J.L. Falconer, R.D. Noble "Improving SAPO-34 membrane synthesis" *J. Membr. Sci.* 444, 2013, 384-393.
188. I. Deroche, L. Gaberova, G. Maurin, P. Llewellyn, M. Castro, P. Wright "Adsorption of carbon dioxide in SAPO STA-7 and AlPO-18: grand canonical monte carlo simulation and microcalorimetry measurements" *Adsorption* 14, 2008, 207-213.
189. M.L. Carreon, S. Li, M.A. Carreon "AlPO-18 membranes for CO₂/CH₄ separation" *Chem. Commun.* 48, 2012, 2310-2312.
190. A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, T.M. Gesing, J. Caro "Neutral and cation-free LTA-type aluminophosphate (AlPO₄) molecular sieve membrane with high hydrogen permselectivity" *J. Am. Chem. Soc.* 132, 2010, 2140-2141.
191. S.K. Henninger, F.P. Schmidt, H.M. Henning. "Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications" *Appl. Therm. Eng.* 30, 2010, 1692-1702.
192. S.K. Henninger, G. Munz, K.F. Ratzsch, P. Schossig "Cycle stability of sorption materials and composites for the use in heat pumps and cooling machines" *Renew. Energ.* 36, 2011, 3043-3049.
193. A. Zecchena, S. Bordiga, J.G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjrgen, K.P. Lillerud "Liquid hydrogen in protonic chabazite" *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2005, 6361-6366.
194. J. Dong, G. Ban, Q. Zhao, L. Liu, J. Li "Hydrogen storage in several metal-phosphate molecular sieves" *AIChE J.* 54, 2008, 3017-3025.

195. P.M. Forster, J. Eckert, J.S. Chang, S.E. Park, G. Ferey, A.K. Cheetham "Hydrogen storage in nanoporous nickel(II) phosphates" *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2003, 1309-1312.
196. S.R. Mondal, M.J. Rehana, M.S. Noman, S.K. Adhikary "Comparative study on growth and yield performance of oyster mushroom (*Pleurotus florida*) on different substrates" *J. Bangladesh Agril. Univ.* 8, 2010, 213-220.
197. A. Coelho, Coelho Software, Brisbane, Australia, 2007.
198. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, 1999, Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, London.
199. E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms" *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1951, 373-380.
200. O. Korkuna, R. Leboda, Z.J. Skubiszewska, T. Vrublevska, V.M. Gunko, J. Ryczkowski "Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite" *Micropor. Mesopor. Mat.* 87, 2006, 243-254.
201. L.J. Edwards "The hydrolysis of aspirin. A determination of the thermodynamic dissociation constant and a study of the reaction kinetics by ultra-violet spectrophotometry" *T. Faraday Soc.* 46, 1950, 723-735.
202. A.I. Lanas, F.L. Sousa, J. Ortego, F. Esteva, J.M. Blas, J. Soria, R. Sáinz "Aspirin renders the oesophageal mucosa more permeable to acid and pepsin" *Eur. J. Gastroent. Hepatal.* 7, 1995, 1065-1072.
203. D. Löffler, J. Römbke, M. Meller, T.A. Ternes "Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems" *Environ. Sci. Technol.* 39, 2005, 5209-5218.
204. P. Costa, J.M. Sousa Lobo "Modeling and comparison of dissolution profiles" *Eur. J. Pharm. Sci.* 13, 2001, 123-133.
205. J. Siepmann, N.A. Peppas "Modeling of drug release from delivery system based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)" *Adv. Drug Deliver. Rev.* 48, 2001, 139-157.

-
206. A. Mosca, F. Russo, G. Miragliotta "In vitro antimicrobial activity of benzalkonium chloride against clinical isolates of *Streptococcus agalactiae*" *J. Antimicrob. Chemoth.* 57, 2006, 566-568.
207. T. Thorsteinsson, M. Masson, K.G. Kristinsson, M.A. Hjalmarsdottir, H. Hilmarsson, T. Loftsson "Soft antimicrobial agents: synthesis and activity of labile environmentally friendly long chain quaternary ammonium compounds" *J. Med. Chem.* 46, 2003, 4173-4181.
208. S. Jevtić, S. Grujić, J. Hrenović, N. Rajić "Surfactant-modified clinoptilolite as a salicylate carrier, salicylate kinetic release and its antibacterial activity" *Micropor. Mesopor. Mat.* 159, 2012, 30-35.
209. D. Peak, D.L. Sparkus "Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides" *Environ. Sci. Technol.* 36, 2002, 1460-1466.
210. M. Martinez, J. Giménez, J. de Pablo, M. Rovira, L. Duro "Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite" *Appl. Surf. Sci.* 252, 2006, 3767-3773.
211. M. Rovira, J. Giménez, M. Martínez, X. Martínez-Lladó, J. de Pablo, V. Martí, L. Duro "Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite" *J. Hazard. Mater.* 150, 2008, 279-284.
212. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity" *Pure Appl. Chem.* 57, 1985, 603-619.
213. E. Kouvelos, K. Kesore, T. Steriotis, H. Grigoropoulou, D. Bouloubasi, N. Theophilou, S. Tzintzos, N. Kanelopoulos "High pressure N₂/CH₄ adsorption measurements in clinoptilolites" *Micropor. Mesopor. Mat.* 99, 2007, 106-111.
214. G. Aguilar-Armenta, G. Hernandez-Ramirez, E. Flores-Loyola, A. Ugarte-Castaneda, R. Silva-Gonzalez, C. Tabares-Munoz, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon "Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in cation-exchanged clinoptilolite" *J. Phys. Chem. B* 105, 2001, 1313-1319.

215. A. Mockovciaková, Z. Orolinová, M. Matik, P. Hudec, E. Kmecová "Iron oxide contribution to the modification of natural zeolite" *Acta Montan. Slovaca* 11, 2006, 353-357.
216. R.R. Shehla, E.A. El-Shazly "Kinetics and equilibrium modeling of Se(IV) removal from aqueous solutions using metal oxides" *Chem. Eng. J.* 160, 2010, 63-71.
217. L. Zhao, G. Zhao, Z. Zhao, P. Chen, J. Tong, X. Hu "Selenium distribution in a Se-enriched mushroom species of the Genus *Ganoderma*" *J. Agric. Food Chem.* 52, 2004, 3954-3959.
218. M.C.S. Silva, J. Naozuka, J.M.R. Luz, L.S. Assunção, P.V. Oliveira, M.C.D. Vanetti, D.M.S. Bazzolli, M.C.M. Kasuya "Enrichment of *Pleurotus ostreatus* mushrooms with selenium in coffee husks" *Food Chem.* 131, 2012, 558-563.
219. K.T. Suzuki "Metabolomics of selenium: Se metabolites based on speciation studies" *J. Health Sci.* 51, 2005, 107-114.
220. L. Lortie, W.D. Gould, S. Rajan, R.G.L. McCready, K.J. Cheng "Reduction of selenate and selenite to elemental selenium by a *Pseudomonas stutzeri* isolate" *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1992, 4042-4044.
221. M. Stajic, I. Milenkovic, I. Brceski, J. Vukojevic, S. Duletic-Lausevic "Mycelial growth of edible and medicinal oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) on selenium-enriched media" *Int. J. Med. Mushrooms* 4, 2002, 62-66.
222. S. Jevtić, I. Arčon, A. Rečnik, B. Babić, M. Mazaj, J. Pavlović, D. Matijašević, M. Nikšić, N. Rajić "The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions" *Micropor. Mesopor. Mat.* 197, 2014, 92-100.
223. M. Bennett, J.M. Cohen, G. Artioli, J. Pluth, J.V. Smith "Crystal structure of AlPO₄-21, a framework aluminophosphate containing tetrahedral phosphorus and both tetrahedral and trigonal-bipyramidal aluminum in 3-, 4-, 5-, and 8-rings" *Inorg. Chem.* 24, 1985, 188-193.

224. J.B. Parise, C.S. Day "The structure of trialuminium tris(orthophosphate) hydrate, $\text{AlPO}_4\text{-21}$, with clathrated ethylenediamine, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and pyrrolidine, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ " *Acta Crystallogr. C* 41, 1985, 515-520.
225. Z. Liu, W. Xu, G. Yang, R. Xu "New insights into the crystallization mechanism of microporous $\text{AlPO}_4\text{-21}$ " *Micropor. Mesopor. Mat.* 22, 1998, 33-41.
226. N. Rajic, N. Zabukovec-Logar, A. Golobic, V. Kaucic "Synthesis and structure determination of a chain-like aluminophosphate obtained with 1,2-diaminopropane as the structure-directing agent" *J. Phys. Chem. Solids* 64, 2003, 1097-1103.
227. A. John, D. Philip, K.R. Morgan, S. Devanarayanan "IR and Raman spectra of two layered aluminium phosphates $\text{Co}(\text{en})_3\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{NH}_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3 [\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ " *Spectrochim. Acta A* 56, 2000, 2715-2723.
228. N. Rajic, N. Zabukovec Logar, G. Mali, V. Kaucic "New inorganic-organic hybrid: synthesis and structural characterization of an alumino(oxalato)phosphate" *Chem. Mater.* 15, 2003, 1734-1738.
229. T.L. Tarbuck, S.T. Ota, G.L. Richmond "Spectroscopic studies of solvated hydrogen and hydroxide ions at aqueous surfaces" *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006, 14519-14527.
230. Dj. Stojakovic, N. Rajic, S. Sajic, N. Zabukovec-Logar, V. Kaucic "A kinetic study of the thermal degradation of 3-methylaminopropylamine inside $\text{AlPO}_4\text{-21}$ " *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 2007, 337-341.
231. J. Renaudin, T. Loiseau, F. Taulelle, G. Ferey "Synthesis and crystal-structure of a fluoroaluminophosphate with openframework - $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2 \cdot \text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}$ " *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. Iib* 323, 1996, 545-553.
232. T. Loiseau, R. Retoux, P. Lacorre, G. Ferey "Oxyfluorinated microporous compounds: V. Synthesis and X-Ray structural determination of ULM-3, a new fluorinated gallophosphate $\text{Ga}_3\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}_2 \cdot \text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ " *J. Solid State Chem.* 111, 1994, 427-436.
233. N. Zabukovec-Logar, N. Rajic, Dj. Stojakovic, S. Jevtic, A. Golobic, V. Kaucic "Structure investigation of fluorinated aluminophosphate ULM-3 Al

- templated by 3-methylaminopropylamine" *J. Solid State Chem.* 183, 2010, 1055-1062.
234. N. Simon, J. Marrot, T. Loiseau, G. Ferey "Hydrothermal synthesis and crystal structures of two open-framework fluorinated aluminum phosphates templated by 1,3-diaminopropane (ULM-4 & MIL-64)" *Solid State Sci.* 8, 2006, 1361-1367.
235. W. Yan, J. Yu, Z. Shi, Y. Wang, Y. Zou, R. Xu "Synthesis and characterization of a new fluoroaluminophosphate chain" *J. Solid State Chem.* 161, 2001, 259-265.
236. G. Mali, N. Rajic, N. Zabukovec Logar, V. Kaucic "Solid-state NMR study of an open-framework aluminophosphate-oxalate hybrid" *J. Phys. Chem. B* 107, 2003, 1286-1292.
237. N. Rajic, Dj. Stojakovic, S. Jevtic, N. Zabukovec-Logar, G. Mali, V. Kaucic "On the thermal degradation of 3-methylaminopropylamine captured inside the aluminumphosphate analog of ULM-3" *J. Therm. Anal. Calorim.* 101, 2010, 919-924.
238. S. Jevtić, N. Rajić, V. Kaučić "3-(Methylamino)propylamine as a templating agent in the synthesis of phosphate-based inorganic polymers" *J. Serb. Chem. Soc.* 78, 2013, 1893-1909.
239. N. Rajic, N. Zabukovec-Logar, V. Kaucic "A novel open framework zincophosphate: synthesis and characterization" *Zeolites*, 15, 1995, 672-678.
240. Z. Lin, Q. Zeng, J. Zhang, G. Yang "Synthesis and characterization of a new zinc phosphate with 16-ring channels: $Zn_3PO_4(HPO_4)_3 \cdot C_6N_3H_{18}$ " *Micropor. Mesopor. Mat.* 64, 2003, 119-125.
241. N. Rajic, N. Zabukovec-Logar, Dj. Stojakovic, S. Sajić, A. Golobic, V. Kaucic "Hydrothermal synthesis and structure of a new layered zincophosphate intercalated with 3-Methylaminopropylamine cations" *J. Serb. Chem. Soc.* 70, 2005, 625-633.

242. N. Zabukovec-Logar, G. Mali, N. Rajic, S. Jevtic, M. Rangus, A. Golobic, V. Kaucic "(C₄H₁₂N₂)[Zn₂(PO₄)(HPO₄)(H₂PO₄)], a layered zinc phosphate with intercalated *N*-methylpropane-1,3-diaminium cations" *Acta Crystallogr. E* 61, 2005, m1354-m1356.
243. A. Simon, L. Josien, G. Gramlich, J. Patarin "Synthesis and characterization of Mu-19, a new zincophosphate with a three-dimensional 12-membered ring channel system" *Micropor. Mesopor. Mat.* 47, 2001, 135-146.

BIOGRAFIJA

Sanja Jevtić (devojačko prezime Šajić) rođena je 5. oktobra 1975. god. u Slavonskom Brodu, gde je završila osnovnu školu. Gimnaziju je završila je u Beogradu 1994. godine. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Neorganska hemijska tehnologija, upisala je školske 1994/95. godine. Diplomirala je 2002. godine, sa prosečnom ocenom u toku studija 8,54. Poslediplomske studije upisala je školske 2002/03. godine na odseku Neorganska hemijska tehnologija, a odlukom Naučno-nastavnog veća TMF od 28. decembra 2006. godine, prešla je na doktorske studije (oblast Hemija i hemijska tehnologija - profil Neorganska hemija i neorganska hemijska tehnologija).

Od novembra 2002. godine zaposlena je na Katedri za opštu i neorgansku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, gde izvodi vežbe iz predmeta Neorganska hemija, Opšta hemija I, Opšta hemija II i Osnovi reologije. U zvanje asistenta izabrana je jula 2007. godine.

Od 2002. godine uključena je u naučno-istraživački rad u okviru projekta osnovnih istraživanja koje finansira Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine „Dobijanje i ispitivanje oksidnih i kompleksnih materijala sa katalitičkim, električnim i bioaktivnim svojstvima“. Od januara 2006. godine saradnik je na naučno-istraživačkom projektu osnovnih istraživanja „Strukturne modifikacije i reakcije mikroporoznih i mezoporoznih materijala“. Od januara 2011. godine angažovana je na naučno-istraživačkom projektu osnovnih istraživanja „Porozni materijali na bazi oksida u zaštiti životne sredine od genotoksičnih supstanci“. Učestvovala je u projektima bilateralne saradnje sa Republikom Slovenijom „Novi fosfatni materijali sa poroznim strukturama“ i „Racionalnom sintezom do pametnih materijala“ u okviru kojih je više puta boravila na Hemijskom institutu u Ljubljani. Od 2008. do 2009. godine bila je uključena je u realizaciju Eureka projekta „Prirodni zeoliti u sistemu za postizanje kvaliteta vode“ pod rukovodstvom prof. dr Nevenke Rajić.

Oblast naučno-istraživačkog rada Sanje Jevtić obuhvata modifikaciju, karakterizaciju i primenu prirodnih zeolita, kao i sintezu i karakterizaciju jedinjenja sa strukturom zeolita.

Iz oblasti istraživanja iz koje je predložena tema doktorske disertacije do sada su objavljena tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), dva rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22) i četiri rada u časopisima međunarodnog značaja (M23).

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

1. **S. Jevtić**, I. Arčon, A. Rečnik, B. Babić, M. Mazaj, J. Pavlović, D. Matijašević, M. Nikšić, N. Rajić "The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions" *Microporous and Mesoporous Materials*, 197 (2014) 92-100 (ISSN: 1387-1811).
2. **S. Jevtić**, S. Grujić, J. Hrenović, N. Rajić "Surfactant-modified clinoptilolite as a salicylate carrier, salicylate kinetic release and its antibacterial activity" *Microporous and Mesoporous Materials*, 159 (2012) 30-35 (ISSN: 1387-1811).
3. N. Rajić, Đ. Stojaković, **S. Jevtić**, N. Zabukovec-Logar, J. Kovač, V. Kaučić "Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia" *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1450-1457 (ISSN: 0304-3894).
4. N. Zabukovec-Logar, G. Mali, N. Rajić, **S. Jevtić**, M. Rangus, A. Golobič, V. Kaučić "Structure investigation of fluorinated aluminophosphate ULM-3 Al templated by 3-methylaminopropylamine" *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1055-1062 (ISSN: 0022-4596).
5. Đ. Stojaković, N. Rajić, **S. Šajić**, N. Zabukovec-Logar, V. Kaučić "A kinetic study of the thermal degradation of 3-methylaminopropylamine inside $AlPO_4-21$ " *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (2007) 337-341 (ISSN: 1388-6150).

6. **S. Jevtić**, N. Rajić, V. Kaučić "3-(Methylamino)propylamine as a templating agent in the synthesis of phosphate-based inorganic polymers" Journal of the Serbian Chemical Society 78 (2013) 1893-1909 (ISSN: 0352-5139).
7. N. Rajić, N. Zabukovec-Logar, Đ. Stojaković, **S. Šajić**, A. Golobič, V. Kaučić "Hydrothermal synthesis and structure of a new layered zincophosphate intercalated with 3-Methylaminopropylamine cations" Journal of the Serbian Chemical Society, 70 (2005) 625-633 (ISSN: 0352-5139).
8. N. Rajić, N. Zabukovec-Logar, A. Golobič, Đ. Stojaković, **S. Šajić**, V. Kaučić "(C₄H₁₂N₂)[Zn₂(PO₄)(HPO₄)(H₂PO₄)], a layered zinc phosphate with intercalated *N*-methylpropane-1,3-diaminium cations" Acta Crystallographica Section E, 61 (2005) 1354-1356 (ISSN: 1600-5368).
9. N. Rajić, Đ. Stojaković, **S. Jevtić**, N. Zabukovec-Logar, G. Mali, V. Kaučić "On the thermal degradation of 3-methylaminopropylamine captured inside the aluminum phosphate analog of ULM-3" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 101 (2010) 919-924 (ISSN: 1388-6150).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Сања Јевтић

број индекса ДС-31/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Синтеза и карактеризација материјала насталих модификацијом природног зеолита (клиноптилолита) и микропорозних фосфата са структуром зеолита”

- 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, 25.05.2015.

Sanja Jevtic

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сања Јевтић

Број индекса ДС-31/06

Студијски програм Неорганска хемија и неорганска хемијска технологија

Наслов рада „Синтеза и карактеризација материјала насталих модификацијом природног
зеолита (клиноптилолита) и микропорозних фосфата са структуром зеолита”

Ментор Проф. др Невенка Рајић

Потписани/а Сања Јевтић

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, 25.05.2015.

Sanja Jevtic'

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Синтеза и карактеризација материјала насталих модификацијом природног зеолита (клиноптилолита) и микропорозних фосфата са структуром зеолита“

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, 25.05.2015.

Sanja Jetic

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

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

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

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

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

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