

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Milan M. Kragović

**Uklanjanje jona olova iz vodenih
rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-
modifikovanog zeolita**

doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milan M. Kragović

**Removal of lead ions from aqueous
solutions by using the natural and
Fe(III)-modified zeolite**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Mentor

Dr Vera Dondur, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije

Dr Aleksandra Daković, naučni savetnik,
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Dr Ljiljana Damjanović, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane

Ova doktorska disertacija je urađena u laboratorijama za hemijska i fizičko-hemijska ispitivanja - Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina.

Želim da se zahvalim svom mentoru prof. dr Veri Dondur na korisnim savetima, sugestijama, i velikoj stručnoj pomoći u tumačenju i objašnjenju rezultata.

Posebno se zahvaljujem dr Aleksandri Daković na pomoći pri izboru teme, ali i na bezrezervnoj i svestranoj pomoći i podršci prilikom izvođenja eksperimentalnog dela disertacije, kao i na strpljenju i savetima u toku pisanja teze.

Zahvaljujem se prof. dr Ljiljani Damjanović koja mi je svojim konstruktivnim primedbama pomogla da se greške i nejasnoće tokom pisanja ove disertacije izbegnu.

Posebnu zahvalnost dugujem rukovodstvu Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, prof. dr Zvonku Gulišiji i dr Mirjani Stojanović, na razumevanju i podršci pri izradi ove disertacije.

Zahvaljujem se mr Jugoslavu Krstiću na pomoći pri ispitivanju teksturalnih osobina i dobijanju infracrvenih spektara uzoraka pre i nakon adsorpcije jona olova.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Diegu G. Gatta sa Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano, Italija na urađenim XRPD i TEM analizama.

Takođe se zahvaljujem i dr Živku Sekuliću na velikoj pomoći pri pisanju teorijskog dela doktorata i pronalaženju literature.

Veliku zahvalnost dugujem i Radisavu Trifunoviću, od koga je dobijen uzorak otpadne vode iz jalovišta flotacijskog postrojenja za preradu rude olova i cinka u Leposaviću.

Zahvaljujem se i Zoranu Sekuliću na urađenim analizama otpadne vode.

Ovom prilikom se zahvaljujem i svim kolegama iz Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina koji su mi pomogli u realizaciji eksperimentalnog dela disertacije, a posebno Snežani Zildžović, Mariji Petrović i dr Jovici Stojanović, kao i dr Bojani Nedić Vasiljević sa Fakulteta za fizičku hemiju.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici.

Naslov disertacije

Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Rezime:

Gvožđe oksidi i prirodni zeoliti su efikasni adsorbenti jona teških metala iz vodenih rastvora. Međutim, kako bi se unapredile adsorpcione osobine i gvožđe oksida i prirodnih zeolita prema različitim zagađivačima, gvožđe oksidi se često impregniraju na površine poroznih zeolitskih minerala. Kako bi se dobio efikasniji adsorbent jona olova iz vodenih rastvora, u ovoj doktorskoj disertaciji je urađena modifikacija prirodnog zeolita-klinoptilolita iz ležišta Zlatokop, Vranjska Banja u Srbiji kombinacijom metoda za dobijanje getita i gvožđe prekrivenog zeolita u baznoj sredini. Pri tome je dobijen Fe(III)-modifikovani zeolit - kompozit prirodnog zeolita i getita.

Prirodni i Fe(III)-modifikovani zeolit su okarakterisani određivanjem hemijskog sastava, kapaciteta katjonske izmene (KKI), tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}), teksturalnih osobina, kao i rendgenskom difrakcionom analizom (XRPD), skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energijsko-disperzivnom rendgenskom spektroskopskom analizom (SEM-EDS), termijskom analizom (TGA/DTA), infracrvenom spektroskopijom (FTIC) i transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM). Pokazano je da se modifikacijom ne menjaju značajnije kristalna struktura minerala klinoptilolita, Si/Al odnos, kao ni morfološke, termijske i strukturne osobine polaznog zeolita. Međutim, kapacitet katjonske izmene Fe(III)-modifikovanog je znatno veći nego prirodnog zeolita, dok su SEM-EDS ispitivanja površina oba adsorbenta pokazala da su sadržaji gvožđa i kalijuma na površini Fe(III)-modifikovanog zeolita znatno veći, a sadržaji natrijuma i kalcijuma manji u odnosu na prirodni zeolit. Tačka nultog naelektrisanja se povećava nakon modifikacije sa 6,8 na 7,5, tako da je između pH_{pzc} getita ($\text{pH}_{\text{pzc}}=9,4$) i prirodnog zeolita, što ukazuje da je došlo do stvaranja mešanog sistema gvožđa oksida i klinoptilolita na površini zeolita. Znatno uži dobijeni plato ukazuje da je površina modifikovanog znatno više negativno naelektrisana u odnosu na prirodni zeolit. Specifična površina (S_{BET}) nakon modifikacije jonima gvožđa se značajno povećava, sa $30,2 \text{ m}^2/\text{g}$ na $52,5 \text{ m}^2/\text{g}$ i približno je jednaka specifičnoj površini čistog getita – $55,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Takođe, povećane su i zapremine mikro- i mezopora, kao i ukupna zapremina pora, što potvrđuje da je formirana nova faza bogata gvožđem na površini zeolita. TEM ispitivanja su pokazala i da je dobijeni Fe(III)-modifikovani zeolit nano-kompozit zeolita i gvožđe oksida.

Ispitivanje adsorpcije jona olova iz vodenih rastvora na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu urađeno je pri različitim uslovima: početnom pH, koncentraciji jona olova, veličini čestica adsorbenata, temperaturi, masi adsorbenata, vremenu. Utvrđeno je da se modifikacijom jonima gvožđa u rastvoru KOH adsorpcioni kapacitet prirodnog zeolita znatno povećava (sa $64 \text{ meq}/100 \text{ g}$ kod prirodnog na $128 \text{ meq}/100 \text{ g}$ kod Fe(III)-modifikovanog zeolita). Takođe, vezivanje jona olova na oba adsorbenta se odvija jonskom izmenom (koja je dominantna pri nižim polaznim koncentracijama jona olova) i hemisorpcijom (koja je dominantna pri višim polaznim koncentracijama jona olova) pri čemu je, pri nižim polaznim koncentracijama, vezivanje jona olova praćeno i

kompetitivnim vezivanjem jona vodonika iz rastvora. Kod prirodnog zeolita se procesom jonske izmene joni olova najvećim delom izmenjuju sa jonima kalcijuma, dok se kod modifikovanog najviše izmenjuju sa jonima kalijuma. Udeo specifično vezanih jona olova kod modifikovanog zeolita je veći u odnosu na prirodni, što potvrđuje da gvožđe prisutno na površini u obliku amorfnih agregata i kristalnih nano-klastera ima važnu ulogu u vezivanju i da je odgovorno za hemisorpciju jona olova. Promena pH od 2,2 do 5,5 ne utiče značajnije na efikasnost ispitivanih adsorbenata, ali se ipak najveće uklanjanje postiže pri $\text{pH} > 4$. Takođe, Fe(III)-modifikovani zeolit je znatno efikasniji adsorbent u čitavom ispitivanom pH intervalu. Ispitivanja urađena na različitim temperaturama su pokazala da je vezivanje jona olova na oba adsorbenta u osnovi spontan proces, ali i da je vezivanje na Fe(III)-modifikovanom zeolitu zbog većeg broja i dostupnosti aktivnih centara znatno brže i energetski povoljnije nego na prirodnom. Takođe, pokazano je i da se povećanjem mase adsorbenata povećavaju i njihove efikasnosti uklanjanja jona olova. Ispitivanja urađena na adsorbentima različitih veličina čestica su pokazala da se kod prirodnog zeolita adsorpcija jona olova veoma malo smanjuje sa povećanjem veličine čestica, dok je kod Fe(III)-modifikovanog zeolita, kao posledica smanjenja specifične površine, ovaj efekat znatno više izražen. Takođe, za obe ispitivane veličine čestica je postignuto znatno veće uklanjanje jona olova upotrebom Fe(III)-modifikovanog u odnosu na prirodni zeolit.

Ispitivanja adsorpciono-desorpcionih procesa su pokazala da se izoterme koje opisuju desorpciju jona olova sa oba adsorbenta značajno razlikuju od odgovarajućih adsorpcionih izotermi, odnosno, pokazano je da dolazi do pojave adsorpciono-desorpcionog histerezisa, što znači da adsorpcija-desorpcija jona olova nije reverzibilna. Veća količina desorptovanih jona olova sa prirodnog u odnosu na Fe(III)-modifikovani zeolit ukazuje da su joni olova znatno jačim silama vezuju za površinu modifikovanog u odnosu na prirodni zeolit.

Eksperimenti uklanjanja jona teških metala iz otpadne vode iz jalovišta flotacijskog postrojenja u Leposaviću rudnika olova i cinka Trepča su pokazali da je Fe(III)-modifikovani zeolit visoko efikasan adsorbent u uklanjanju jona olova, gvožđa i kadmijuma iz rudničkih otpadnih voda i da bi mogao pronaći i praktičnu primenu.

Ključne reči: prirodni zeolit, Fe(III)-modifikovani zeolit, nano-kompozit, amorfni agregati gvožđa, joni olova, adsorpcija.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK: 544.344 (043.3)

Title

Removal of lead ions from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite

Abstract:

Iron oxides and natural zeolites are efficient adsorbents of heavy metals ions from aqueous solutions. However, to improve their adsorption properties toward different pollutants iron oxides are often impregnated at the surface of porous zeolites. In order to obtain a more efficient adsorbent of lead ions from aqueous solution, in this dissertation modification of natural zeolite-clinoptilolite from Zlatokop deposit, Vranjska Banja, Serbia was performed by combining the method for pure goethite preparation and the method for preparation of iron-coated zeolite. The obtained Fe(III)-modified zeolite is a composite of the natural zeolite and the goethite.

The characterization of the natural and Fe(III)-modified zeolite was performed by determination of the chemical composition, cation exchange capacity (CEC), point of the zero charge (pH_{pzc}), textural properties, and by using X-ray powder diffraction analysis (XRPD), scanning electron microscopy and X-ray spectroscopy in energy-dispersive mode (SEM-EDS), thermal analysis (TGA/DTA), infrared spectroscopy (FTIC) and transmission electron microscopy (TEM). It was shown that the modification does not cause any changes in the crystal structure of clinoptilolite, Si/Al ratio, as well as in its morphological, thermal and structural properties. However, CEC of the Fe(III)-modified zeolite was significantly higher than of the natural one, while SEM-EDS analysis of both adsorbents showed that the amounts of iron and potassium at surface of Fe(III)-modified zeolite were higher and the amounts of sodium and calcium were lower than at surface of the natural zeolite. The comparison of pH_{pzc} of the pure goethite ($\text{pH}_{\text{pzc}}=9.4$), pH_{pzc} of the natural zeolite ($\text{pH}_{\text{pzc}}=6.8$), with pH_{pzc} of Fe(III)-modified zeolite ($\text{pH}_{\text{pzc}}=7.5$), indicates formation of Fe-oxide/clinoptilolite mixed system forms at the surface of the natural zeolite. Narrower pH range at the plateau was obtained in the case of the Fe(III)-modified zeolite, pointing to a noticeably higher negative surface charge of this adsorbent. Specific surface area significantly increases after modification of the natural zeolite with Fe(III) ions, from $30.20 \text{ m}^2/\text{g}$ for the natural zeolite to $52.50 \text{ m}^2/\text{g}$ for Fe(III)-modified zeolite and is approximately equal to the specific surface of the pure goethite- $55.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Also, Fe(III)-modified zeolite shows increase in both micro- and mesopores volume, confirming formation of new Fe-bearing phases on zeolite. TEM investigations have shown the presence of spherical amorphous nano-clusters on the crystal faces.

In order to investigate the mechanism of adsorption of lead ions by the natural and Fe(III)-modified zeolite, experiments were performed under different conditions. The influence of specific parameters, such as initial lead ions concentration, amount of adsorbents, contact time, temperature and particle size on adsorption of lead ions by both adsorbents was studied. It was determined that the adsorption capacity of the natural zeolite significantly increases (from 64 to 128 meq/100 g) after modification with the iron ions in KOH solution. Also, the binding of the lead ions on both adsorbents is carried out by ion exchange (which is dominant at lower starting

concentration of the lead ions), and chemisorption (which is dominant at higher initial concentrations of the lead ions) whereby, for the low starting concentrations, the binding of lead ion followed by the competitive binding of hydrogen ions from the solution. For the natural zeolite, lead ions are mostly exchanged with calcium ions, while on the Fe(III)-modified zeolite, ion exchange of lead ions with potassium ions occurred. The proportion of specifically adsorbed lead ions on the Fe(III)-modified zeolite is much higher than on the natural one confirming that the iron present on the surface in the form of amorphous aggregates and crystalline nano-clusters have an important role in binding and is responsible for the chemisorption of lead ions. Changes in pH values from 2.2 to 5.5 do not have a significant effect on the efficiency of both adsorbents. However, the highest removal of lead ions by both adsorbents is archived at $\text{pH} > 4$. Also the Fe(III)-modified zeolite is more efficient than the natural one at all investigated pH values. Investigations conducted at different temperatures showed that the binding of lead ions on both adsorbents is a spontaneous process, but, because of the higher number and greater availability of the active sites, binding of the lead ions on Fe(III)-modified zeolite is energetically favorable compared to the natural zeolite. Also, it was shown that with the increase of the amount of each adsorbent, the efficiency of the removal of lead ions increased. The investigations performed on the adsorbents with different particle size showed that adsorption of lead ions by the natural zeolite slightly decrease with increasing particle size, while for Fe(III)-modified zeolite, this phenomenon is much more pronounced as the result of decreasing of surface area of adsorbent. Still, much higher adsorption of lead ions was observed for Fe(III)-modified zeolite, for both particle sizes.

Investigation of the adsorption-desorption processes showed that the desorption isotherms of lead ions on both adsorbents deviates significantly from the corresponding adsorption isotherms, and adsorption-desorption hysteresis occur, meaning that adsorption-desorption processes of lead ions from both adsorbents were not reversible. Approximately more adsorbed lead ions were desorbed from the natural than from Fe(III)-modified zeolite confirming that lead ions are much stronger bounded on the surface of the Fe(III)-modified than on the natural zeolite.

Experiments of the removal of the heavy metal ions from waste water from the flotation of lead and zinc ore in mine Trepča in Leposavić, Serbia showed that the Fe(III)-modified zeolite is very efficient adsorbent for lead, iron and cadmium ions present in mine waste waters. This fact makes this material suitable for potential practical application.

Keywords: natural zeolite, Fe(III)-modified zeolite, crystal nano-composites, amorphous aggregates of iron, lead ions, adsorption.

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials

UDC: 544.344 (043.3)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	2
2.1. Olovo u životnoj sredini	2
2.1.1. Primeri ispitivanja kvaliteta voda i sadržaja toksičnih elemenata.....	5
2.2. Zeoliti.....	10
2.3. Prirodni zeoliti kao adsorbenti.....	15
2.4. Modifikacija prirodnog zeolita gvoždem.....	16
2.5. Aktuelnost tematike u svetu-pregled literature	17
3. PREDMET I CILJ RADA.....	22
4. EKSPERIMENTALNI DEO.....	23
4.1. Materijali	23
4.1.1. Prirodni zeolit.....	23
4.1.2. Postupak sinteze Fe(III)-modifikovanog zeolita	23
4.2. Metode	24
4.2.1. Određivanje hemijskog sastava.....	24
4.2.2. Određivanje kapaciteta katjonske izmene	24
4.2.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja	25
4.2.4. Kvantitativna (Rietveld/Rip) rendgenska analiza	25
4.2.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijsko-disperzivna rendgenska analiza..	26
4.2.6. Određivanje teksturalnih osobina.....	26
4.2.7. Termijska analiza	27
4.2.8. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom.....	27
4.2.9. Transmisiona elektronska mikroskopija	27
4.3. Eksprimeniti uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora.....	28
4.3.1. Uticaj početnog pH na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora.....	28
4.3.2. Uticaj veličine čestica adsorbenata i početne koncentracije Pb^{2+} jona na efikasnost uklanjanja.....	29
4.3.3. Uticaj reakcionog odnosa čvrsto/tečno na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora.	30
4.3.4. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora	31
4.3.5. Kinetika vezivanja jona olova iz vodenih rastvora	31
4.3.6. Ispitivanje adsorpciono-desorpcionih procesa	33
5. REZULTATI I DISKUSIJA	35

5.1. Karakterizacija prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita	35
5.1.1. Određivanje hemijskog sastava prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita	35
5.1.2. Određivanje kapaciteta katjonske izmene prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita ..	38
5.1.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita ..	39
5.1.4. Kvantitativna (Rietveld/Rip) rendgenska analiza prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita	43
5.1.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijsko-disperzivna rendgenska spektroskopska analiza prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita	46
5.1.6. Određivanje teksturalnih osobina prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita	52
5.1.7. Termijska analiza prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita	56
5.1.8. Infracrvena spektroskopska ispitivanja prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita ...	62
5.1.9. Transmisiona elektronska mikroskopska analiza Fe(III)-modifikovanog zeolita zasićenog jonima olova	65
5.2. Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora	68
5.2.1. Ispitivanje uticaja početnog pH na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora	69
5.2.2. Uticaj veličine čestica adsorbenata i početne koncentracije Pb^{2+} jona na efikasnost uklanjanja	78
5.2.3. Uticaj reakcionog odnosa čvrsto/tečno na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora ..	84
5.2.4. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora	89
5.2.5. Kinetika vezivanja jona olova iz vodenih rastvora	95
5.2.6. Ispitivanje adsorpciono-desorpcionih procesa	103
5.3. Ispitivanje sintetisanih adsorbenata za uklanjanje jona olova iz otpadne vode flotacijskog postrojenja za preradu rude olva i cinka u Leposaviću	108
6. ZAKLJUČAK	112
7. LITERATURA	115
8. OBJAVLJENI REZULTATI KOJI ČINE DEO DOKTORSKE DISERTACIJE	127
9. BIOGRAFIJA	129
10. PRILOZI	130

1. UVOD

Olovo je teški metal koji je zbog svojih osobina kao što su nerastvorljivost u vodi i mineralnim kiselinama, mala tvrdoća, velika rastegljivost i gustina, visoka temperatura topljenja, otpornost na koroziju, itd. našao široku primenu.

U prirodu može dospeti preko otpadnih voda iz rudnika proizvodnje ali i industrija u kojima se upotrebljava. Za razliku od organskih zagađivača, olovo nije biorazgradivo i ima tendenciju da se akumulira u živim organizmima uzrokujući različite poremećaje. Veoma je toksično i može da ošteti bubrege, jetru, reproduktivni sistem, da poremeti osnovne ćelijske funkcije kao i da ošteti moždane funkcije.

Poznato je da je toksičnost i biodostupnost olova znatno veća pri nižim pH, tj. pri pH vrednostima ispod 5,6, gde je dominantna vrsta Pb^{2+} . S obzirom da su i industrijske otpadne vode kontaminirane olovom uglavnom kisele, kao i da je pH pijaće vode oko 6 do 6,5 gde bi olovo još uvek moglo da postoji u Pb^{2+} obliku u značajnoj koncentraciji posebna pažnja se mora obratiti na uklanjanje upravo ove jonske vrste.

Prirodni zeoliti (klinoptilolit) i gvožđe oksidi su efikasni i visoko selektivni adsorbenti teških metala i u velikoj meri mogu uticati na pokretljivost i biodostupnost mnogih jona u životnoj sredini. Međutim, kako bi se povećala efikasnost i selektivnost gvožđe oksida i poboljšale adsorpcione osobine prirodnih zeolita prema neorganskim zagađivačima, gvožđe oksidi se često impregniraju na porozne zeolitske minerale većih dimenzija čestica. Postoje različite procedure sintetisanja ovakvih mešanih sistema dobijenih sa ciljem povećanja kapaciteta za vezivanje različitih neorganskih vrsta kao što su arsenati, arseniti ili bakar, cink i mangan. Međutim, uklanjanje jona olova iz kontaminiranih vodenih rastvora upotrebom kompozita gvožđe oksida i prirodnog zeolita (gvožđe(III) modifikovanog zeolita) još uvek nije dovoljno objašnjeno i ispitano.

Ovim radom su obuhvaćena istraživanja koja su imala za cilj da se ispituju adsorpciona svojstva i pokaže visoka efikasnost kompozita prirodnog zeolita i getita (Fe(III)—modifikovanog zeolita), kao i definisanje parametara neophodnih za najbolje uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora. Kako bi se objasnile razlike u adsorpcionim kapacitetima između prirodnog i Fe(III)—modifikovanog zeolita i što bolje objasnio mehanizam vezivanja jona olova u radu je urađena i detaljna karakterizacija adsorbenata pre i nakon vezivanja jona olova.

2. TEORIJSKI DEO

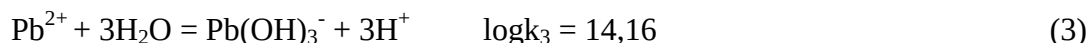
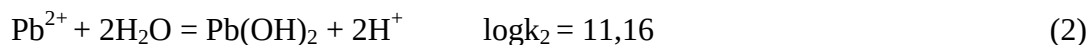
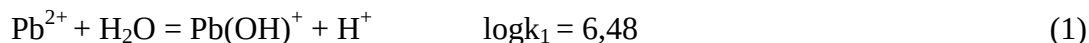
2.1. Olovo u životnoj sredini

Olovo je teški metal koji poznat je još od davnina (1000 g.p.n.e.). Zbog svojih osobina (nerastvorljivost u vodi i mineralnim kiselinama, mala tvrdoća, velika rastegljivost, gustina i temperatura topljenja, otpornost na koroziju, zaustavljanje rendgenskog zračenja i sl.) olovo se upotrebljava u različitim industrijama kao što su industrija đubriva, kože, papira, boja, proizvodnja baterija i akumulatora, pesticida, namenska industrija i tako dalje [1].

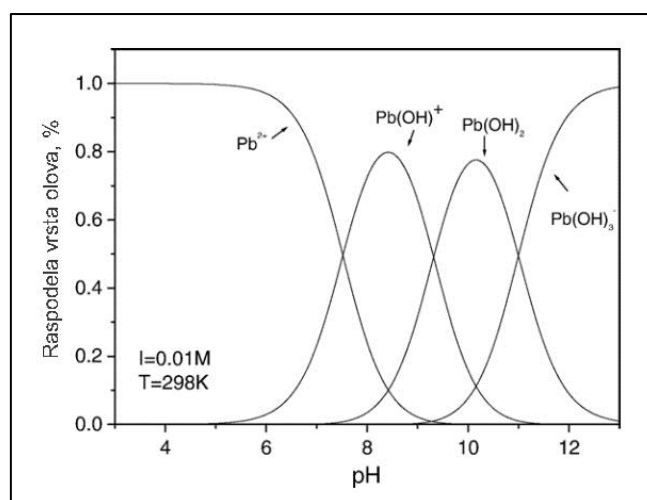
U prirodi se olovo najčešće javlja u vidu sulfida (PbS), kao ruda galenit i u Srbiji postoji više rudnika iz kojih se eksploatiše i to: rudnik olova i cinka Grot u Vranju (sadržaj olova u rudi veći od 5 %); rudnik olova i cinka Trepča u Kosovskoj Mitrovici (preostala količina neeksploatisanog olova oko 999 000 t) sa iskopinama koje danas rade u Belom brdu i Crncu (sadržaj olova u rudi veći od 5%); rudnik olova, cinka i zlata Lece u Medveđi (sadržaj olova u rudi veći od 5 %); rudnik olova i cinka Suva ruda u Raški; rudnik olova i cinka Bobija i Veliki Majdan (sadržaj olova u rudi veći od 5 %) u Ljuboviji, rudnik olova i antimona sa topionicom olova Zajača i rudnik olova i cinka Rudnik na Rudniku.

Olovo, takođe, može dospeti u prirodu i preko otpadnih voda iz rudnika i flotacija proizvodnje ali i industrija u kojima se upotrebljava, što je naročito izraženo u zemljama u razvoju. Za razliku od organskih zagađivača, olovo nije biorazgradivo i ima tendenciju da se akumulira u živim organizmima uzrokujući različite poremećaje [1]. Po svojoj toksičnosti, zajedno sa kadmijumom i živom, olovo pripada „velikoj trojci“ sa najvećim potencijalnim štetnim uticajem na okolinu i zdravlje [2, 3]. Pokazano je da je akutno toksično kada mu je koncentracija u pijaćoj vodi veća od $15 \mu g/dm^3$ [4]. Poznato je da može da ošteti bubrege, jetru, reproduktivni sistem, da poremeti osnovne ćelijske funkcije kao i da ošteti moždane funkcije. Toksični simptomi su anemija, glavobolja, vrtoglavica, razdražljivost, slabost mišića, halucinacija i slično [5].

Pokretljivost, biodostupnost i toksičnost olova u vodenoj sredini u velikoj meri zavisi od pH. Tako, olovo u vodi može učestvovati u različitim hidrolitičkim reakcijama [6]:



gde su k_{1-3} konstante ravnoteže datih reakcija. Kao što je na slici 1 pokazano, u zavisnosti od pH olovo može biti u različitim oblicima. Tako, pri $\text{pH} < 6,0$ olovo je dominantno u obliku Pb^{2+} , pri $6,0 < \text{pH} < 8,5$ u obliku $\text{Pb}(\text{OH})^+$, pri $8,5 < \text{pH} < 11,5$ u obliku $\text{Pb}(\text{OH})_2$ i pri $\text{pH} > 11,5$ dominantna vrsta olova je $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$.



Slika 1. Raspodela vrsta olova kao funkcija početnog pH rastvora [7].

Stouthart i sar. [8] su proučavali biodostupnost i toksičnost olova pri koncentraciji od 25 do 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ u zavisnosti od pH sredine na razvoj embriona ribe šaran (*Cyprinus carpio*). Rezultati ispitivanja su pokazali da je toksičnost i biodostupnost znatno veća pri nižim pH, tj. pri pH vrednostima ispod 5,6, gde je dominantna vrsta Pb^{2+} . S obzirom da su i otpadne vode iz raznih industrija kontaminirane olovom uglavnom kisele, kao i da je pH pijaće vode oko 6 do 6,5 gde bi olovo još uvek moglo da postoji u Pb^{2+} obliku u značajnoj koncentraciji (slika 1) posebna pažnja se mora obratiti na uklanjanje upravo ove jonske vrste olova.

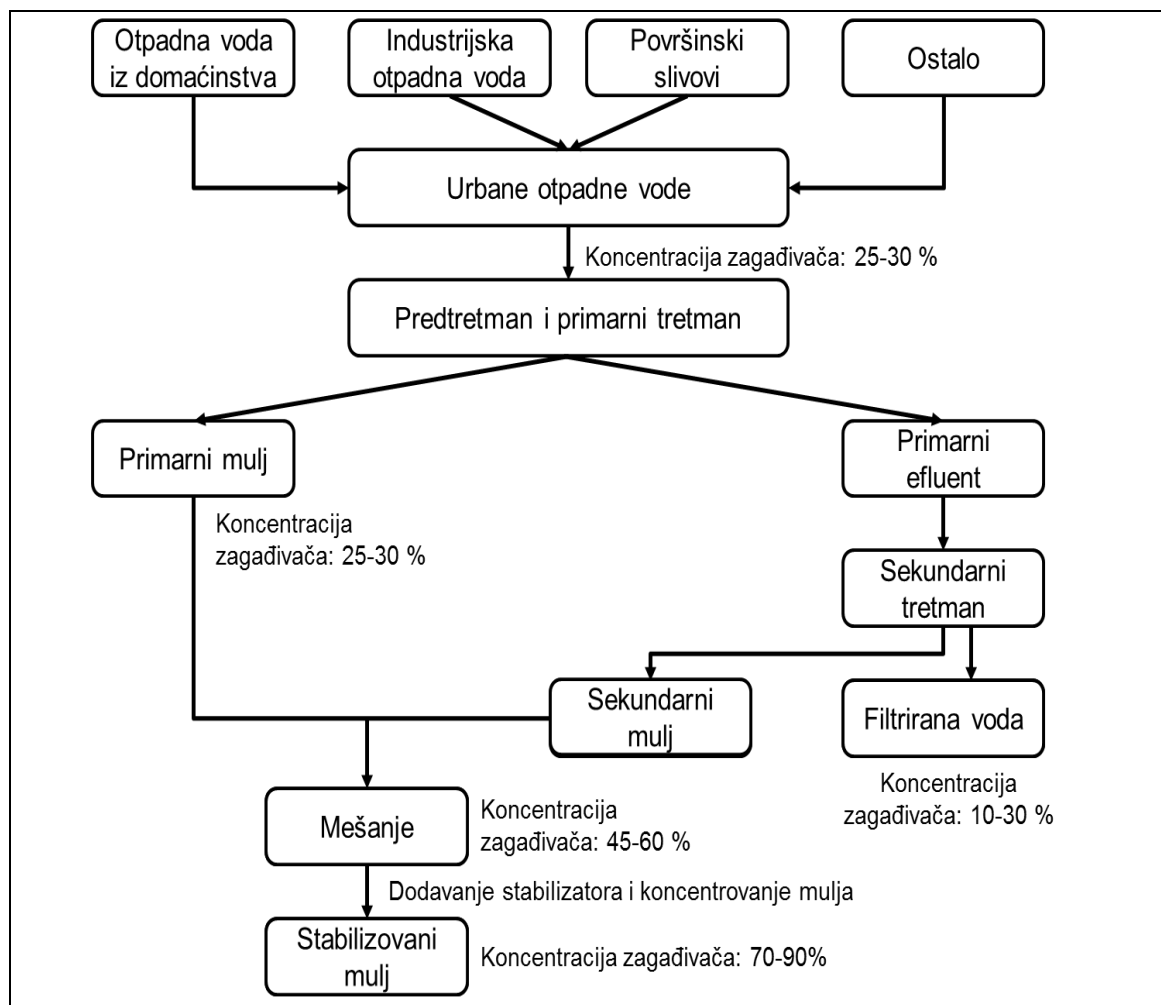
Prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije [9] granična vrednost za olovo je 0,01 mg/dm^3 . Prema “Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje” Republike Srbije [10] granične vrednosti koncentracije olova u otpadnim vodama pre nego što se one pomešaju sa drugim otpadnim vodama i ispuste u javnu kanalizaciju su od 0,05 do 0,1

mg/dm³ kod otpadnih voda iz termoenergetskih postrojenja (koja sadrže najviše različitih toksičnih vrsta: fosfor, mineralna ulja, cijanide, organohalogenide, cink, hrom, kadmijum, bakar, olovo, nikal, sulfate, fluoride, živu, sulfide, hloride, amonijak), do 0,5 mg/dm³ kod otpadnih voda dobijenih iz postrojenja za proizvodnju i finalnu obradu metala i obojenih metala, stakla i sintetičkih mineralnih vlakana, organskih hemijskih proizvoda, premaznih materijala i glazura, tekstila, polu-provodnika, postrojenja za biološki tretman otpada, itd. Jedino je kod otpadnih voda koje sadrže najmanje različitih toksičnih materija (olovo, fosfor, azot i cink), koje nastaju iz pogona postrojenja za proizvodnju kaučuka, lateksa i gume maksimalno dozvoljena koncentracija olova 2 mg/dm³. Prema istoj uredbi maksimalna koncentracija olova u koncentratima (otpadima) nakon prečišćavanja komunalnih otpadnih voda je 120 mg/kg ukoliko se takav mulj koristi u poljoprivredi (mora se voditi računa da pH zemljišta bude u intervalu od 6 do 7 i ukoliko je pH niži od 6 moraju se uzeti niže vrednosti zbog veće pokretljivosti metala) i 1200 mg/kg ukoliko se takav mulj koristi u druge svrhe (pokrivanje deponija, za zelene površine, popravljjanje pejzaža i sl. uz uslov da pH zemljišta bude u intervalu od 6 do 7).

Uopštena procedura prečišćavanja urbanih otpadnih voda (koje obuhvataju otpadne vode iz domaćinstva, industrije, otpadne vode sa površina gradskih ulica i ostalo) prikazana je na slici 2 [11].

Kao što se može videti, prečišćavanje ovih voda se odvija u dva koraka (primarno i sekundarno) koja imaju za rezultat dobijanje profiltrirane vode koja se ponovo može upotrebiti. Međutim, efikasnost dosadašnjih tehnika prečišćavanja je od 70 do 90 %, tako da krajnja, profiltrirana voda ipak sadrži izvesnu količinu toksičnih metala. S obzirom na veliku toksičnost pre svega olova ali i drugih teških metala (Zn, Cu, Hg, Ni, Cd, Cr) koji se u najvećoj meri nalaze u ovim vodama u odnosu na druge zagađivače, veoma je važno razviti metodu (metode) ali i materijal(e) kojima se ovi teški metali mogu uspešno u još većoj meri ukloniti. Tehnike koje se generalno mogu koristiti za uklanjanje teških metala iz vode uključuju precipitaciju, koagulaciju–flokulaciju, elektrohemijski tretman, helaciju, biosorpciju, adsorpciju, jonsku izmenu, membransku filtraciju ili ekstrakciju [12-14]. Zbog jednostavnosti i efikasnosti, sve je više ispitivanja upotrebe adsorpcije i jonske izmene za uklanjanje teških metala iz vodene sredine, posebno kada se u tu svrhu koriste jeftini adsorbenti kao što su

adsorbenti dobijeni iz biomase [15] ali i prirodni materijali na bazi glina i zeolita [16-20].



Slika 2. Shema prečišćavanja urbanih otpadnih voda. Termin koncentracija zagađivača poredavlja koncentraciju teških metala koji su u najvećoj meri zastupljeni u ovim vodama i to su: Pb, Zn, Cu, Hg, Ni, Cd, Cr [11].

2.1.1. Primeri ispitivanja kvaliteta voda i sadržaja toksičnih elemenata

Stalna kontrola kvaliteta površinskih i podzemnih voda neophodna je radi procene kvaliteta vodotokova, praćenja trenda zagađenja i očuvanja kvalitetnih vodnih resursa. Danas podzemne vode obezbeđuju 75 % dok površinske vode 25 % ukupnih potreba za vodom u domaćinstvima i industriji u Republici Srbiji. Kvalitet površinskih i podzemnih voda je veoma neujednačen i varira od visokog kvaliteta do onih koje je neophodno preraditi do nivoa kvaliteta vode za piće [21].

Atanasijević i sar. [22] su ispitivali kvalitet vode u svim pogonima za pripremu vode za piće u Beogradu pri čemu su koncentracije analiziranih elemenata određivali masenom spektrometrijom sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). Pri tome su radili uzorkovanje pre i nakon tretmana i prečišćavanja vode i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Koncentracije određivanih elemenata u uzorcima vode iz pogona za proizvodnju pijaće vode Beogradski vodovod i kanalizacija u $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Lokacija	B	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cd	Ba	Pb
Bele vode, Sirova površinska voda	17,06	67,21	0,55	19,60	0,33	1,99	5,92	0,08	10,4	1,27
Bele vode, Sirova podzemna voda	56,20	<0,50	< 0,21	273,9	0,44	2,21	1,22	0,04	144	0,33
Bele vode, Prečišćena voda	37,89	43,20	0,23	3,68	0,30	3,64	3,35	0,13	66,35	0,59
Makiš, Sirova površinska voda	16,13	55,18	0,45	18,78	0,28	1,82	14,79	0,04	7,4	0,87
Makiš, Pijaća voda	15,95	312,3	0,29	4,14	0,17	1,35	3,64	< 0,01	2,6	0,19
Jezero, Pijaća voda	17,79	38,35	0,31	0,37	0,19	1,88	6,30	0,31	16,80	0,60
Bežanija, Sirova podzemna voda	17,57	46,3	0,35	0,48	0,21	1,72	1,41	0,11	17,40	0,17
Bežanija, Pijaća voda	51,14	<0,50	0,49	312,8	0,38	1,85	0,85	0,06	105,6	0,28
Banovo brdo, Sirova podzemna voda	58,79	0,28	0,35	0,89	0,24	1,44	4,44	0,08	100,6	0,43
Topčider, Crpna stanica	41,73	< 0,5	< 0,21	292,5	0,24	1,29	0,42	0,21	93,4	0,19
Vinča, Sirova površinska voda	39,66	15,39	0,16	1,26	0,21	1,42	2,61	0,11	80,99	0,40
Vinča, Posle bistrenja	17,49	50,09	0,42	31,15	0,28	1,77	5,08	< 0,01	16,6	1,01
Vinča, Pijaća voda	19,20	112,2	< 0,21	7,53	<0,10	1,80	18,59	0,10	10,2	2,20
Regulativa										
MDK*	300	200	50	50	-	20	3000	3	700	10
WHO*	500	100 ^a 100 ^b	50	400	-	70	-	3	700	10

*MDK-maksimalno dozvoljena količina prema domaćim propisima; WHO, maksimalno dozvoljena količina prema Svetskoj Zdravstvenoj Organizaciji;

^a Za veća postrojenja za preradu vode za piće; ^b Za manja postrojenja za preradu vode za piće

Uočeno je da se sadržaj katjona bora, aluminijuma i mangana značajno razlikuje u rečnim i podzemnim vodama. Koncentracije kobalta, nikla, bakra, kadmijuma, olova i hroma u većini uzoraka sa pogona za preradu vode su bile niske i sa malim stepenom varijacije. Koncentracije arsena su bile ispod $1\text{--}1,5\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ dok su koncentracije Ba u intervalu od $2,6\text{ do }144\text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Važno je istaći da su sve koncentracije i pre i nakon prečišćavanja bile ispod zakonom dozvoljenih granica što ukazuje da je kvalitet i površinskih i podzemnih voda koje se koriste za dobijanje pijaće vode u Beogradu, kao i same pijaće vode sa aspekta ispitivanih elemenata veoma dobar.

Postupak prerade površinske sirove vode u pogonima u Beogradu obuhvata sledeće faze: predhlorisanje (predoksidaciju), koagulaciju sa flokulacijom, taloženje i filtraciju na peščanim filterima i jedino se u pogonima Makiš i Jezero vrši i filtracija i aktivnim ugljem. Kada su u pitanju sirove podzemne vode postupak prerade u svim pogonima obuhvata: aeraciju, taloženje i filtraciju.

Iako su ispitivanja pokazala da je prerađena voda zadovoljavajućeg kvaliteta, može se primetiti da je sadržaj olova u sirovim podzemnim vodama niži od sadržaja u sirovim površinskim vodama, kao i da se koncentracija olova tokom procesa prerade ne smanjuje značajnije, ni uz upotrebu filtera od aktivnog uglja (u pogonu Jezero polazna koncentracija olova je bila $0,87\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ a krajnja $0,60\text{ }\mu\text{g/dm}^3$), pa čak je u nekim pogonima, (npr. pogonu Vinča) koncentracija olova ($2,20\text{ }\mu\text{g/dm}^3$) u pijaćoj vodi pet puta veća nego u polaznoj sirovoj vodi ($0,40\text{ }\mu\text{g/dm}^3$). Shodno tome, može se postaviti pitanje, da li je postojeći postupak prečišćavanja vode koji se primenjuje u navedenim pogonima dovoljno efikasan u uklanjanju olova i da li bi bio primenljiv da kvalitet sirove vode nije dovoljno dobar?

U prilog tome idu i rezultati prikazani u tabeli 2 u kojoj su navedene koncentracije nekih teških metala u vodi za piće u raznim zemljama sveta. Može se videti da je koncentracija olova u pijaćoj vodi u prikazanim državama znatno viša od koncentracije u pijaćoj vodi koja se dobija u Beogradu. Npr., u Indiji je maksimalna koncentracija olova u pijaćoj vodi oko 4600 puta veća nego u Beogradu. To je objašnjeno lošijim kvalitetom sirove vode, uglavnom uslovljenog geološkom strukturom zemljišta u datim područjima.

Olovo u vodi za piće može dospeti i na druge načine. Naime, prema prethodno pomenutoj studiji Evropske Komisije iz 2001. godine, u svetu se do 2001. godine, a

naročito u periodu pre i nekoliko decenija posle II svetskog rata trošilo oko 10 000 t olova godišnje na izgradnju cevovoda i vodovodnih instalacija iz kojih olovo može migrirati u vodu. Od toga 8 000 tona se trošilo na izgradnju cevi u zgradama koje su postavljene u unutrašnjih zidovima i teško se menjaju i oko 2000 t godišnje na izgradnju spoljašnjih cevi koje su uglavnom, u modernijim i bogatijim zemljama, zamenjene plastičnim koje ne sadrže olovo. Danas postoji veliki broj komercijalnih proizvoda na bazi aktivnog uglja koji se koriste kao filteri pijaće vode, i namenjeni za prečišćavanje od različitih zagađivača, koji se ili montiraju na samoj slavini ili se upotrebljavaju kao dodatak bokalima u kojima se obavlja filtracija vode pre njenog konzumiranja. Međutim, ovakvi proizvodi su prilično skupi a uz to u Srbiji ne postoji njihova organizovana reciklaža nakon upotrebe.

Tabela 2. Koncentracija odabranih teških metala u pijaćoj vodi u raznim zemljama sveta.

Lokacija (država, grad)	Koncentracija, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$						
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn	Pb
Italija (Toskana) [23]	10,2	NR*	19,4	35,5	58	56,1	20,4
Turska (Yozgat) [24]	NR	NR	0,17-1,19	0,15-2,56	<GD* *	NR	0,2-1,0
Egipat (Kairo) [25]	7,5	36,7	45	795,7	30,4	66,9	20,4
Indija (nekoliko oblasti) [26]	1,2-39,6	NR	2,5-104,2	NR	NR	3,1-1044	6,7-875

*NR-nije rađeno; **GD-granica detekcije

Kada su u pitnju indrustrijske otpadne vode, rezultati ispitivanja njihovog sadržaja u Srbiji se veoma teško mogu pronaći, pri tome prikazani rezultati uglavnom pokazuju da je koncentracija olova i ostalih teških metala veoma mala, tj. u granicama zakonom dozvoljenih vrednosti. Knežević i Vučinić [27] su proučavali uticaj jalovišta van upotrebe na prirodnu sredinu na primeru flotacijskog jalovišta rudnika olova i cinka Šuplja stijena u Crnoj Gori. Ispitivanja su radili tako što su uzimali uзорke vode na samom jalovištu, na kolektoru jalovišta i u reci Čehotini pre i posle uliva prelivne vode iz jalovišta. Dobijeni rezultati su pokazali da su koncentracije olova veoma niske i da sa tog aspekta jalovište nema uticaja na životnu sredinu. Međutim, treba uzimati u obzir to da rudnik ne radi od 1991. godine, a da su ispitivanja rađena 2007. godine tako da je

olovo verovatno do dana ispitivanja potpuno istaložilo i nekim drugim putem npr. preko jalovišne strukture već migriralo u okolnu zemlju i podzemne vode. Dalmacija [28] je u svom predavanju posvećenom izvorima zagađivanja voda naveo primer fizičko-hemijske analize vode reke Ibar nizvodno od sela Rudare, dakle nakon izlivanja otpadnih voda rudnika olova i cinka Trepča u Zvečanu (zvaničan izveštaj RMHK Trepča iz 2006. godine). Deo rezultata je prikazan u tabeli 3.

Tabela 3. Fizičko-hemijski parametri vode Ibra, nizvodno od sela Rudare, mg/dm³ (RMHK Trepča, 2006. godine).

Ispitivani parametri	Vrednost prve serije kompozitnih uzoraka	Vrednost druge serije kompozitnih uzoraka
Olovo	0,98	0,027
Cink	0,75	0,72
Bakar	0,35	0,58
Kadmijum	0,00	0,62
Kobalt	0,10	0,10
Nikal	0,10	0,10
Gvožđe	1,30	0,90
Srebro	0,00	0,00

Kao što se može videti, koncentracija olova u reci je maksimalno bila deset puta veća od dozvoljene. U izveštajima Organizacije za Evropsku Bezbednost i Saradnju (OSCE) [29], Svetske Zdravstvene Organizacije (WHO), Američkog centra za prevenciju i kontrolu bolesti [30] i Međunarodne organizacije za zaštitu ljudskih prava (HRW) [31], napravljenog na osnovu ispitivanja nemačke kompanije Monteki iz 2008. godine koja je radila određivanje sadržaja otpadnih voda iz ovog istog rudnika navodi se da je čitava oblast Kosovske Mitrovice zbog visokog sadržaja olova u vodi najopasnije mesto za život u pokrajini. Analize su pokazale da je koncentracija olova u otpadnim vodama na pojedinim mestima do 200 puta prevazilazila zakonom dozvoljenu koncentraciju, pa čak je kod dece u romskim kampovima u bilizini ovih tokova koncentracija olova u krvi bila i do 100 puta, a kod odraslih do 50 puta veća od maksimalno dozvoljene koncentracije.

Na osnovu prikazanih primera rezultata ispitivanja kvaliteta voda može se zaključiti da s obzirom da se olovo upotrebom dosadašnjih tehnika i materijala za

prečišćavanje vode za piće ne uklanja potpuno, kao i da se zbog sve većeg zagađivanja površinskih i podzemnih voda može očekivati da će kvalitet sirove vode biti sve lošiji, kao i da se incidenti kao onaj u Trepči mogu javiti i u okruženju nekog drugog rudnika ili fabrike veoma je važno raditi na usavršavanju postojećih ali i dobijanju i upotrebi novih tehnika i materijala koji će omogućiti bolji kvalitet otpadnih voda, a samim tim i bolji kvalitet prirodnih površinskih i podzemnih voda te posredno i pijaćih voda. U tu svrhu ispitivanja upotrebe tehnika kao što su adsorpcija ili jonska izmena u kombinaciji sa prirodnim materijalima na bazi glina i zeolita zasigurno zaslužuje posebnu pažnju.

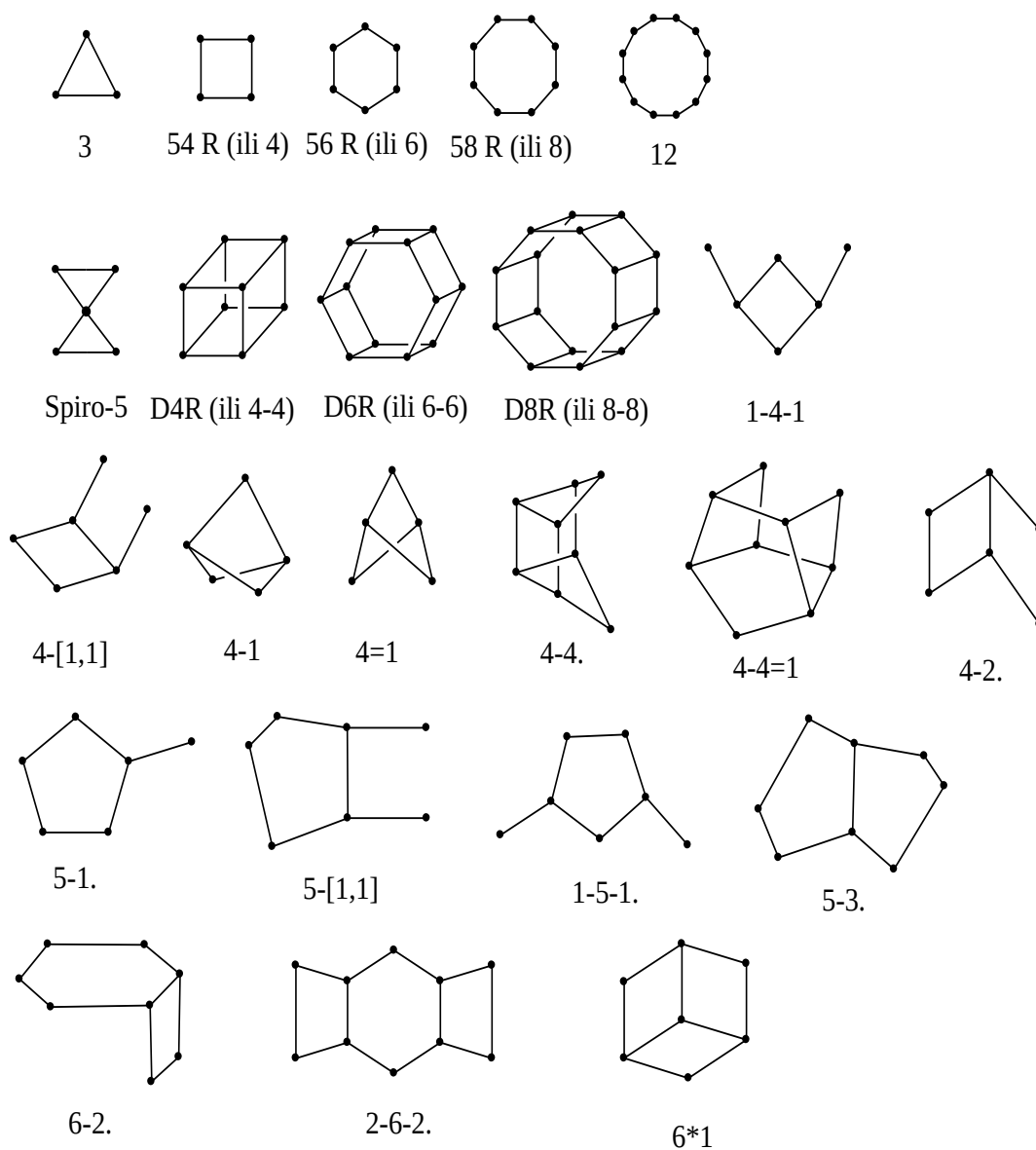
2.2. Zeoliti

Zeoliti su hidratizirani mikroporozni, alumosilikatni minerali koji pripadaju porodici tektosilikata. Mogu biti prirodni i sintetički. Prvi prirodni zeolit otkrio je Kronstedt (Axel Fredrik Cronstedt) 1756. god. Ime zeolit potiče od grčkih reči zeo (ključati) i lithos (stena). Danas je poznato oko 50 prirodnih i oko 200 sintetičkih zeolita od kojih su najrasprostranjeniji klinoptilolit, modenit, kabaksit, erionit i filipsit [32].

Zeoliti imaju sposobnost da gube ili primaju vodu i da izmenjuju neke od svojih konstitucionih katjona bez većih promena strukture [33]. Njihova trodimenzionalna kristalna struktura izgrađena je od TO_4 ($[SiO_4]^{4-}$ i $[AlO_4]^{5-}$) tetraedara povezanih zajedničkim kiseonikovim atomom [34]. Međusobnim povezivanjem tetraedara formiraju se takozvane sekundarne izgrađivačke jedinice koje mogu biti u obliku jednostrukih ili dvostrukih prstenova sa četiri, pet, šest, osam ili deset primarnih izgrađivačkih jedinica. Do sada je poznato 23 različita tipa sekundarnih izgrađivačkih jedinica (slika 3), prema kojima se zeoliti mogu klasifikovati u 23 grupa [35], a pored toga mogu se klasifikovati i prema gustini mreže, koordinacijskom nizu ili dimenzijama kanala.

Povezivanje tetraedara u jednom, dva ili tri pravca čini strukturu zeolita bogatu šupljinama i kanalima u kojima mogu biti smešteni veliki katjoni i molekuli vode, koji imaju značajan stepen pokretljivosti što dopušta katjonsku izmenljivost i reverzibilnu dehidrataciju. Usled izostrukturne zamene četvorovalentnog silicijuma trovalentnim aluminijumom površina zeolita je negativno naelektrisana, pri čemu je višak negativnog naelektrisanja kompenzovan pozitivnim jednovalentnim i/ili dvovalentnim katjonima

(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , a ređe i Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}) koji mogu biti supstituisani drugim katjonima.



Slika 3. Tipovi sekundarnih izgrađivačkih jedinica zeolita [35].

Opšta hemijska formula zeolita je:



gde M^+ i M^{2+} predstavljaju jednovalentne i dvovalentne izmenljive katjone. Katjoni u drugoj zagradi se nazivaju strukturnim i oni zajedno sa kiseonikom učestvuju u izgradnji krsitalne rešetke zeolita. Dakle, struktura zeolita sastavljena je od

alumosilikatne rešetke, izmenljivih katjona i zeolitske vode. Odnos (Si+Al):O kod zeolita iznosi 1:2, a suma pozitivnih naelektrisanja izmenljivih katjona jednaka je broju tetraedarskih Al atoma. Broj molekula vode je različit od zeolita do zeolita i zagrevanjem do 350 °C najveći deo molekula vode napušta zeolitsku rešetku.

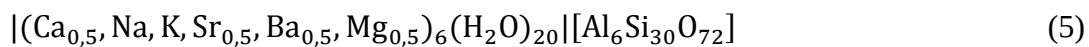
Zbir ekvivalentnih pozitivnih naelektrisanja izmenljivih katjona jednak je broju negativnih naelektrisanja mreže i izražava se kapacitetom katjonske izmene (KKI) [36]. KKI je funkcija stepena supstitucije silicijuma aluminijumom u mreži tetraedara. Ukoliko je stepen supstitucije veći, više alkalnih i zemnoalkalnih katjona je potrebno da kompenzuje negativno naelektrisanje alumosilikatne mreže. Pored stepena supstitucije, KKI zavisi i od dimenzija kanala, oblika i veličine jona, gustine naelektrisanja kao i od valentnosti jona. Kapacitet katjonske izmene većine prirodnih zeolita se kreće od 200 do 300 mmolM⁺/100 g. Zeolite karakteriše i spoljašnji kapacitet katjonske izmene (SKKI) koji predstavlja sumu izmenljivih katjona na spoljašnjim površinama zeolita i obično iznosi oko 10 % ukupnog kapaciteta katjonske izmene [37].

Zavisno do dimenzija kanala, zeoliti poseduju osobinu da propuštaju molekule ili jone dimenzija manjih od dimenzija kanala, dok molekule većih dimenzija zadržavaju, zbog čega se često nazivaju i molekulskim sitima.

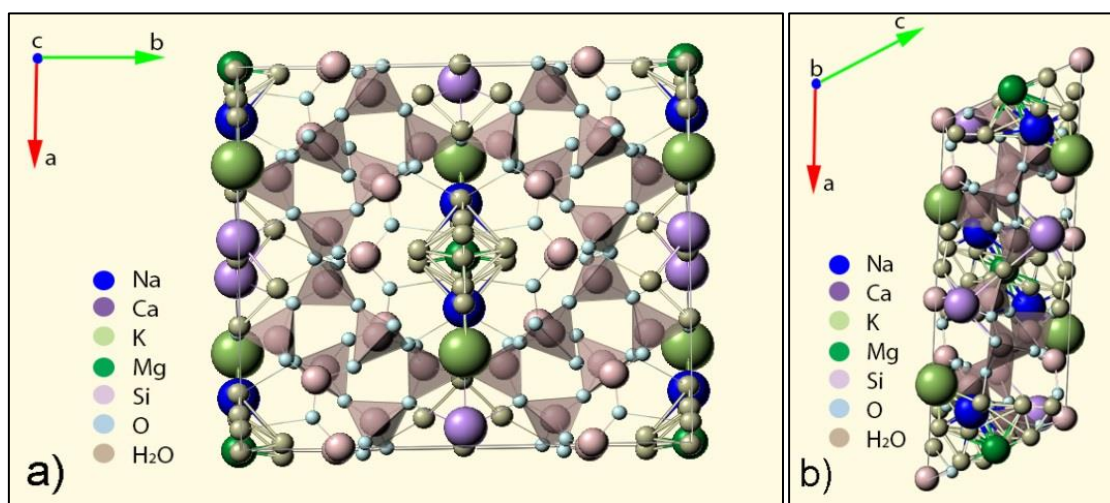
Hemijski sastav zeolitskih minerala je značajno različit, ne samo od vrste do vrste nego često i od ležišta do ležišta za jedan isti mineral. Primena prirodnih zeolita zavisi od njihovih osnovnih fizičko-hemijskih osobina i mogućnosti ekonomske eksploatacije. Ove osobine su direktno zavisne od njihovog hemijskog sastava i kristalne strukture, odnosno topografije zeolitskog minerala prisutnog u zeolitskom tufu kao zeolitske sirovine.

Između svih poznatih zeolitskih minerala, najširu primenu ima mineral klinoptilolit, koji je jedan od narasprostranjenijih minerala u prirodi. Klinoptilolit pripada grupi zeolita hejlanditskog tipa (HEU-tip). Klinoptilolit je izostrukturan sa hejlanditom, tako da se razlikovanje ova dva minerala ne može utvrditi koristeći samo rendgensku (XRPD) analizu. Ova dva minerala se razlikuju po Si/Al odnosu i termijskoj stabilnosti. Hejlandit karakteriše Si/Al odnos između 3 i 3,5 dok je kod klinoptilolita taj odnos između 4 i 5. Klinoptilolit je termijski stabilan do blizu 700 °C dok na temperaturi od 350 °C dolazi do narušavanja kristalne strukture hejlandita [37]. U zavisnosti od toga koji je katjon najzastupljeniji može biti Na-, K- ili Ca-klinoptilolit.

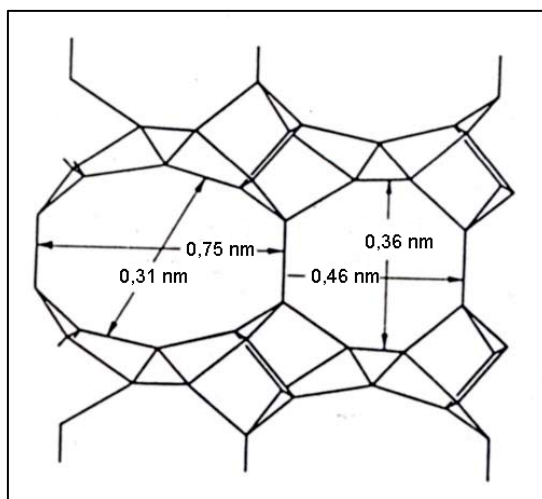
Hemijska formula Ca-klinoptilolita prikazana je u jednačini 5, dok je strukturni prikaz Ca-klinoptilolita dat na slici 4.



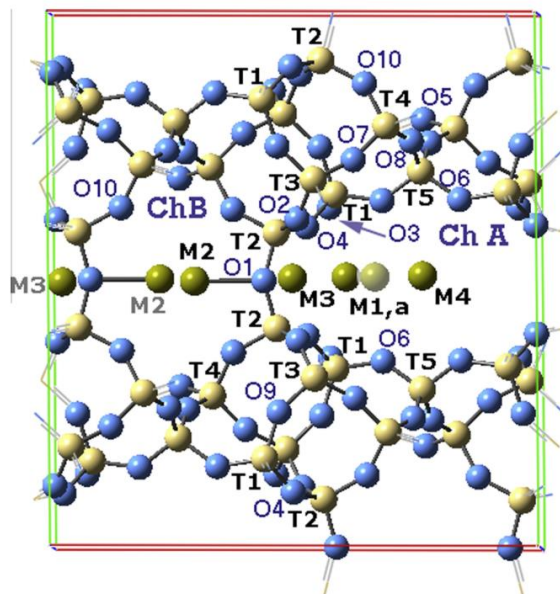
Klinoptilolit karakterišu dva tipa kanala paralelnih sa a i c kristalografskim osama. Okna ovih kanala su sastavljena od osmočlanih (dimenzije okna 0,36x0,46 nm) i desetočlanih prstenova (0,31x0,75 nm) [34] kao što je prikazano na slici 5.



Slika 4. Trodimenzionalni prikaz strukture Ca-klinoptilolita duž a) $a - b$ kristalografske ose i b) duž $a - c$ kristalografske ose [38].



Slika 5. Shematski prikaz kanala klinoptilolita sa njihovim dimenzijama [34].



Slika 6. Jedinična ćelija klinoptilolita sa označenim tetraedarskim položajima (T) i položajima izmenljivih katjona (M). Kiseonik (plava boja), Si (žuta boja), izmenljivi katjoni (zeleni boja) [39].

Koyama i Takéuchi [40] su predložili strukturni model klinoptilolita, takozvani KT model. Prema ovom modelu, kao što se može videti na slici 6 postoji pet tetraedarskih položaja (T) od kojih četiri položaja zauzimaju SiO_4 jedinice (T1, T3, T4 i T5) a u položaju T2 su prisutne AlO_4 jedinice. Kod klinoptilolita dužina Si–O veze je bliska vrednostima od 1,602 Å, dok supstitucija Si^{4+} sa Al^{3+} dovodi do porasta Al–O veze tako da u proseku dužina Al–O veze iznosi 1,713 Å dok istovremeno dolazi do skraćivanja Si–O veze. Dužina Al–O–Si veze kod klinoptilolita iznosi 1,564 Å [34].

Prema ovom modelu položaji katjona su označeni sa M1, M2, M3 i M4. Katjonski položaji M1 i M4 se nalaze u kanalu *a* (CH A, slika 6), katjonski položaj M2 u kanalu *b* (CH B, slika 6), a katjonski položaj M3 se nalazi u kanalu *c* u centru osmočlanog prstena. U položajima M1 i M2 najviše se vezuju joni Ca^{2+} i Na^+ , pri čemu se joni Ca^{2+} više vezuju u položaju M2 od jona Na^+ . Joni K^+ zauzimaju položaj M3. Joni Mg^{2+} i Al^{3+} mogu zauzeti položaj M4. Istovremena zauzetost položaja M1 i M4 je prostorno nemoguća, a od svih položaja popunjenost M4 je najmanja [34].

Prirodni zeoliti su veoma rasprostranjeni i ima ih širom sveta. Međutim, jedino se klinoptilolit, mordenit, filipsit, šabazid, eronit, ferierit i analcim nalaze u dovoljnoj količini i dovoljnog su stepena čistoće da je njihova eksploatacija isplativa [41]. Velika nalazišta zeolita postoje u Severnoj i Centralnoj Americi, Evropi (Grčka, Turska,

Bugarska, Češka, Italija), Rusiji, Japanu, Koreji i Novom Zelandu. U Srbiji, zeolitska nalazišta postoje u Timočkoj eruptivnoj oblasti, u okolini Stalaća, Vranja (zalihe preko pola miliona tona zeolita, stepen čistoće je preko 90 %), Jošaničke banje, Gnjilana i Brusa.

2.3. Prirodni zeoliti kao adsorbenti

Zbog jedinstvenih osobina, prirodni zeoliti imaju veoma raznovrsnu primenu. Danas se koriste kao katalizatori u mnogim reakcijama, kao molekulska sita i katjonski izmenjivači [42], zatim, u poljoprivredi i veterini (npr. za uklanjanje mikotoksina [43]) i farmaciji (npr. kao nosači lekova [44]). Danas se često mogu naći komercijalni proizvodi zeolita (uglavnom nepotpuno ispitanih) za ljudsku upotrebu namenjenih za terapijske svrhe ili detoksikaciju organizma (Homozel, Zeonet, Zeolit,...) ali i za uklanjanje neprijatnih mirisa ili vlage (Zerodour, Zeolit Air). Osobine zeolita koje su posebno važne za njihovu komercijalnu upotrebu su: visok stepen hidratacije i veoma laka dehidratacija, mala gustina i velika zapremina šupljina kod dehidratisanog zeolita, veoma stabilna kristalna struktura, visoki kapacitet katjonske izmene, uniformni kanali molekulskih dimenzija kod dehidratisanih kristala, sposobnost da vezuju gasove i pare kao i sposobnost da pokazuju katalitičke osobine kada se izmene sa H^+ jonima [45].

Veoma je važna upotreba zeolita u uklanjanju raznih zagađivača (kao što su teški metali) iz prirode, pre svega zbog njihove široke rasprostranjenosti, niske cene, jedinstvenih osobina i što je najvažnije dobrih kapaciteta vezivanja ovih zagađivača, zbog čega je posebna pažnja u ovoj tezi posvećena upravo ovoj upotrebi.

Kako bi se povećao adsorpcioni kapacitet prirodnih zeolita za uklanjanje teških metala njihove površine se često modifikuju oksidima određenih metala. Pošto gvožđe-, mangan- i aluminijum-oksidi veoma dobro vezuju jone teških metala, postoji više radova u kojima je proučavano uklanjanje teških metala iz kontaminiranih voda upotrebom zeolita prekrivenog ovim oksidima [46, 47]. Dobijeni rezultati su pokazali da ovakva modifikacija prirodnog zeolita pozitivno utiče na adsorpciju teških metala. Međutim, uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom gvožđe modifikovanih zeolita još uvek nije dovoljno objašnjeno i ispitano.

2.4. Modifikacija prirodnog zeolita gvoždem

Pored prirodnih zeolita, gvožđe oksidi su takođe efikasni i visoko selektivni adsorbenti teških metala i imaju važnu ulogu u ponašanju mnogih jona u životnoj sredini. Njihove izgrađivačke čestice su uglavnom nanometarskih dimenzija kao posledica čega imaju visoku aktivnost i veliku specifičnu površinu [48]. Njihove adsorpcione osobine u značajnoj meri zavise od morfoloških osobina površine, veličine i oblika izgrađivačkih čestica, specifične površine, kristalne strukture, pH i tačke nultog naelektrisanja. Postoje različite tehnike sintetisanja ovih oksida od kojih su koprecipitacija [49], termalna dekompozicija i/ili redukcija i hidrotermalna sinteza [48] najčešće korišćene. Gvožđe oksidi koji se najčešće koriste za ispitivanje uklanjanja teških metala su getit (α -FeOOH), hematit (α -Fe₂O₃) (za uklanjanje Cu(II)) [50], amorfni hidratizirani gvožđe oksid (za uklanjanje Cu(II) i Pb(II)) [51], magemit (γ -Fe₂O₃) [52] i magnetit (Fe₃O₄) (za uklanjanje Cr(VI), Cu(II) i Ni(II)) [53-55] ili gvožđe/gvožđe oksid (Fe/Fe_xO_y) [56]. S obzirom da elementarno gvožđe nema negativne efekte po prirodu i životnu sredinu upotreba gvožđe oksida kao adsorbenata teških metala je vrlo jednostavna i podrazumeva prosto ubacivanje oksida u kontaminiranu oblast pri čemu postoji minimalni rizik od sekundarne kontaminacije [57]. Međutim, zbog jakog uticaja privlačnih sila (kao što su Van der Waalsove i sl.) koje postoje između čestica nanometarskih dimenzija, ovi oksidi su nestabilni i skloni aglomeraciji, kao posledica čega njihov kapacitet i selektivne osobine prema teškim metalima mogu značajno opadati.

Kako bi se povećala efikasnost i selektivnost gvožđe oksida i poboljšale adsorpcione osobine prirodnih zeolita prema neorganskim zagađivačima, gvožđe oksidi se često impregniraju na porozne zeolitske minerale većih dimenzija čestica. Postoje različite procedure sintetisanja ovakvih mešanih sistema dobijenih sa ciljem povećanja kapaciteta za vezivanje različitih neorganskih vrsta kao što su arsenati, arseniti [58] ili bakar, cink i mangan [59].

Ponašanje gvožđa u rastvorima je veoma složeno i kompleksno, pri čemu postoji puno mogućih struktura Fe-vrsta u zeolitima. Njihova zastupljenost zavisi i od postupka modifikacije zeolita i u najvećem broju slučajeva, istovremeno su prisutni joni gvožđa, oksi- i hidroksi-kompleksi, polimerne oksidne vrste i gvožđe-oksidi [60] koji se u literaturi najčešće zovu jednim imenom Fe (oksi)hidroksidi [61, 62].

Doula [60] je ispitivala hemijske, fizičke i strukturne razlike između početnog i gvožđe modifikovanog klinoptilolita dobijenog tretiranjem uzorka klinoptilolita rastvorom $\text{Fe}(\text{NO})_3$. Pri tome je pokazano da se modifikacijom ne menja odnos Si/Al , dok količina vezanog gvožđa premašuje KKI netretiranog klinoptilolita. Takođe, u navedenom radu je pokazano da su Fe^{3+} joni veoma malim delom smešteni na katjonskim mestima a da je znatno veća količina u obliku oksi- ili hidroksi- katjona koji mogu da pretrpe kompleksnu hemijsku transformaciju tokom ispiranja uzorka [63]. Takođe, aktivna mesta za jonsku izmenu koja se nalaze na spoljašnjoj površini zeolita mogu biti popunjena izolovanim katjonima Fe^{3+} i/ili oksikatjonima $(\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})^{4+}$ ili $(\text{FeO})^+$ katjonima. Na jonsko izmenljivim mestima takođe mogu biti prisutni i binuklearni klasteri $(\text{OH}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}-\text{OH})^{2+}$ i mogu kompenzovati jedno ili dva negativna naelektrisanja zeolitske mreže zavisno od broja OH grupa koordinisanih sa jonima gvožđa [64]. Rendgenska analiza je pokazala da modifikovani uzorak ima manji stepen kristaliniteta u odnosu na početni uzorak, dok je infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIC) gvožđe modifikovanog klinoptilolita pokazala da su neke trake šire i nižeg intenziteta u odnosu na one kod polaznog klinoptilolita. Traka na 3605 cm^{-1} koja se odnosi na OH-vibracije u Al-OH-Si grupama se ne pojavljuju kod modifikovanog uzorka, što je posledica promena koje se dešavaju na aktivnim mestima klinoptilolita tokom formiranja novog sistema. Specifična površina gvožđe modifikovanog klinoptilolita je znatno veća od početnog uzorka. Glavni razlog povećanja specifične površine je prisustvo nekristalnih struktura gvožđa koji se nalaze na katjonskim mestima u kanalima zeolita, binuklearnih kompleksa gvožđa, kao i amorfni oksida FeO_x tipa koji su lokalizovani na površini zeolitskog kristala [65].

2.5. Aktuelnost tematike u svetu-pregled literature

Tematika kojom se bavi ova doktorska disertacija - sinteza, karakterizacija i primena novih materijala na bazi prirodnog zeolita, veoma je aktuelna u nauci o materijalima.

U literaturi postoji puno radova u kojima je pokazano da zeoliti veoma dobro uklanjaju jone teških metala, a posebno jona olova. Panayotova i Velikov [18] su proučavali kinetiku uklanjanja Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona iz monokatjonskih rastvora ili iz njihovih smeša na prirodnom zeolitu iz ležišta u Bugarskoj. Pokazali su da

se joni olova najviše vezuju za zeolit i da se tretiranjem polaznog zeolita NaCl-om postiže bolje uklanjanje teških metala kao i da se postiže viša vrednost distribucionih koeficijenata.

Cincotti i sar. [20] su proučavali efikasnost prirodnog i natrijumom tretiranog klinoptilolita iz ležišta u Italiji za uklanjanje teških metala: Pb(II), Cd(II), Cu(II) i Zn(II). Pri tome su pokazali sledeću selektivnost: Pb(II)>Cu(II)>Cd(II)-Zn(II), dok su Inglezakis i sar. [66] pokazali sledeću selektivnost Pb(II)>Cr(III)>Fe(III)>Cu(II) pri proučavanju uklanjanja teških metala na prirodnom klinoptilolitu.

Sprynskyy i sar. [67] su proučavali uklanjanje Ni(II), Cu(II), Pb(II) i Cd(II) jona iz jedno i višejonskog rastvora na rovnom i sa HCl tretiranom klinoptilolitu iz ležišta u Ukrajini i pokazali da nema značajnije razlike u kapacitetima vezivanja Cu^{2+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} za mono ili višejonski sistem i zaključili da za različite katjone postoje određeni centri na zeolitu. Za razliku od njih, Oter i Akcay [68] su pokazali da se znatno manje uklanjanje jona olova, nikla, bakra i cinka na klinoptilolitu iz ležišta u Turskoj dešava kada je u pitanju višejonski u odnosu na jednojonski sistem, ali da klinoptilolit ipak veoma dobro uklanja ove katjone.

Ćurković i sar. [69] su proučavali uklanjanje Pb^{2+} i Cd^{2+} na prirodnom i sa 2 M NaCl tretiranom zeolitu iz ležišta u Hrvatskoj. Ispitivanja su pokazala da oba zeolita vezuju znatno više jona olova (76 meq/100 g za netretirani i 82 odnosno 88 meq/100 g za tretirani zeolit) u odnosu na jone kadmijuma (24 i 40 meq/100 g za prirodni i tretirani zeolit, redom), kao i da povećavanjem temperature dolazi do znatno boljeg uklanjanja oba katjona.

Ponizovsky i Tsaldilas [70] su proučavali uklanjanje Pb^{2+} jona na alfisolu i zeolitu iz ležišta u Bugarskoj. Rezultati ispitivanja su pokazali da je uklanjanje jona olova na zeolitu (72 meq/100 g) 20-30 puta veće nego na alfasolu, kao i da je uklanjanje jona olova praćeno oslobađanjem K^+ , Na^+ i Ca^{2+} . Pored toga, dobijeni adsorpciono-desorpcioni histerezis autori su objasnili formiranjem jakih (alfasol) ili veoma jakih (zeolit) sila između adsorbovanog olova i adsorbenata.

Ali i El-Bishtawi [71] su proučavali uklanjanje Pb^{2+} i Ni^{2+} na prirodnom zeolitu iz ležišta u Jordanu. Pri tome su pokazali veću efikasnost zeolita u uklanjanju jona olova nego jona nikla (maksimalni kapacitet vezivanja jona olova bio je 115 meq/100 g, dok

je za jone nikla iznosio 100 meq/100 g) i da se maksimalno uklanjanje jona olova na ovom zeolitu ostvaruje pri početnom pH od 4,0 do 4,5.

Bektaş i Kara [72] su ispitivali uticaj temperature, brzine mešanja i pH na uklanjanje Pb^{2+} na prirodnom klinoptilolitu iz ležišta u Turskoj. Pri tome su pokazali da u zavisnosti od eksperimentalnih uslova maksimalno uklonjena količina jona olova varira u intervalu od 107 do 160 meq/100 g. Autori su pokazali da kinetika uklanjanja jona olova na ovom zeolitu sledi pseudo model II reda i da temperatura i brzina mešanja pozitivno utiču na uklanjanje.

Uticaj početne koncentracije i vremena na uklanjanje Pb^{2+} na prirodnom i sa 2 M NaCl-om tretiranom zeolitu iz ležišta u Turskoj proučavali su Günay i saradnici [73]. Rezultati ispitivanja su pokazali da se uklanjanje jona olova povećava sa povećanjem njegove početne koncentracije, da je maksimalno uklonjena količina jona olova 78 i 117 meq/100 g za prirodni i tretirani zeolit, redom, kao i da se kinetika uklanjanja najbolje može opisati pseudo modelima I i II reda.

Perić i sar. [74] su pratili uklanjanje Pb^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} na prirodnom zeolitu iz ležišta u Hrvatskoj. Pri tome su pokazali ovaj zeolit najviše vezuje jone olova, zatim Cu^{2+} i najmanje Zn^{2+} . Autori su pokazali da su za uklanjanje katjona na zeolitu odgovorni sledeći procesi: jonska izmena i adsorpcija, kao i da pri većim koncentracijama dolazi do precipitacije na površini zeolita. Maksimalno uklonjene količina jona olova, bakra i cinka su iznosile 86, 78 i 41 meq/100 g, redom.

Inglezakis i sar. [75] su proučavali uticaj brzine mešanja na kinetiku uklanjanja Pb^{2+} na prirodnom i sa 1 M NaCl-om tretiranom zeolitu iz ležišta u Grčkoj. Pri tome su pokazali da je za male brzine mešanja, po kinetiku uklanjanja odlučujući korak film difuzija, dok je pri većim brzinama mešanja odlučujući korak difuzija čestica. Maksimalna uklonjena količina jona olova bila je oko 95 i 195 meq/100 g za netretirani i tretirani zeolit, redom.

Mozgava i Bajda [76] su proučavali uklanjanje Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} na prirodnom i Na-tretiranom zeolitu iz ležišta u Poljskoj. Dobijeni rezultati su pokazali da kapacitet zeolita opada sledećim redosledom: Pb^{2+} (22,60 mg/kg), Cr^{3+} (21,20 mg/kg), Cd^{2+} (10,40 mg/kg) i Ni^{2+} (6,20 mg/kg). Autori su pokazali da količina vezanih katjona zavisi od njihove početne koncentracije, početnog pH ali i od vremena reakcije, a da proces uklanjanja ovih katjona uključuje jonsku izmenu i hemisorpciju.

Malliou i sar. [77] su proćavali uklanjanje Pb^{2+} i Cd^{2+} na zeolitu iz ležišta u Grćkoj na temperaturama od 25 i 50 °C. Pri tome su pokazali da je na nićoj temperaturi dominantna jonska izmena jona olova sa jonima natrijuma iz zeolita dok je pri većoj temperaturi dominantna jonska izmena jona olova sa jonima kalijuma. Uklanjanje Cd^{2+} se na obe temperature odvija preko jonske izmene sa jonima natrijuma. Maksimalne uklonjene kolićine bile su 131 i 141 meq/100 g za Pb^{2+} i 106 i 115 meq/100 g za Cd^{2+} .

Uklanjanje NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} na prirodnom i sa 0,5 M NaCl tretiranom zeolitu iz ležišta u Italiji proućavali su Langella i sar. [78] i pokazali sledeću selektivnost zeolita prema katjonima: $NH_4^+ > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+}$.

Ispitivanjem uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+} na Na-modifikovanom zeolitu sa ležišta u Turskoj bavili su se Ćulfaz i Yağız [79] i pri tome pokazali da je uklanjanje jona olova energetski povoljnije u odnosu na uklanjanje jona kadmijuma.

Uklanjanje Pb^{2+} upotrebom prirodnog klinoptilolita iz ležišta u Meksiku proućavali su Llanes i saradnici [80]. U svom radu su pokazali da je maksimalno vezana kolićina jona olova na ovom klinoptilolitu 140 meq/100 g na pH=3.

Što se tiće uklanjanja teških metala na gvoźde oksidima, J. Zhu. i sar. [81] su proućavali uklanjanje Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} u binarnom i ternarnom sistemu na ferihidritu, Fe-oksidu obićno prisutnom u zemljištu i sedimentima i dva organomineralna kompleksa, dobijena koprecipitacijom gvoźđa sa razlićitim kolićinama oksalata i tartarata. Autori su pokazali da ferihidrit uklanja veću kolićinu Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} (u mmol/kg) nego organomineralni kompleksi, što su objasnili njegovom većom specifićnom površinom. Veliki broj ispitivanja je raćen na getitu [82-85]. Na primer, Műler i Sigg [84] su ispitivali uklanjanje Pb^{2+} na getitu iz razblaženog rastvora i pokazali da je maksimalna vezana kolićina jona olova 56 mmol/kg, kao i da se Pb^{2+} veće za površinu getita gradeći $\equiv FeOOPb^+$ i $(\equiv FeOO)_2Pb$ komplekse, dok su Villalobos i Gallegos [85] pokazali da se najbolje uklanjanje Pb^{2+} na getitu dešava pri pH vrednostima iznad 5. Mohapatra i sar. [86] su proućavali uklanjanje Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Fe^{3+} jona na Mg^{2+} modifikovanom getitu i pokazali da se maksimalno uklanjanje katjona dešava pri kolićini Mg^{2+} na getitu od 0,18 %, kao i da uklanjanje svih katjona raste sa povećanjem pH od 2 do 4, ali i da uklanjanje Pb^{2+} jona raste u prisustvu Cd^{2+} jona dok se smanjuje u prisustvu Zn^{2+} i Cu^{2+} jona, ali i da Mg^{2+} modifikovani getit vezuje znatno više jone Pb^{2+} u odnosu na Zn^{2+} i Cu^{2+} .

U novije vreme, u literaturi je opisano da se prirodni aluminosilikatni minerali modifikuju jonima gvožđa sa ciljem povećanja efikasnosti uklanjanja katjonskih zagađivača iz voda. Proučavano je uklanjanje jona Pb^{2+} na prirodnom i gvožđe prekrivenom sepiolitu [87] i određeno je da prisustvo gvožđe oksida na površini mineralnog adsorbenta značajno povećava kapacitet vezivanja jona olova, sa 5,36 mg/g za prirodni na 75,79 mg/g za gvožđe oksidom prekriveni sepiolit. Negativna vrednost standardne Gibsove slobodne energije koja je pri tome dobijena (-15,5 kJ/mol za prirodni i -16 kJ/mol za tretirani sepiolit) pokazala je da je uklanjanje jona olova na ovim adsorbentima po prirodi spontano.

Zeoliti modifikovani jonima gvožđa su međutim proučavani i kao adsorbenti arsenata i arsenita [58, 88-91] i pri tome je pokazano da veće uklanjanje As u odnosu na nemodifikovani zeolit uglavnom potiče od formiranih $FeOOH$ i $Fe(III)$ -oksida dobijenih modifikacionom procedurom [58]. Takođe, istraživačka grupa Doule i Dimirkou-e [46, 59, 60, 92-94] je pokazala da je Fe modifikovani zeolit dobijen po proceduri za čist getit (modifikacija rađena u alkalnoj sredini) efikasan u uklanjanju Cu^{2+} , Mn^{2+} i Zn^{2+} iz pijaće vode i da prekrivanje površine zeolita amorfnim Fe oksidom u značajnoj meri povećava njegov kapacitet za vezivanje ovih katjona. Pri tome, znatno veće postignuto uklanjanje je objašnjeno postojanjem amorfnih Fe klastera na površini zeolita, većem negativnom površinskom naelektrisanju i većoj specifičnoj površini. Takođe, pokazano je da se pri nižim početnim koncentracijama metalnih jona uklanjanje uglavnom odvija preko jonske izmene, dok se pri većim početnim koncentracijama pored jonske izmene dešava i precipitacija na površini [95]. Međutim, u literaturi nema podataka da li je modifikacijom prirodnog zeolita - klinoptilolita jonima gvožđa u baznoj sredini moguće povećati efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} , što je i osnovni cilj ove doktorske disertacije. Kako je adsorpcija jona olova na prirodnom i modifikovanim zeolitima zavisna od više faktora, posebno je od interesa ispitivanje uticaja početne koncentracije Pb^{2+} i uticaja sadržaja čvrste faze u suspenziji na uklanjanje jona olova, uticaja temperature, kao i određivanje termodinamičkih parametara i kinetike uklanjanja jona olova na prirodnom i $Fe(III)$ -modifikovanom zeolitu, o čemu u literaturi postoji mali broj podataka. U literaturi nisu pronađeni podaci o stabilnosti ovako modifikovanog prirodnog zeolita nakon adsorpcije jona olova, pa je u okviru disertacije ispitana i desorpcija jona olova sa adsorbenata.

3. PREDMET I CILJ RADA

Zbog sve veće kontaminiranosti teškim metalima, koji preko industrijskih otpadnih voda dospevaju u prirodu veoma je važno razviti materijale koji bi poboljšanim adsorpcionim svojstvima omogućili efikasno uklanjanje ovih zagađivača. U Republici Srbiji postoji više ležišta zeolita od kojih je najpoznatije i najviše ispitano ležište u okolini Vranjske Banje. Zeolit iz ovog ležišta je bio predmet višestrukih istraživanja kao potencijalnog materijala za različite upotrebe, ali do sada nije dovoljno ispitano kao potencijalni adsorbent jona olova iz vodenih rastvora.

Predmet ove teze je bio modifikacija prirodnog zeolita iz ležišta Vranjska Banja, jonima gvožđa u jako baznoj sredini sa namerom dobijanja kompozita zeolita i getita koji bi bio efikasniji adsorbent jona olova iz vodenih rastvora i njegove potencijalne praktične primene u prečišćavanju otpadnih voda kontaminiranih ovim teškim metalom.

Cilj rada je bio ispitati efikasnost prirodnog zeolita u uklanjanju jona olova iz vodenih rastvora, ali i njegova modifikacija kako bi mu se adsorpcione osobine unapredile, a da se pri tome ne ostvari negativan uticaj na životnu sredinu. U tom smislu, proces modifikacije je urađen jonima gvožđa, čija jedinjenja sa malim proizvodom rastvorljivosti nemaju štetne efekte kako za biljke i životinje tako i za humanu populaciju. Cilj rada bio je i da se ispituju adsorpciona svojstva i efikasnost Fe(III)–modifikovanog zeolita, kao i definišu parametri neophodni za najbolje uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora.

Osim adsorpcionih osobina, veoma je važno ispitati i kinetičke i termodinamičke parametre procesa kao i da li postoji sinergetski efekat između nosača- zeolita i faza koje formira jon gvožđa na površini, tj. da li je formiran novi kompozitni materijal.

Kako bi se razumeo mehanizam vezivanja jona olova, i utvrdilo kako joni olova utiču na osobine Fe(III)–modifikovanog, ali i polaznog zeolita, pored adsorpcionih eksperimenata veoma je važno uraditi i detaljnu karakterizaciju jonima olova zasićenih adsorbenata, što je takođe bio cilj ovog rada.

Za potencijalnu primenu adsorbenta je veoma važno uraditi njegovo ispitivanje i na realnom sistemu. Iz tog razloga, predmet rada je bio i ispitivanje efikasnosti Fe(III)–modifikovanog zeolita u uklanjanju jona teških metala, a pre svega jona olova iz otpadne vode iz jalovišta flotacije rude olova i cinka.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Materijali

Sve hemikalije koje su korišćene u izradi ove doktorske disertacije su p.a. stepena čistoće, proizvođača Sigma Aldrich Co.

4.1.1. Prirodni zeolit

Kao polazni materijal u eksperimentima uklanjanja jona olova korišćen je prirodni zeolit iz ležišta „Zlatokop“, koje se nalazi u okolini Vranjske Banje u Srbiji. Postupcima pripreme mineralnih sirovina, odnosno višestepenim usitnjavanjem i klasiranjem polaznog materijala izdvojene su dve klase čestica i to: manje od 0,043 mm (u daljem tekstu -0,043 mm) i između 0,8 i 0,6 mm (u daljem tekstu -0,8+0,6 mm), koje su predstavljale polazne uzorke za naredna ispitivanja. Ispitivanja su pokazala da je u uzorku dominantan mineral klinoptilolit/hejlandit, dok su kao prateći minerali prisutni kvarc, feldspat i pirit, da je dominantan jon u izmenljivom položaju Ca^{2+} i ukupan kapacitet katjonske izmene 146 meq/100 g.

4.1.2. Postupak sinteze Fe(III)-modifikovanog zeolita

Modifikacija prirodnog zeolita gvoždem rađena je kombinovanjem metode za dobijanje čistog getita [96] i metode za dobijanje gvožđe prekrivenog zeolita [97], upotrebom gvožđe(III) hlorida u jako baznoj sredini. U tu svrhu, u sudu od 2 dm³, 50 g prirodnog zeolita, veličine čestica -0,043 mm ili -0,8+0,6 mm, pomešano je sa 25 cm³ 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 700 cm³ 0,1 mol/ dm³ KOH (pH ~10). Nakon mešanja, suspenzija je ostavljena da stoji 20 dana na sobnoj temperaturi. U toku stajanja boja suspenzije se promenila od crvenkasto braon do zlatno žute. Po proceduri za dobijanje čistog getita, crveno-braon boja odgovara nastanku ferihidrita, koji „starenjem“ suspenzije prelazi u getit koji karakteriše zlatno žuta boja. Kao krajnji proizvod dobijen je kompozit zeolita i getita poboljšanih osobina i u odnosu na prirodni zeolit i u odnosu na getit. Nakon reakcionog perioda, suspenzija je profiltrirana i isprana destilovanom vodom do negativne reakcije na kalijum i hloride, nakon čega je uzorak osušen na 60 °C.

S obzirom da je modifikaciona procedura za dobijanje Fe(III)–modifikovanog zeolita zasnovana na metodi za dobijanje čistog getita uz upotrebu KOH, kako bi se lakše objasnile razlike u adsorpcionim kapacitetima između prirodnog i Fe(III)–modifikovanog zeolita, određena ispitivanja su rađena i na čistom getitu koji je sintetisan po istoj proceduri kao Fe(III)–modifikovani zeolit, ali bez dodatka zeolita, kao i na zeolitu modifikovanom samo sa $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KOH (dobijenog po istoj proceduri kao Fe(III)–modifikovani zeolit, ali bez dodatka $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

4.2. Metode

Da bi se objasnile razlike u adsorpcionim kapacitetima prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita urađena je karakterizacija adsorbenata pre i nakon vezivanja jona olova. Takođe, određena ispitivanja su rađena i na getitu. Jonima olova zasićeni uzorci su dobijeni pri odnosu čvrsto/tečne faze od $1000 \text{ mg}/50 \text{ cm}^3$, kontaktnom vremenu od 24 h i korišćenjem početne koncentracije Pb^{2+} jona od 7200 mg/dm^3 za koju su iz adsorpcionih izoterma dobijeni najveći adsorpcioni kapaciteti koji za uzorke veličine čestica $-0,043 \text{ mm}$ iznose 133 mg/g za Fe(III)–modifikovani zeolit i 66 mg/g za prirodni zeolit. Nakon razdvajanja tečne i čvrste faze, iz razlike polazne i koncentracije jona olova u rastvoru određena je adsorbovana količina jona olova. Takođe, u filtratima su određivane i koncentracije katjona Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ kao i koncentracije Si^{4+} , Al^{3+} i Fe^{3+} jona.

4.2.1. Određivanje hemijskog sastava

Hemijski sastav polaznog i Fe(III)-modifikovanog zeolita, pre i nakon adsorpcije jona olova je određivan klasičnom silikatnom analizom [95].

4.2.2. Određivanje kapaciteta katjonske izmene

Sadržaj izmenljivih katjona prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita je određen standardnom metodom sa 1 mol/dm^3 NH_4Cl [98]. Određena količina uzorka (1000 mg) je ostavljena da stoji 24 h u 100 cm^3 1 mol/dm^3 amonijačnog rastvora ($\text{pH} \approx 7$), uz povremeno mućkanje. Nakon reakcionog vremena, suspenzije su centrifugirane na

uređaju „Heraeus Biofuge 17S“, 10 min pri 10000 obr/min i u filtratu su određene koncentracije izmenljivih neograničnih katjona: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} i Na^{+} upotrebom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) i uređaja „Aanalyst 300“. Ukupan kapacitet katjonske izmene je izražen u jedinicama miliekvivalent u 100 g uzorka (meq/100 g).

4.2.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita, kao i ovih uzoraka nakon vezivanja jona olova je rađeno po metodi koja je opisana u literaturi [99, 100]. Eksperimenti su rađeni u tri serije i to za tri jonske jačine koje su dobijene sa različitim koncentracijama KNO_3 od 0,1, 0,01 i 0,001 mol/dm^3 za svaku seriju. U deset čaša od 100 cm^3 odmereno je po 50 cm^3 rastvora KNO_3 određene koncentracije. Merenje pH je rađeno na uređaju „Consort C830“ sa tačnošću od $\pm 0,1$. Podešen je početni pH (pH_i) svakog rastvora tako da bude u intervalu od 2 do 12. Podešavanje pH rastvora je rađeno dodavanjem 0,1 mol/dm^3 rastvora KOH ili 0,1 mol/dm^3 HNO_3 . Nakon podešavanja pH polaznih rastvora (pH_i), rastvorima je dodata određena količina prirodnog odnosno Fe(III)-modifikovanog zeolita (100 mg). Suspenzije su zatim uravnotežavane 24 h na sobnoj temperaturi uz mešanje pri 350 obr/min na uređaju „Heidolph Unimax 1010“. Nakon toga suspenzije su centrifugirane 10 min na 10000 obr/min i zatim je meren pH svakog filtrata (pH_f). Tačka nultog naelektrisanja uzoraka je određena iz platoa grafika $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$.

4.2.4. Kvantitativna (Rietveld/Rip) rendgenska analiza

Podaci za rendgensku analizu prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita pre i nakon adsorpcije jona olova na polikristalnom uzorku (prahu) prikupljeni su na difraktometru „PhilipsX’Pert Pro“ sa „multi-channel X’celerator“ detektorom i Ni filterom CuK zračenja. Svi uzorci su analizirani u intervalu 2θ od 4 do 100 °, sa korakom od 0,016 ° i vremenu od 450 s po koraku. Uzorci su usitnjeni u ahatnom avanu. Kvantitativna fazna analiza je urađena Rietveldovom/RIR (odnos referentnih intenziteta) metodom [101, 102] pomoću „GSAS“ softverskog paketa [103]. Silicijum „NIST 640c“ je korišćen kao unutrašnji standard u cilju procene amorfne faze. Pseudo-

Fojktova profilna funkcija, koju su predložili Thompson i saradnici [104], korišćena je za opisivanje oblika difrakcionih maksimuma, kad je bazna linija utačnjena korišćenjem Chebyshev polinoma.

4.2.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijsko-disperzivna rendgenska analiza

Ispitivanje morfoloških osobina prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita pre i nakon vezivanja jona olova je urađena upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije i energijsko – disperzivne rendgenske analize (SEM-EDS) na uređaju „JEOL JSM-6610”. Kako bi SEM merenja bila moguća, uzorci su najpre nakapavani sa zlatom, dok su za hemijsku mikro-analizu uzorci prekrivani sa ugljenikom. EDS analiza je rađena snimanjem do tri različite površine ispitivanih uzoraka kako bi se što bolje mogla detektovati potencijalna heterogena raspodela elemenata na površinama. Za analiziranje su korišćeni unutrašnji standardi: Na K-serije Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); Mg K-serije MgO; Al K-serije Al_2O_3 ; Si K-serije SiO_2 ; K K-serije MAD-10 Feldspata (KAlSi_3O_8); Ca K-serije Volastonita (CaSiO_3); Ti K-serije Ti; Fe K-serije Fe; Pb M-serije PbF_2 .

4.2.6. Određivanje teksturalnih osobina

Adsorpciono-desorpcione izoterme prirodnog, Fe(III)-modifikovanog zeolita i getita dobijene su praćenjem adsorpcije azota na $-196\text{ }^\circ\text{C}$, na uređaju „Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan“. Pri ispitivanju adsorpcije, uzorci su najpre vakumirani 1 h na sobnoj temperaturi, a zatim držani na istom pritisku 16 h na temperaturi od $110\text{ }^\circ\text{C}$. Dobijene izoterme su analizirane upotrebom programskog paketa „Software ADP Version 5.13 Thermo Electron“. Ukupne zapremine pora (V_{tot}) i specifične površine (S_{BET}) uzoraka određene su Gurevitsch-ovim pravilima pri relativnom pritisku od $p/p_0 = 0,98$ (p i p_0 predstavljaju ravnotežni i pritisak zasićenja azota na temperaturi adsorpcije) i iz linearnog dela adsorpcione izoterme azota pomoću Brunauer, Emmet, Teller (BET) metode, redom [105]. Za određivanje zapremina mikropora ($V_{\text{mic-DR}}$) korišćena je Dubinin-Radushkevich (DR) jednačina [106]. Zapremine mezopora (V_{meso}) su određivane Dollimore i Heal (DH) metodom [107].

4.2.7. Termijska analiza

Termijske analize prirodnog, Fe(III)-modifikovanog zeolita i getita pre i nakon vezivanja jona olova su urađene na aparatu „NETZSCH 409 EP“. Kako bi se gubici masa mogli kvantitativno uporediti, uzorci su najpre osušeni 2 h na 60 °C, a zatim držani u eksikatoru 24 h pri vlažnosti vazduha od 75 % i nakon toga termijski tretirani u temperaturskom opsegu od 20 do 1000 °C pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Eksperimenti su rađeni u atmosferi vazduha, a mase analiziranih uzoraka bile su po 100 mg.

4.2.8. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopska ispitivanja uzoraka prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita veličine čestica -0,043 mm, kao i getita rađena su na uređaju „Thermo Fisher Scientific 6700“. Uzorci su pre merenja sušeni u sušnici na 110 °C tokom 24 h. Za preuzimanje signala i obradu rezultata korišćen je programski paket „Omnic Ver 8.1“. Snimanje je rađeno ATR (Attenuated Total Reflectance - ometena totalna refleksija) tehnikom u opsegu od 4000 do 400 cm⁻¹ i 512 skanova. Po završenom merenju uređene su dve korekcije: atmosferska, za eliminaciju signala gasova CO₂ i H₂O i korekcija bazne linije.

4.2.9. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopska analiza (TEM) je urađena na Fe(III)-modifikovanom zeolitu nakon vezivanja jona olova. Uzorci su pripremljeni za analizu tako što su najpre blago samleveni u ahatnom avanu, zatim su napravljene suspenzije sa izopropil alkoholom i na kraju istaloženi na rupičastoj mreži obloženoj ugljenikom. TEM analiza je rađena na super dvostrukom elektronskom mikroskopu sa „Gatan Slow Scan CCD 794“ i naponom od 200 kV na „DST-MI“, kao i emisijom pištoljem „FEI Tecnai F20“. Mikroskop je takođe opremljen sa EDS detektorom za kvalitativnu i semi-kvantitativnu analizu.

4.3. Eksprimeniti uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora

Svi eksperimenti uklanjanja jona olova upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita rađeni su u rastvoru olovo nitrata ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) u destilovanoj vodi. Jedino su adsorpciono-desorpcioni eksperimenti, rađeni u rastvoru olovo nitrata u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Eksperimenti su rađeni u rastvoru $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kako bi se obezbedili kompetitivni katjoni zbog čijeg bi se vezivanja joni olova mogli desorbovati ukoliko su slabim silama vezani za adsorbente. S obzirom da brzina mešanja može imati uticaja na efikasnost uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora, bilo je važno da sva ispitivanja budu urađena pri istoj brzini mešanja. Kako je u literaturi najčešće korišćena brzina mešanja od 350 obr/min, kako bi se rezultati mogli uporediti i u ovim ispitivanjima je korišćena ta brzina. Za sve uzorke koji su centrifugirani korišćena je ista brzina (10000 obr/min) i isto vreme centrifugiranja (10 min).

Polazni eksperiment uklanjanja jona olova na prirodnom zeolitu i Fe(III)-modifikovanom zeolitu veličine čestica $-0,043 \text{ mm}$, čistom getitu i zeolitu veličine čestica $-0,043 \text{ mm}$ modifikovanog sa KOH je rađen pri početnoj koncentraciji Pb^{2+} jona od 8600 mg/dm^3 , temperaturi od $23 \text{ }^\circ\text{C}$, količini adsorbenata od 1000 mg/50 cm^3 . Početni pH vodenog rastvora $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ je podešen na 4,2 dodatkom $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KOH. Suspenzije su zatim mešane u toku 24 h. Nakon toga suspenzije su centrifugirane i iz filtrata, upotrebom AAS tehnike određivane koncentracije Pb^{2+} jona. Koncentracija uklonjenih Pb^{2+} jona je određena iz razlike početne i koncentracije jona u filtratu.

4.3.1. Uticaj početnog pH na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora

Ispitivanje uticaja početnog pH na uklanjanje jona olova iz vodenog rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita veličine čestica $-0,043 \text{ mm}$ rađeno je pri sadržaju čvrste faze od 1000 mg/50 cm^3 i početnoj koncentraciji Pb^{2+} jona od 1400 mg/dm^3 . Početni pH je podešavan upotrebom $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvora HNO_3 ili $0,1 \text{ mol/dm}^3$ KOH. Ispitivanja su rađena za sledeće početne pH vrednosti: 2,2; 2,3; 2,5; 3,0; 3,6; 4,2 i 5,5. Suspenzije su mešane u toku 24 h uz kontinualno merenje pH. Nakon toga suspenzije su centrifugirane i iz filtrata, upotrebom AAS određivane koncentracije Pb^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Si^{4+} i Al^{3+} .

Kako bi se proverila stabilnost prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita u čisto vodenim rastvorima na početnom pH 4,2, za svaki adsorbent je kontinualno praćena promena pH suspenzije 1000 mg u 50 cm³ čiste destilovane vode koja je mešana u toku 24 h, pri temperaturi od 23 °C. Nakon ovog perioda suspenzije su centrifugirane i iz filtrata, upotrebom AAS tehnike merene su koncentracije oslobođenih katjona (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ i Al³⁺) sa oba adsorbenta.

Kako bi se definisao trend promene pH sa vremenom za različite početne koncentracije Pb²⁺ jona i utvrdilo koje jonske vrste olova mogu postojati u rastvoru pri datim početnim koncentracijama, urađena su kontinualna merenja pH. Eksperiment je rađen za početne koncentracije Pb²⁺ jona od 350 do 8600 mg/dm³, količinu prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita veličine čestica -0,043 mm od 1000 mg/50 cm³ i pri početnom pH od 4,2. Vreme merenja je iznosilo 24 h, a temperatura 23 °C.

4.3.2. Uticaj veličine čestica adsorbenata i početne koncentracije Pb²⁺ jona na efikasnost uklanjanja

Ispitivanje uticaja veličine čestica i početne koncentracije Pb²⁺ jona na adsorpciju rađeno je na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu veličina čestica - 0,043 mm i -0,8+0,6 mm. Eksperiment je rađen pri odnosu čvrsto/tečne faze 1000 mg/50 cm³, pri početnoj koncentraciji Pb²⁺ jona u intervalu od 350 do 7200 mg/dm³ (18-350 mg/g). Suspenzije su mešane u toku 24 h i temperaturi 23 °C. Početni pH nije podešavan već je jedino meren kao i ravnotežni. Nakon 24 h suspenzije su centrifugirane i iz filtrata određene koncentracije Pb²⁺ jona kao i koncentracije Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ i Al³⁺ upotrebom AAS.

Kako bi se razumeo mehanizam uklanjanja jona olova na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu i kako bi se odredile koncentracije jona olova uklonjene upotrebom ovih adsorbenata dobijeni rezultati su fitovani prema dva najčešće korišćena adsorpciona modela (Langmir-ov (Langmuir) i Frojndlih-ov (Freundlich) model) koji se mogu primeniti u širokom opsegu koncentracija. Langmir-ov model je teorijski model koji se koristi za opisivanje monoslojne adsorpcije na površini adsorbenata homogenih površina. Ovaj model se matematički može izraziti jednačinom 6 [108]:

$$q_2 = \frac{bq_{\max} C_e}{1 + bC_e} \quad (6)$$

ili u linearnom obliku datom jednačinom 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (7)$$

gde je $q_{\max}$ maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g); b je Langmirova konstanta koja se odnosi na toplotu adsorpcije (dm^3/mg); C_e je ravnotežna koncentracija jona olova (mg/dm^3) i q_e (mg/g) je adsorbovana koncentracija jona olova kada je ravnotežna koncentracija C_e .

Frojdndlih-ov model označava da na površini postoji više različitih adsorpcionih centara i ovaj model je povoljno koristiti kada je površina adsorbenta heterogena. Ovaj model se matematički može izraziti jednačinom 8 [2]:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (8)$$

ili u linearnom obliku datom jednačinom 9:

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (9)$$

gde su K_F (dm^3/mg) i n Frojdndlih-ova konstanta koja se odnosi na adsorpcioni kapacitet kada je adsorbovana koncentracija jona olova jednaka jedinici i faktor heterogenosti površine, redom.

4.3.3. Uticaj reakcionog odnosa čvrsto/tečno na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora

Ispitivanje uticaja sadržaja čvrste faze na uklanjanje Pb^{2+} jona rađeno je pri količinama prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita veličine čestica -0,043 mm od 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500 i 1000 mg/50cm³ (tj. 200 do 20000 mg/dm³). Za svaki adsorbent, u posebnom sudu, odmerena je određena količina uzorka, a zatim dodato 50 cm³ vodenog rastvora $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u kojem je koncentracija Pb^{2+} jona iznosila 1400 mg/dm³ (preračunato po masi adsorbenata koncentracija Pb^{2+} je bila od 70-7000 mg/g).

pH rastvora je podešen na 4,2 upotrebom 0,1 mol/dm³ rastvora HNO₃. Suspenzije su mešane na sobnoj temperaturi u toku 24 h. Nakon reakcionog vremena suspenzije su centrifugirane nakon čega su upotrebom AAS tehnike određene koncentracije Pb²⁺ jona, kao i koncentracije Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ i Al³⁺ u filtratu.

4.3.4. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora

Ispitivanje uticaja temperature na efikasnost uklanjanja jona olova iz vodenog rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita veličine čestica -0,043 mm je rađeno pri početnim koncentracijama Pb²⁺ jona od 1000, 3000, 4500 i 6000 mg/dm³, količini čvrste faze od 1000 mg/50 cm³, početnom pH od 4,2, vremenskom intervalu od 24 h, i na temperaturama od 30 °C, 40 °C, 50 °C i 60 °C. Nakon reakcionog vremena suspenzije su centrifugirane nakon čega su upotrebom AAS tehnike određene koncentracije Pb²⁺ jona, kao i koncentracije Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ i Al³⁺ u filtratu.

4.3.5. Kinetika vezivanja jona olova iz vodenih rastvora

Ispitivanje kinetike vezivanja jona olova iz vodenog rastvora na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu veličine čestica -0,043 mm je rađeno na pri početnoj koncentraciji Pb²⁺ jona od 4000 mg/dm³, odnosu čvrsto/tečne faze od 1000 mg/50 cm³, početnom pH od 4,2, vremenskom intervalu od 48 h, i pri temperaturama od 30 °C, 40 °C, 50 °C i 60 °C. Nakon reakcionog vremena suspenzije su profiltrirane pomoću vakuum pumpe (vreme potrebno za razdvajanje faza je oko 15 s), nakon čega su upotrebom AAS tehnike određene koncentracije Pb²⁺ jona, kao i koncentracije Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ i Al³⁺ u filtratu.

Rezultati dobijeni ispitivanjem kinetike uklanjanja jona olova na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu su fitovani prema tri kinetička modela: pseudo kinetičkom modelu I i II reda i difuzionom modelu.

Pseudo model I reda se matematički može izraziti jednačinom 10 [109]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

gde je q_t koncentracija jona olova koji su uklonjeni iz rastvora nakon vremena t (mg/g), t vreme (min), k_1 konstanta brzine pseudo modela I reda (1/min) i q_e koncentracija jona olova koji su uklonjeni iz rastvora nakon uspostavljanja ravnoteže (mg/g). Integracijom jednačine 10 dobija se njen linearni oblik koji je dat jednačinom 11:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (11)$$

Pseudo model II reda se matematički može izraziti jednačinom 12 [109]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

gde je k_2 konstanta brzine pseudo modela II reda (g/(mg min)). Integracijom jednačine 12 dobija se jednačina 13:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Iz pseudo modela II reda može se odrediti početna brzina uklanjanja jona olova, h ((mg/(g min))), koja se dobija uz uslov da $t \rightarrow 0$:

$$h = kq_e^2 \quad (14)$$

Pa jednačina 13 postaje:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

Vrednosti q_e i k_2 se mogu izračunati iz nagiba i odsečka prave linije koja se dobija iz zavisnosti $t/q_t = f(t)$.

Difuzioni model se može izraziti jednačinom 16 [109]:

$$q_t = I + k_d t^{1/2} \quad (16)$$

gde je k_d međučestična difuziona konstanta brzine ($\text{mg}/(\text{g min}^{0.5})$), t je vreme (min) i I je odsečak na y-osi.

Iz rezultata ispitivanja uticaja temperature na kinetiku uklanjanja jona olova iz vodenog rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita određena je energija aktivacije uklanjanja metalnog jona na jednom ili drugom adsorbentu. Energija aktivacije se može odrediti iz Arenijusove jednačine [109]:

$$k_2 = k_0 \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (17)$$

gde je k_0 ($\text{g}/(\text{mg min})$) temperaturni nezavistan faktor, E_a (kJ/mol) energija aktivacije, R molarna gasna konstanta ($8,314 \text{ J}/(\text{K mol})$) i T apsolutna temperatura (K).

4.3.6. Ispitivanje adsorpciono-desorpcionih procesa

Adsorpciono-desorpcioni eksperimenti su urađeni po proceduri koju su opisali Hamidpour i saradnici [2]. Za eksperimente adsorpcije jona olova, 1000 mg prirodnog ili Fe(III)-modifikovanog zeolita veličine čestica $-0,043 \text{ mm}$ je dispergovano u 50 cm^3 rastvora olovo nitrata u $0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$. Koncentracije Pb^{2+} jona su bile u opsegu od 25 do 100 % od maksimalnog kapaciteta vezivanja jednog i drugog adsorbenta, koji je dobijen iz adsorpcionih izoterma po proceduri opisanoj u poglavlju 4.2. Početne koncentracije Pb^{2+} jona su bile u intervalu od 350 do 1330 mg/dm^3 za adsorpciju na prirodnom i od 690 do 2660 mg/dm^3 za adsorpciju na Fe(III)-modifikovanom zeolitu. Početni pH je podešen na 4,2 dodavanjem rastvoru olovo nitrata u $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ male količine $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ ili $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KOH}$. Za svaki adsorbent i za svaku pojedinačnu koncentraciju Pb^{2+} jona rađen je poseban eksperiment. U svakom eksperimentu, suspenzija je mešana 24 h pri temperaturi od 23°C . Nakon toga, suspenzija je centrifugirana, nakon čega je 25 cm^3 filtrata dekantovano u novi sud i iz tog rastvora je određena koncentracija Pb^{2+} jona koja nije uklonjena a iz razlike početne i koncentracije Pb^{2+} jona u filtratu određeno je koliko je ovog jona vezano za jedan ili drugi adsorbent.

Druga polovina filtrata, zajedno sa svakim adsorbentom je iskorišćena za desorpcione eksperimente i dekantovana u novi sud. Suspenzija je zatim pomešana sa

25 cm³ čistog 0,01 mol/dm³ rastvora Ca(NO₃)₂ (istog pH kao u adsorpcionom eksperimentu) i pri istim uslovima kao u adsorpcionom eksperimentu mešana 24 h. Na ovaj način smanjena je koncentracija jona olova u rastvoru, a povećana koncentracija jona kalcijuma, što dovodi do perturbacije prethodno uspostavljene ravnoteže [110]. Da bi se ravnoteža ponovo postigla, joni olova bi se desorbovali ukoliko su slabim silama vezani, a kalcijuma adsorbovani. Nakon 24 h završen je jedan desorpcioni ciklus i suspenzija je centrifugirana. Nakon toga, 25 cm³ je odliveno u novi sud i korišćeno za određivanje koncentracije jona olova koja se desorbovala nakon ovog ciklusa dok je druga polovina filtrata zajedno sa adsorbentom prebačena u novi sud. Suspenzija je zatim opet pomešana sa novih 25 cm³ čistog rastvora elektrolita (istog pH kao u adsorpcionom eksperimentu) i pri istim uslovima mešana 24 h. Na ovaj način sistemu je ponovo poremećena ravnoteža i za svaku koncentraciju Pb²⁺ jona i za svaki adsorbent urađena su po četiri desorpciona ciklusa. Desorpcione izoterme su dobijene tako što je koncentracija jona olova koja je ostala vezana za jedan ili drugi adsorbent prikazana u funkciji koncentracije tog jona u rastvoru.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Strukturne osobine alumosilikatnog minerala-zeolita omogućavaju njegovu modifikaciju u cilju dobijanja adsorbenta poboljšanih osobina, pogodnih za prečišćavanje voda kontaminiranih jonima olova. Moguća primena tako modifikovanog zeolita otvara interes za ovim materijalom, pa je njegova karakterizacija od velikog značaja.

Takođe, da bi se objasnile razlike u adsorpcionim kapacitetima prirodnog i jonima gvožđa modifikovanog zeolita urađena je detaljna karakterizacija adsorbenata pre i nakon zasićenja jonima olova. Obzirom da je modifikaciona procedura za dobijanje Fe(III)-modifikovanog zeolita zasnovana na metodi za dobijanje čistog getita, određena ispitivanja su rađena i na getitu pre i nakon adsorpcije jona olova.

Fizičko-hemijske osobine uzoraka prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita, u ovom radu su okarakterisane određivanjem hemijskog sastava, kapaciteta katjonske izmene, tačke nultog naelektrisanja, rendgenskom difrakcionom analizom i Ritveld/RIP analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energijsko-disperzivnom rendgenskom spektroskopskom analizom, transmisijom elektronskom mikroskopijom, određivanjem teksturalnih osobina, termijskom analizom i infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom, dok je getit okarakterisan upotrebom termijske, infracrvene analize sa Furijeovom transformacijom i određivanjem teksturalnih osobina. S obzirom da su eksperimenti adsorpcije jona olova urađeni na prirodnom (PZ) i Fe(III)-modifikovanom zeolitu (FeZ) veličine čestica $-0,043\text{ mm}$, fizičko-hemijska karakterizacija adsorbenata je urađena upravo na ovim frakcijama. Jedino je skenirajuća elektronska mikroskopija urađena i na adsorbentima veličine čestica $-0,8+0,6\text{ mm}$.

5.1.1. Određivanje hemijskog sastava prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Kvantitativnom hemijskom analizom određen je hemijski sastav prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Hemijski sastav prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	GŽ* %	PbO %
PZ	65,15	13,58	2,27	4,15	0,62	1,26	1,60	11,07	<0,01
FeZ	64,82	12,87	4,04	3,47	0,37	4,14	0,87	9,12	<0,01

* G.Ž. Gubitak žarenjem na T_{max}= 900°C

Rezultati prikazani u tabeli 4 su pokazali da PZ pored strukturnih katjona (silicijum i aluminijum) sadrži i kalcijum, natrijum, kalijum i magnezijum. Prirodni zeolit sadrži i značajnu količinu gvožđa, što je i karakteristično za stene vulkanskog porekla [111] dok su kalcijum, natrijum, magnezijum i kalijum katjoni koji kompenzuju višak negativnog naelektrisanja površine uzrokovan izostrukturnom zamenom silicijuma aluminijumom [94]. Iz analize hemijskog sastava se može videti da, iako je modifikaciona procedura urađena u jako baznoj sredini ne dolazi do značajnije promene sadržaja silicijuma i aluminijuma kod FeZ. Međutim, sadržaji kalcijuma i natrijuma se kod FeZ smanjuju u odnosu na prirodni, dok je sadržaj kalijuma, usled modifikacione procedure u prisustvu 0,1 mol/dm³ KOH znatno povećan kod FeZ u odnosu na PZ. Takođe, ispitivanja su pokazala da je sadržaj olova kod oba adsorbenta ispod detekcione granice. Iz prikazanih rezultata se može videti da je zbog modifikacije sa Fe(III) jonima, povećan i ukupan sadržaj gvožđa kod FeZ u odnosu na PZ.

Da bi se ispitalo u kojoj meri vezivanje jona olova utiče na hemijski sastav adsorbenata, urađena je kvantitativna hemijska analiza prirodnog (PZPb) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZPb) nakon zasićenja jonima olova i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Hemijski sastav jonima olova PZPb i FeZPb.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	GŽ* %	PbO %
PZ	65,12	13,50	2,25	3,47	0,39	1,15	1,07	10,53	2,22
FeZ	64,63	12,74	3,95	2,93	0,21	2,24	0,47	8,95	3,58

* G.Ž. Gubitak žarenjem na T_{max}= 900°C

Dobijeni rezultati su pokazali da se sadržaji silicijuma, aluminijuma i gvožđa ne menjaju značajnije nakon adsorpcije jona olova kod oba adsorbenta, što znači da nije

došlo do razgradnje struktura adsorbenata (oslobađanja silicijuma i aluminijuma), ali i da nije došlo do oslobađanja gvožđa. Međutim, nakon vezivanja jona olova sadržaji katjona Ca^{2+} , Na^+ , K^+ i Mg^{2+} se smanjuju. Naime, rezultati rendgenske analize (poglavlje 5.1.4.) su pokazali da prirodni i Fe(III)-modifikovani zeolit predstavljaju kompozite sastavljene od više faza. Međutim, jedino je klinoptilolitska faza jonoizmenjivačka. Stoga će jonska izmena jona olova i izmenljivih katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+) iz klinoptilolitske faze uvek dovesti do smanjenja koncentracije izmenljivih jona u oba adsorbenta. Pri tome se kod prirodnog zeolita najviše smanjuje sadržaj kalcijuma, zatim natrijuma i magnezijuma i najmanje kalijuma, dok se kod Fe(III)-modifikovanog zeolita, najviše smanjuje sadržaj kalijuma koji se usled modifikacije znatno lakše oslobađa vezivanjem jona olova u odnosu na prirodni zeolit, zatim kalcijuma, natrijuma i magnezijuma.

Iz rezultata određivanja hemijskog sastava dobijeno je da je ukupno smanjenje sadržaja katjona ($\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}$) kod PZPb u odnosu na PZ $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}) \sim 55 \text{ meq}/100 \text{ g}$, dok kod FeZPb u odnosu na FeZ $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}) \sim 81 \text{ meq}/100 \text{ g}$, što je veoma blisko ukupnim koncentracijama oslobođenih katjona određenih u filtratima nakon razdvajanja tečne i čvrste faze pri dobijanju PZPb i FeZPb - $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}) \sim 50 \text{ meq}/100 \text{ g}$, pri dobijanju PZPb, odnosno $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}) \sim 90 \text{ meq}/100 \text{ g}$ pri dobijanju FeZPb. Međutim, sadržaj olova u zasićenim uzorcima preračunato na koncentraciju jona olova iznosi $19 \text{ meqPb}^{2+}/100 \text{ g}$ kod prirodnog i $32 \text{ meqPb}^{2+}/100 \text{ g}$ kod Fe(III)-modifikovanog zeolita. Ove vrednosti su znatno niže u odnosu na maksimalne adsorpcione kapacitete adsorbenata koji su određeni pri dobijanju zasićenih uzoraka preračunavanjem razlike početne i koncentracije jona olova koja je ostala u filtratu nakon zasićenja uzoraka ($64 \text{ meqPb}^{2+}/100 \text{ g}$ za PZ i $128 \text{ meqPb}^{2+}/100 \text{ g}$ FeZ). Ukoliko bi joni olova bili homogeno raspoređeni u čitavoj masi PZPb, odnosno FeZPb, tj. u jednakoj količini vezani za aktivne centre i na površinama i u unutrašnjim delovima adsorbenata, vezane količine jona olova dobijene određivanjem hemijskog sastava i pri dobijanju zasićenih uzoraka bi bili približno isti. Dobijena značajna razlika u količini adsorbovanih jona olova ukazuje da joni olova nisu homogeno raspoređeni u čitavoj masi ni PZPb ni FeZPb.

Rezultati dobijeni određivanjem hemijskog sastava prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita su pokazali da se modifikacijom sadržaji gvožđa i kalijuma

povećavaju, dok se sadržaji natrijuma, kalcijuma i magnezijuma smanjuju, dok nepromenjeni sadržaji silicijuma i aluminijuma pokazuju da nije došlo do promene strukture minerala klinoptilolita u odnosu na polazni uzorak zeolita.

Rezultati određivanja hemijskog sastava uzoraka nakon vezivanja jona olova su pokazali da se sadržaji katjona Ca^{2+} , Na^+ , K^+ i Mg^{2+} smanjuju. Pri tome se kod prirodnog zeolita najviše smanjuje sadržaj kalcijuma, dok se kod Fe(III)-modifikovanog zeolita, najviše smanjuje sadržaj kalijuma. Takođe, nije došlo do značajnije promene koncentracija silicijuma, aluminijuma i gvožđa. Rezultati su ukazali i da se joni olova ne vezuju homogeno u čitavoj masi ni jednog adsorbenta.

5.1.2. Određivanje kapaciteta katjonske izmene prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

S obzirom da je jonska izmena jedan od najznačajnijih mehanizama uključenih u uklanjanju jona olova, blo je veoma važno odrediti kapacitet katjonske izmene (KKI) i prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ). Joni koji kod zeolita učestvuju u jonskoj izmeni su Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} , a njihova suma određuje ukupan kapacitet koji se najčešće izražava u jedinicama meq/100 g. Standardnom metodom sa 1 mol/dm³ rastvorom NH_4Cl [98] određene su vrste i sadržaji osnovnih katjona prisutnih u izmenljivom položaju oba adsorbenta i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 6.

Dobijeni rezultati su pokazali da se modifikacijom u jako baznoj sredini kapacitet katjonske izmene povećava sa ~146 meq/100 g za PZ na ~181 meq/100 g kod FeZ. Iz tabele 6 može se primetiti da se kod prirodnog zeolita sa amonijum jonom u najvećoj meri izmenjuju joni kalcijuma, dok se joni natrijuma, magnezijuma i kalijuma izmenjuju u znatno manjoj meri.

Tabela 6. Sadržaj izmenljivih katjona i KKI prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita.

Uzorak	Na^+ , meq/100 g	K^+ , meq/100 g	Ca^{2+} , meq/100 g	Mg^{2+} , meq/100 g	Σ , meq/100 g	Fe^{3+} , meq/100 g
PZ	23,50	15,50	85,00	22,50	146,50	<0,01
FeZ	17,87	92,95	48,75	21,66	181,20	<0,01

S obzirom da se kod Fe(III)-modifikovanog zeolita modifikacijom povećava sadržaj kalijuma, a smanjuje sadržaj kalcijuma, natrijuma i magnezijuma, najveći doprinos ukupnom kapacitetu katjonske izmene ima kalijum, dok se ostali katjoni Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} izmenjuju u znatno manjoj meri sa amonijum jonom. Takođe, tokom ovih ispitivanja merena je i koncentracija oslobođenih jona gvožđa. Rezultati su pokazali da joni gvožđa nisu u uzmenljivom položaju i ne utiču na kapacitet katjonske izmene.

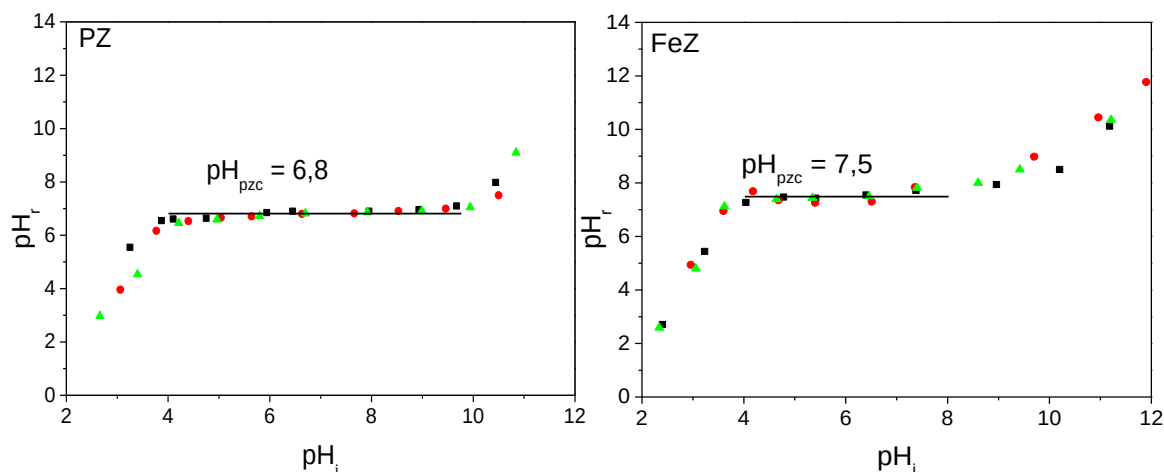
Rezultati određivanja kapaciteta katjonske izmene (KKI) prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita su pokazali da se modifikacijom u značajnoj meri povećava KKI, kao i da se kod prirodnog najviše izmenjuju joni kalcijuma, dok se kod modifikovanog zeolita najviše izmenjuju joni kalijuma. Rezultati su takođe pokazali i da se gvožđe dodato modifikacionom procedurom ne nalazi u lako izmenljivom položaju.

5.1.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Dobro je poznato da pH ima veoma važnu ulogu u adsorpciji katjona na mineralnim adsorbentima [7]. Od pH zavisi u kojem će se obliku metalni jon naći u rastvoru. Kao što je prikazano na slici 1 olovo u zavisnosti od pH može biti u obliku Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ i $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ [7]. Takođe, od pH zavisi i da li će doći do jonizacije hemijski aktivnih mesta na površini mineralnog adsorbenta. Fiol i Villaescusa [112] su pokazali da ukupno naelektrisanje površine adsorbenta može imati veoma važnu ulogu u adsorpcionim procesima, pa određivanje protonizacionog i deprotonizacionog ponašanja adsorbenta u vodenim rastvorima može biti korisno za objašnjenje mehanizma uklanjanja specifičnog zagađivača. pH na kojem je površina adsorbenta nultog naelektrisanja ($\sigma=0$) tj. pH pri kojem je količina negativno naelektrisanih jona (MO^-) jednaka količini pozitivno naelektrisanih jona (MOH_2^+) naziva se tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}). Na pH vrednostima višim od pH_{pzc} površina adsorbenta je negativno naelektrisana i može interagovati sa metalnim pozitivnim jonima. Na pH vrednostima nižim od pH_{pzc} površina adsorbenta je pozitivna i može interagovati sa negativnim jonima iz rastvora [99].

Da bi se ispitalo kako modifikacija prirodnog zeolita gvožđem u jako baznoj sredini utiče na naelektrisanje površine minerala, određene su tačke nultog

naelektrisanja polaznog (PZ) kao i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) i dobijeni rezultati prikazani su na slici 7 [113]. Kao što se može videti krive zavisnosti $pH_r=f(pH_i)$ su istog oblika i za PZ i za FeZ. Dobijeni platoi na krivama odgovaraju tačkama nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) adsorbenata i iznose 6,8 za PZ [113] i 7,5 za FeZ [114].



Slika 7. $pH_r = f(pH_i)$ za različite jonske jačine: (■) $[KNO_3] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; (●) $[KNO_3] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ i (▲) $[KNO_3] = 0,001 \text{ mol/dm}^3$.

Postoji više objašnjenja zbog čega dolazi do povećanja tačke nultog naelektrisanja kod FeZ u odnosu na PZ. Obzirom da je modifikaciona procedura za dobijanje Fe(III)-modifikovanog zeolita zasnovana na metodi za dobijanje čistog getita, za koji je poznato da ima $pH_{pzc}=9,4$ [115], tačka nultog naelektrisanja FeZ bi trebala biti jednaka ovoj vrednosti ukoliko bi površina bila potpuno prekrivena oksidom gvožđa. Međutim, rezultati određivanja hemijskog sastava (tabela 4) su pokazali da se modifikacijom prirodnog zeolita sadržaj gvožđa, izraženo u obliku Fe_2O_3 , povećao svega ~1,8 %, što zajedno sa vrednošću $pH_{pzc}=7,5$ za FeZ koja je između pH_{pzc} prirodnog zeolita i pH_{pzc} čistog getita ukazuje da je površina prirodnog zeolita modifikacijom samo delimično prekrivena gvožđe oksidom i/ili da je došlo do formiranja mešanog sistema gvožđe oksida i zeolita. Da prisustvo oksida gvožđa na površini minerala dovodi do povećanja tačke nultog naelektrisanja pokazali su i Basaldella i sar. [116] koji su određivali tačku nultog naelektrisanja kaolina pre i nakon modifikacije sa Fe_2O_3 koji je dodat u količini od 2 %. Ispitivanja su pokazala da Fe_2O_3 -modifikovani kaolin ima viši pH_{pzc} u odnosu na prirodni. Takođe je pokazano da nakon termijskog tretiranja uzoraka na 500 °C dolazi do povećanja pH_{pzc} oba uzorka ali i da je zbog prisustva Fe_2O_3 povećanje tačke nultog naelektrisanja znatno izraženije kod

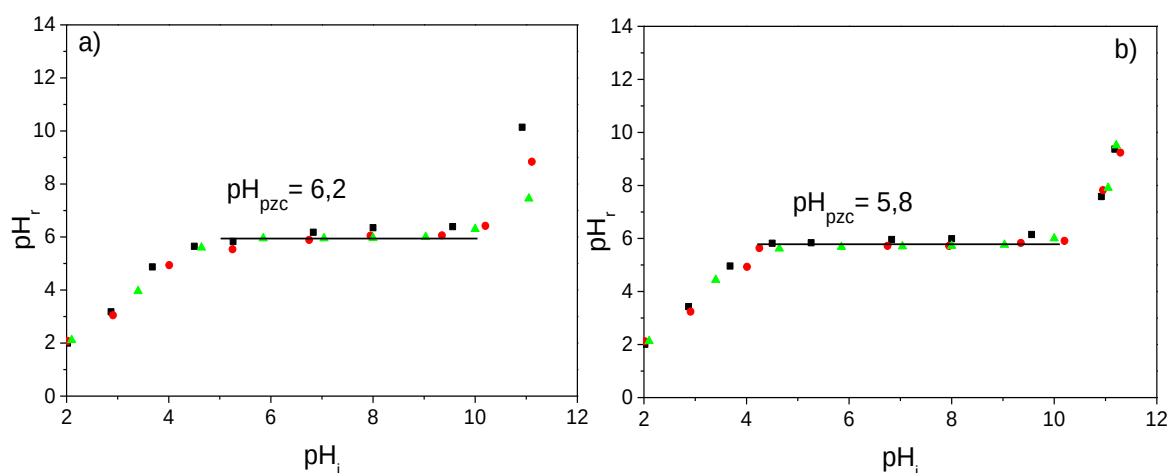
modifikovanog nego kod prirodnog kaolina. Međutim, Babić i sar. [117] su ukazali da pomeranje tačke nultog naelektrisanja ka višim vrednostima može nastati usled specifičnog vezivanja negativno naelektrisanih jona, dok su Lazarević i sar. [118] ukazali da niža vrednost pH_{pzc} odražava veću kiselost površine minerala, odnosno obrnuto, veća vrednost pH_{pzc} odražava veću alkalnost površine minerala.

Sa slike 7 se može videti da kod oba adsorbenta povećanjem početnih pH vrednosti do $pH_i=4,0$, ravnotežne vrednosti pH rastu, nakon čega krive zavisnosti $pH_r=f(pH_i)$ dostižu plateau. U intervalu početnog pH od 4,0 do 9,8 za prirodni i od 4,0 do 8,0 za Fe(III)-modifikovani zeolit ravnotežne pH vrednosti se ne menjaju. Platoi na krivama zavisnosti $pH_r=f(pH_i)$ označavaju opsege pH vrednosti u kojima se adsorbenti ponašaju kao puferi. Pri tim pH vrednostima dodavanje H^+ ili OH^- jona ne dovodi do promena ravnotežnih pH vrednosti i one su jednake tačkama nultog naelektrisanja [119]. Dalje povećavanje pH_i od 9,8 kod PZ i 8,0 kod FeZ dovodi do povećanja pH_r i krive zavisnosti $pH_r=f(pH_i)$ pokazuju porast. Dobijeni rezultati su pokazali da su površine prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita pozitivno naelektrisane pri $pH_i<4,0$; neutralne pri $4,0<pH_i<9,8$ za prirodni i $4,0<pH_i<8,0$ za Fe(III)-modifikovani zeolit i negativno naelektrisane pri $pH_i>9,8$ kod prirodnog i $pH_i>8,0$ kod modifikovanog zeolita. Kao što se sa slike 7 može videti zavisnost $pH_r=f(pH_i)$ kod PZ pokazuje širi plato u odnosu na FeZ. To znači da prirodni zeolit ima veći puferski kapacitet (relativna sposobnost pufera da se odupre promeni pH usled dodavanja H^+ ili OH^- jona) u odnosu na Fe(III)-modifikovani zeolit [120].

Takođe, sa slike 7 može se primetiti da se tačke nultog naelektrisanja oba adsorbenta ne menjaju sa promenom koncentracije elektrolita (KNO_3). To znači da nema specifične adsorpcije K^+ i NO_3^- , tj. da je KNO_3 inertan elektrolit. Iz toga se može zaključiti da je tačka nultog naelektrisanja i prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita nezavisna od jonske jačine [100].

Eksperimenti uklanjanja jona olova (poglavlje 5.2) upotrebom PZ i FeZ uglavnom su rađeni pri $pH_i=4,2$, što odgovara vrednosti pH pri kojoj se javljaju platoi na krivama zavisnosti $pH_r=f(pH_i)$ kod oba adsorbenta (slika 7). S obzirom da su površine adsorbenata pri takvom pH neutralne, može se zaključiti da površinsko naelektrisanje nije imalo uticaja na efikasnost vezivanja jona olova.

Kao što je poznato iz literature [117, 118] specifična adsorpcija katjona na čvrstoj površini pomera vrednost pH_{pzc} prema nižim vrednostima. Ovo pomeranje je više izraženo ukoliko je veća količina specifično vezanih katjona. Naime, specifična adsorpcija katjona na površini čvrste faze smanjuje broj aktivnih mesta dostupnih za vezivanje H^+ jona, kao posledica čega veći broj H^+ jona ostaje u rastvoru, što dovodi do snižavanja pH. Kako bi se ispitalo da li dolazi do specifične adsorpcije jona olova na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu određene su tačke nultog naelektrisanja oba adsorbenta nakon vezivanja jona olova i dobijeni rezultati prikazani na slici 8. Može se videti da povećanjem početnog pH do $\text{pH}_i=5,0$ kod PZPb i $\text{pH}_i=4,2$ kod FeZPb, ravnotežne vrednosti pH rastu, nakon čega krive zavisnosti $\text{pH}_r=f(\text{pH}_i)$ dostižu plateau. U intervalu početnog pH od 5,0 do 10,0 za PZPb i od 4,2 do 10,0 za FeZPb ravnotežne pH vrednosti se ne menjaju. Dalje povećavanje pH_i i kod PZPb i kod FeZPb dovodi do povećanja ravnotežnih pH vrednosti i krive zavisnosti $\text{pH}_r=f(\text{pH}_i)$ pokazuju porast. Dobijeni platoi na krivama odgovaraju tačkama nultog naelektrisanja i iznose 6,2 za PZPb i 5,8 za FeZPb. Niže pH_{pzc} vrednosti dobijene za PZPb i FeZPb u odnosu na PZ i FeZ ukazuju da na površinama oba adsorbenta dolazi do specifičnog vezivanja jona olova, dok niže pH_{pzc} vrednosti dobijene za FeZPb u odnosu na PZPb ukazuje da je veća količina jona olova specifično vezana za površinu modifikovanog u odnosu na prirodni zeolit.



Slika 8. $\text{pH}_r = f(\text{pH}_i)$ za jonima olova zasićen: a) prirodni zeolit (PZPb) i b) Fe(III)-modifikovani zeolit (FeZPb). Jonske jačine: (■) $[\text{KNO}_3] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; (●) $[\text{KNO}_3] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ i (▲) $[\text{KNO}_3] = 0,001 \text{ mol/dm}^3$.

Sa slike 8 se može takođe videti da zavisnost $\text{pH}_r=f(\text{pH}_i)$ kod FeZPb pokazuje širi plato u odnosu na PZPb. To znači da je puferski kapacitet Fe(III)-modifikovanog

zeolita nakon adsorpcije jona olova veći u odnosu na prirodni zeolit zasićen jonima olova. Takođe, se vidi da je širina platoa krive zavisnosti $pH_r=f(pH_i)$ kod PZPb manja u odnosu na PZ, dok je kod FeZPb veća u odnosu na FeZ, što ukazuje da specifično vezivanje jona olova povećava puferski kapacitet Fe(III)-modifikovanog zeolita, a prirodnog smanjuje [120]. Lazarević i sar. [118] su određivali tačku nultog naelektrisanja prirodnog i kiselinski aktiviranog sepiolita pre i nakon adsorpcije Pb^{2+} , Cd^{2+} i Sr^{2+} . Ispitivanja su pokazala da se tačke nultog naelektrisanja oba adsorbenta najviše smanjuju nakon adsorpcije Pb^{2+} , zatim Cd^{2+} dok se takva pojava ne zapaža nakon adsorpcije Sr^{2+} jona. Autori su takvu pojavu takođe objasnili specifičnim vezivanjem Pb^{2+} i Cd^{2+} jona, odnosno nespecifičnim vezivanjem Sr^{2+} jona dok je niža vrednost pH_{pzc} nakon adsorpcije Pb^{2+} jona u odnosu na Cd^{2+} jona uzrokovana većom količinom specifično adsorbovanih jona olova u odnosu na kadmijum.

Takođe, sa slike 8 vidi se da i kod PZPb i FeZPb jonska jačina ne utiče na vrednosti pH_{pzc} .

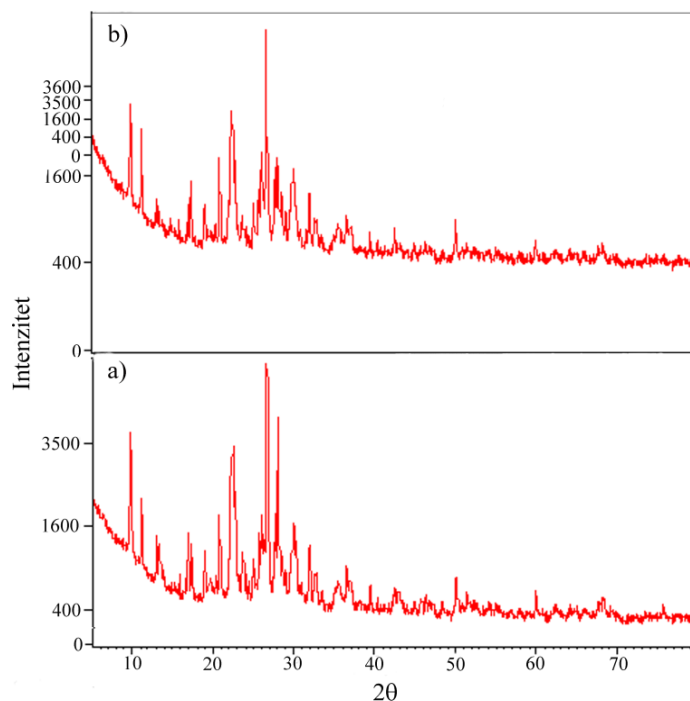
Određivanje tačke nultog naelektrisanja prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita pre i nakon adsorpcije jona olova je pokazalo da se modifikacijom prirodnog zeolita gvožđem u jako baznoj sredini povećava alkalnost površine zeolita, da se joni olova specifičnim silama vezuju za površine oba adsorbenta, ali da je koncentracija specifično vezanih jona olova na površini Fe(III)-modifikovanog zeolita veća u odnosu na prirodni zeolit. Ispitivanja su takođe pokazala i da prirodni zeolit ima veći puferski kapacitet u odnosu na Fe(III)-modifikovani zeolit, ali i da nakon vezivanja jona olova dolazi do njegovog povećanja kod modifikovanog odnosno smanjenja kod prirodnog zeolita.

5.1.4. Kvantitativna (Rietvild/Rip) rendgenska analiza prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Rendgenskom analizom polikristalnih uzoraka-prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) dobijeni su karakteristični difraktogrami koji su prikazani na slici 9 [114]. S obzirom da pri $2\theta > 80^\circ$ nisu dobijeni podaci koji su od značaja za ova ispitivanja, na slikama rendgenske analize ispitivanih uzoraka su prikazani samo delovi dijagrama do $2\theta = 80^\circ$. Utačnjena kvantitativna analiza kristalnih faza PZ i FeZ

(u težinskim %) dobijena pomoću Ritveldove/RIR metode pokazala je da se PZ sastoji od: klinoptilolita 69 (1) %, plagioklasa 18 (1) %, i kvarca 12 (1) %, a FeZ: klinoptilolita 75 (1) %, plagioklasa 12 (1) %, i kvarca 13 (1) %. Procenjeni udeo amorfne faze je bio ispod praga detekcije ove metode (<3%).

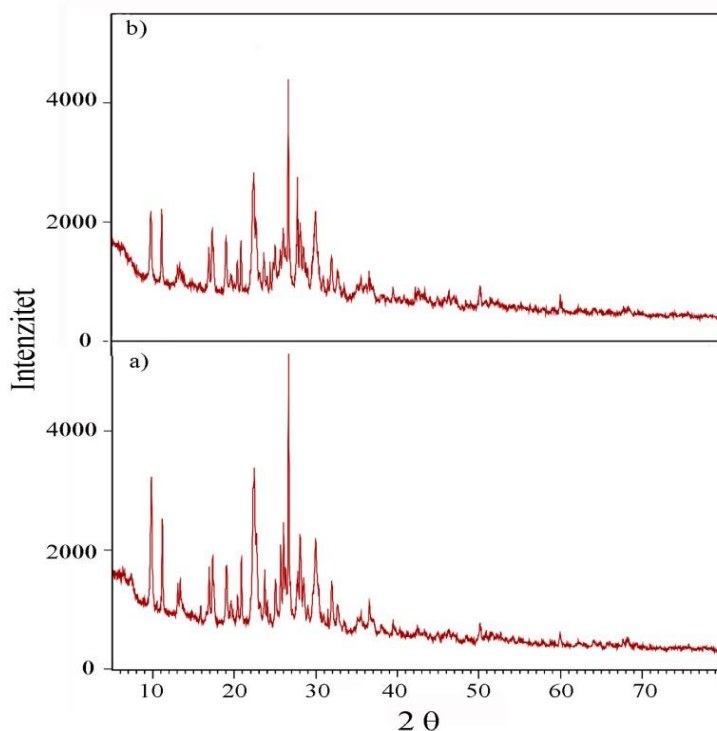
Pošto je Fe(III)-modifikovani zeolit dobijen po proceduri za dobijanje čistog getita, bilo je očekivano da se u difraktogramima pojave karakteristični pikovi Fe-hidroksida i/ili Fe-oksida. Međutim, rendgenskom analizom Fe(III)-modifikovanog zeolita nije utvrđeno prisustvo kristalnih faza gvožđa, odnosno, nije došlo do značajne promene u kristalohemiji uzoraka nakon modifikacije prirodnog zeolita gvožđem u jako baznoj sredini. Širina na poluvisini difrakcionih maksimuma klinoptilolita se malo, ali značajno povećala kod Fe(III)-modifikovanog zeolita (≤ 10 %). Takođe, intenziteti difrakcionih maksimuma svih kristalnih faza su se smanjili kod FeZ, što je posebno izraženo za karakteristične refleksije klinoptilolita. Ovakve promene na difrakcionom dijagramu FeZ znače da je modifikacijom jonima gvožđa u jako baznoj sredini došlo do smanjenja stepena kristaliniteta tj. povećanja amorfizacije svih kristalnih faza, a naročito klinoptilolita.



Slika 9. Rendgenski difraktogrami praha a) prirodnog i b) Fe(III)-modifikovanog zeolita. Uzorci su analizirani bez unutrašnjeg standarda.

Kako bi se ispitalo da li se olovo adsorbuje na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu u obliku kristalnih oksida, urađene su rendgenske analize oba adsorbenta nakon vezivanja jona olova. Difraktogrami rendgenske analize na polikristalnim uzorcima-olovo zasićenog prirodnog (PZPb) i Fe(III)-modifikovanog (FeZPb) zeolita prikazani su na slici 10 [121].

Utačnjena kvantitativna analiza kristalnih faza (u težinskim %) dobijena je pomoću Ritveldove/RIR metode pokazala je da se PZPb sastoji od: klinoptilolita 66 (1) %, mordenita 3 (1) %, plagioklasa 18 (1) %, i kvarca 12 (1) %, a FeZPb: klinoptilolita 73 (1) %, mordenita 3 (1) %, plagioklasa 14 (1) %, i kvarca 10 (1) %. Procenjeni udeo amorfne faze bio je ispod praga detekcije ove metode ($< 3\%$). Kao i kod polaznog FeZ ni kod FeZPb rendgenskom analizom nije utvrđeno prisustvo kristalnih faza gvožđa. Međutim, pažljiva analiza difraktograma jonima olova zasićenih uzoraka je pokazala: a) širina na poluvisini difrakcionih maksimuma klinoptilolita se povećala ($\sim 8-10\%$) kod FeZPb, što je isto kao kod FeZ i b) intenziteti difrakcionih maksimuma svih kristalnih faza su se smanjili kod FeZPb, a posebno klinoptilolita. Dalje, prisustvo karakterističnih pikova kristalnih Fe-Pb oksida/hidroksida nije utvrđeno na rendgenskim difraktogramima ni kod PZPb i kod FeZPb.



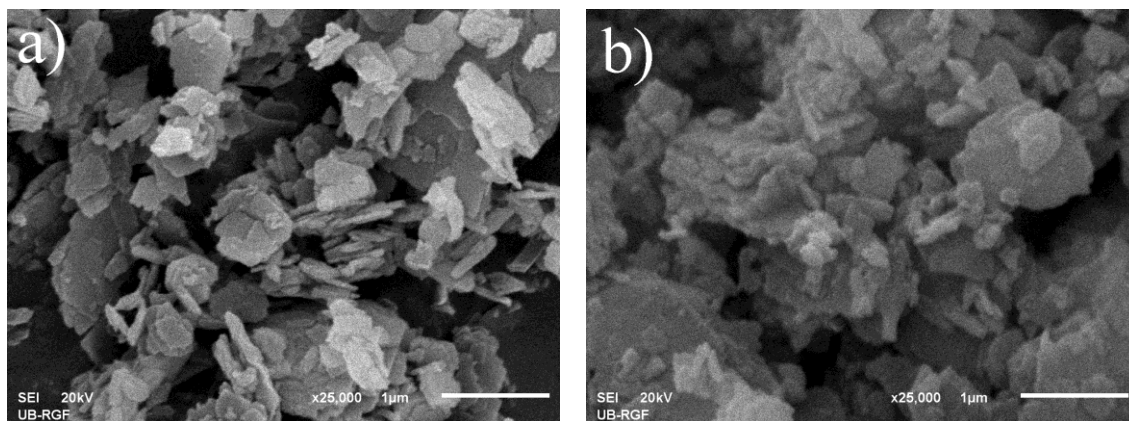
Slika 10. Rendgenski difraktogrami praha a) PZPb i b) FeZPb. Uzorci su analizirani bez unutrašnjeg standarda.

Zbog polifazne prirode uzoraka kao i kvaliteta podataka prikupljenih na konvencionalnom difraktometru nije bilo moguće visokokvalitetno strukturno utačnjavanje klinoptilolita u cilju dokazivanja varijacija vanmrežnih populacija između PZ i FeZ kao i PZPb i FeZPb.

Rezultati dobijeni rendgenskom analizom su pokazali da se modifikacijom ne menja značajnije kristalna struktura polaznog uzorka zeolita, kao i da nakon vezivanja jona olova ne dolazi do formiranja nove kristalne faze ni kod prirodnog ni kod Fe(III)-modifikovanog zeolita. Rezultati su takođe pokazali da se udeo amorfne faze kod oba adsorbenta pre i nakon vezivanja jona olova nije promenio i da je manji od 3 %.

5.1.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija i energijsko-disperzivna rendgenska spektroskopska analiza prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Kako bi se ispitale morfološke osobine prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita urađena je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energijsko-disperzionom rendgenskom analizom (SEM-EDS). Odgovarajući mikrografski prikazi površina prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) dati su na slici 11 [121].



Slika 11. SEM mikrografski prikaz polaznih uzoraka dobijeni pri uvećanjima x25000: a) PZ i b) FeZ.

Kao što se sa slike 11a može videti mikroskopska ispitivanja su pokazala da se prirodni zeolit sastoji iz velikog broja platela, jasno definisanih oblika, od kojih mnoge imaju pločastu formu, što je i karakteristično za (monokliničnu) kristalnu strukturu klinoptilolita. Ova ispitivanja su takođe pokazala da se nakon modifikacije prirodnog

zeolita gvoždem, u jako baznoj sredini, ne menjaju oblik, veličina i forma platela tj. ne dolazi do promena njegovih morfoloških osobina (slika 11b).

Energijsko-disperzionom rendgenskom analizom urađena je semikvantitativna elementarna analiza površina prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita. S obzirom da su ispitivani uzorci bili u fino praškastom obliku, kako bi se izbegle greške merenja i dobila što veća homogenost, najpre su napravljene ravne površine kao što je prikazano na slici 13 koje su zatim analizirane. Za svaki uzorak urađena su snimanja na tri različite površine. Pri tome su u svim EDS spektrima detektovani sledeći elementi: Si, Al, O, Mg, Ca, K, Na, Fe i Ti približno istih sadržaja i njihove usrednjene vrednosti, izražene u obliku oksida, prikazane su u tabeli 7.

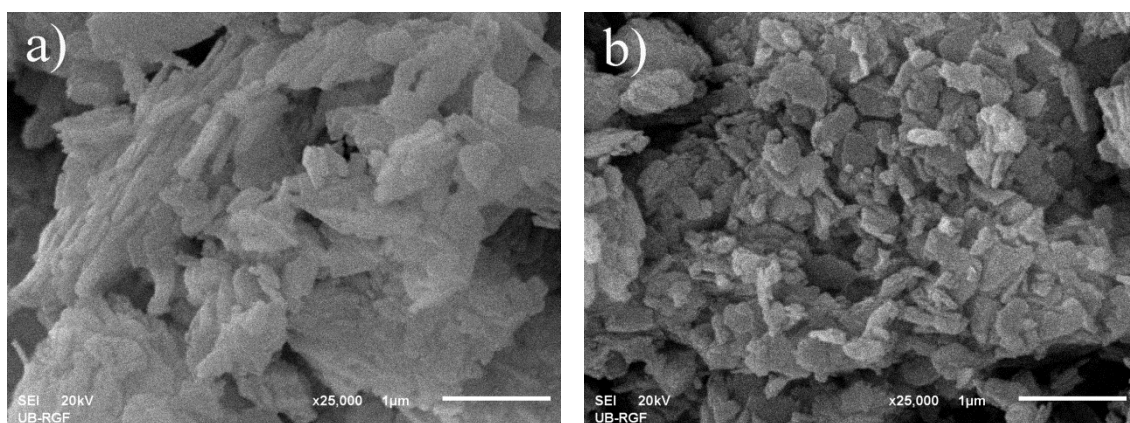
Tabela 7. Semikvantitativni sastav površina PZ i FeZ dobijen EDS analizom.

	Sastav, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ukupno
PZ	76,82	13,56	2,03	3,26	1,37	1,41	1,27	0,28	100
FeZ	71,80	12,71	5,70	2,18	1,60	5,81	0,49	0,46	100

Rezultati EDS analize su pokazali da se nakon modifikacije prirodnog zeolita sadržaj gvožđa i kalijuma povećava dok se sadržaj natrijuma i kalcijuma smanjuje. Sadržaj silicijuma i aluminijuma se neznatno smanjuje ali odnos Si/Al ostaje nepromenjen.

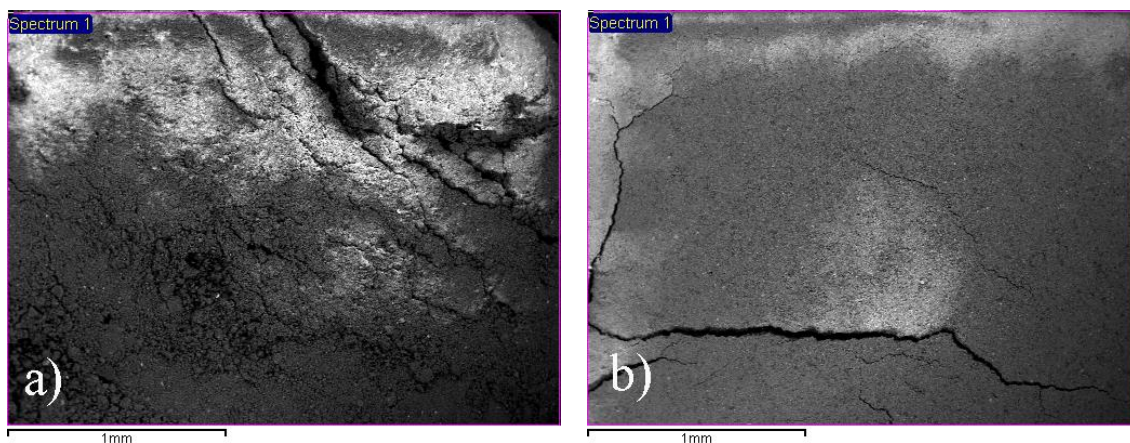
S obzirom da se EDS analizom određuje sadržaj elemenata na površini ispitivanog uzorka, važno je primetiti da je sadržaj detektovanih hemijskih vrsta dobijen ovom metodom različit u odnosu na sadržaj dobijen klasičnom hemijskom analizom prikazan u delu 5.1.1. kojom je određen ukupan sadržaj u uzorku. Kod prirodnog zeolita sadržaj gvožđa, kalcijuma i natrijuma određen EDS analizom je manji dok je sadržaj magnezijuma i kalijuma veći u odnosu na sadržaj ovih hemijskih vrsta dobijen klasičnom hemijskom analizom (tabela 4). Kod Fe(III)-modifikovanog zeolita sadržaj, kalcijuma i natrijuma određen EDS analizom je manji dok je sadržaj gvožđa, magnezijuma i kalijuma veći u odnosu na sadržaj ovih hemijskih vrsta dobijen klasičnom hemijskom analizom (tabela 4). Veći sadržaj kalijuma i gvožđa kod FeZ određen EDS analizom koji je pokazan snimanjem više različitih površina oba uzorka u odnosu na sadržaj određen klasičnom hemijskom analizom (tabela 4) ukazuje da se modifikacijom najviše na površini menja sadržaj ovih vrsta.

Kako bi se ispitaio uticaj adsorbovanih jona olova na morfološke osobine adsorbenata, kao i da bi se semikvantitativno odredio njegov sadržaj, urađene su SEM-EDS analize prirodnog (PZPb) i Fe(III)-modifikovanog (FeZPb) zeolita nakon zasićenja jonima olova. Odgovarajući mikrografski prikazi površina PZPb i FeZPb dati su na slici 12 [121]. Rezultati SEM analize visoke rezolucije su pokazali da se nakon vezivanja jona olova oblik, veličina i forma platela ne menjaju, tj. ne dolazi do promena morfoloških osobina ni prirodnog ni Fe(III)-modifikovanog zeolita.



Slika 12. SEM mikrografski prikaz uzoraka dobijeni pri uvećanjima x25000: a) PZPb i b) FeZPb.

Semikvantitativni sastavi površina PZPb i FeZPb određeni su EDS analizom. Za svaki uzorak urađena je analiza dve različite površine od kojih je po jedna prikazana na slici 13 i pri tome su detektovani sledeći elementi: Si, Al, O, Mg, Ca, K, Na, Fe, Pb i Ti približno istih sadržaja i njihove usrednjene vrednosti, izražene u obliku oksida, su prikazane u tabeli 8 [121].



Slika 13. Površine na kojima su urađene EDS analize: a) PZPb i b) FeZPb.

Tabela 8. Semikvantitativni sastav površine PZPb i FeZPb dobijen EDS analizom.

	Sastav, %									Ukupno
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	TiO ₂	
PZPb	72,51	12,62	2,07	2,70	1,12	1,13	0,78	6,76	0,31	100
FeZPb	61,73	11,08	5,23	1,20	1,30	3,93	0,19	15,26	0,08	100

Kao što se iz rezultata prikazanih u tabeli 8 može videti, sadržaji silicijuma, aluminijuma i gvožđa se ne menjaju značajnije nakon vezivanja jona olova na oba adsorbenta. To kao i rezultati određivanja hemijskog sastava klasičnom hemijskom analizom (tabela 5) potvrđuje da tokom vezivanja jona olova ne dolazi do razgradnje struktura adsorbenata (oslobađanja silicijuma i aluminijuma), ali i da gvožđe dodato modifikacionom procedurom kod FeZ nije u izmenljivom položaju u odnosu na jone olova.

Adsorbovana koncentracija jona olova određena EDS analizom PZPb iznosi 60 meqPb²⁺/100 g, a FeZ 137 meqPb²⁺/100 g, što je veoma blisko maksimalnim adsorpcionim kapacitetima određenih pri dobijanju zasićenih uzoraka preračunavanjem razlike početne i koncentracije jona olova koja je ostala u filtratu nakon zasićenja (64 meqPb²⁺/100 g za prirodni i 128 meqPb²⁺/100 g za Fe(III)-modifikovani zeolit).

Sadržaji katjona Ca²⁺, Na⁺, K⁺ i Mg²⁺ se kao i pri određivanju hemijskog sastava klasičnom hemijskom analizom (tabela 5) smanjuju kod oba adsorbenta nakon adsorpcije jona olova. Pri tome se kod PZPb najviše smanjuju sadržaji kalcijuma i natrijuma, zatim magnezijuma i najmanje kalijuma, dok se kod FeZPb, najviše smanjuje sadržaj kalijuma, zatim kalcijuma, natrijuma i magnezijuma.

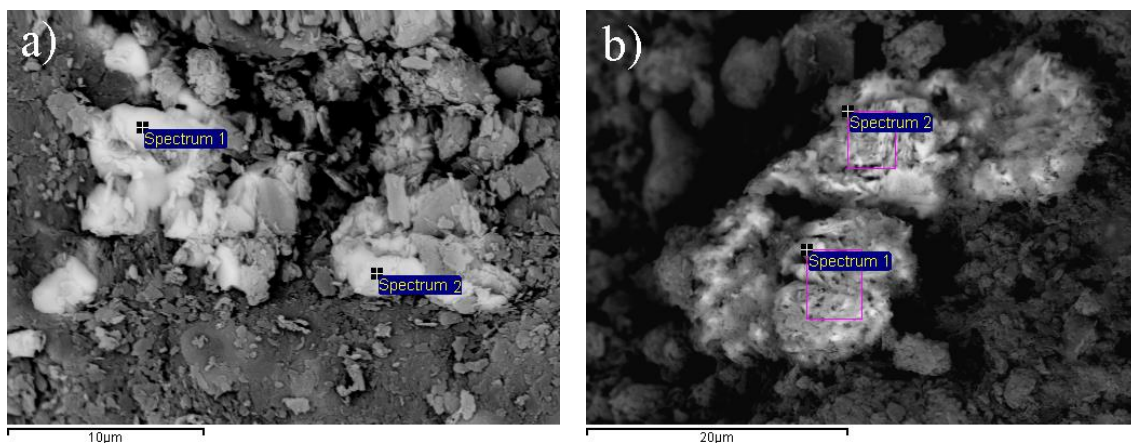
Ukupno smanjenje sadržaja katjona (Ca²⁺ + Na⁺ + K⁺ + Mg²⁺) kod PZPb u odnosu na PZ, odnosno FeZPb u odnosu na FeZ, iznosi $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+}) = 54$ meq/100 g pri vezivanju jona olova za prirodni zeolit i $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+}) = 100$ meq/100 g pri vezivanju jona olova za Fe(III)-modifikovani zeolit, što je veoma blisko vrednostima prikazanim u poglavlju 5.1.1. ($\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+}) \sim 55$ meq/100 g pri adsorpciji jona olova na prirodnom odnosno $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+}) \sim 81$ meq/100 g pri adsorpciji na Fe(III)-modifikovanom zeolitu), kao i vrednostima dobijenim pri dobijanju zasićenih uzoraka ($\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+}) \sim 50$ meq/100 g pri dobijanju PZPb odnosno $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+}) \sim 90$ meq/100 g pri dobijanju FeZPb).

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti sledeće:

- Dobro slaganje rezultata dobijenih EDS i klasičnom hemijskom analizom koji se odnose na ukupno smanjenje sadržaja Ca^{2+} , Na^+ , K^+ i Mg^{2+} kod PZPb u odnosu na PZ, odnosno FeZPb u odnosu na FeZ, koje je približno jednako koncentraciji oslobođenih katjona određenih u filtratima pri dobijanju zasićenih uzoraka, ukazuju da se uglavnom katjoni koji se nalaze na površinama oba adsorbenta oslobađaju vezivanjem jona olova.
- Približno jednaki sadržaji olova određeni EDS analizom površina PZPb i FeZPb i maksimalnih adsorpcionih kapaciteta dobijenih iz razlike polazne i koncentracije jona olova u filtratima nakon kontaktnog vremena-pri dobijanju zasićenih uzoraka, kao i znatno niži sadržaj olova određen klasičnom analizom hemijskog sastava PZPb i FeZPb ukazuju da se joni olova najvećim delom vezuju za površine adsorbenata.
- Nestehiometrijski odnos koncentracija adsorbovanih jona olova (koja je veća) i sume oslobođenih katjona (koja je manja), kod oba adsorbenta, ukazuje daje više procesa odgovorno za vezivanje jona olova i da se ono odvija po složenom mehanizmu.

Naime, iz literature [122] je poznato da joni olova mogu da grade komplekse sa različitim adsorbentima, kao što su aluminijum, minerali glina (npr. montmorilonit), magnezijum (III i IV) (oksi)hidroksidi, ali i da formiraju mononuklearne bi-dentalne komplekse (sa hematitom i getitom). Prema Serrano-u i sar. [123] joni olova mogu graditi komplekse reagujući sa površinskim hidroksilnim grupama adsorbenta kao što su $\equiv\text{FeOH}$ grupe iz Fe (oksi)hidroksida i/ili $>\text{SOH}$ grupe, gde je S silicijum ili aluminijum. Pri tome mogu nastati monodentalni ($>\text{FeOPb}^+$) i ($>\text{SOPb}^+$) ili bi-dentalni ($>(\text{FeOH})_2\text{PbOH}^+$)Pb i ($>(\text{SOH})_2\text{PbOH}^+$) kompleksi. Lee i sar. [124] su ukazali da joni teških metala mogu koprecipitirati ili koagulisati na površini adsorbenta pri višim pH vrednostima, dok su Lu i sar. [125] pokazali da na $\text{pH} \approx 4$ može doći do koprecipitacije Pb^{2+} jona na površini gvožđe (oksi)hidroksida, kao i da je ovaj proces znatno efikasniji u uklanjanju jona olova iz vodenog rastvora nego adsorpcija pri istim eksperimentalnim uslovima. Pri snimanju površina PZPb i FeZPb skenirajućom elektronskom mikroskopijom, aglomerati olova, koji bi ukazali da dolazi do koprecipitacije ili koagulacije nisu primećeni. Međutim, kao što se može videti sa slike 14 [121], pri snimanju površina adsorbenata veličine čestica $-0,8+0,6$ mm zasićenih jonima olova (PZPb-K i FeZPb-K), primećeni su aglomerati sa visokim sadržajem olova (60 % Pb za PZPb-K i 72 % Pb za FeZPb-K) i kiseonika (24 % kod PZPb-K i 17 % kod FeZPb-K) i veoma niskim sadržajem silicijuma, aluminijuma, kalijuma, kalcijuma i gvožđa. To

ukazuje da je olovo u ovim aglomeratima u obliku kristalnog oksida. Međutim, obzirom da su ovi aglomerati veoma retki, može se zaključiti da je udeo koprecipiranog u odnosu na ukupno vezano olovo na površinama oba adsorbenta veoma mali, što je i razlog zbog čega kristali olovo oksida nisu bili vidljivi u XRPD spektrima jonima olova zasićenih adsorbenata. Odnosno, može se zaključiti da se joni olova pored jonskom izmenom najvećim delom vezuju za površine prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita površinskim kompleksiranjem.

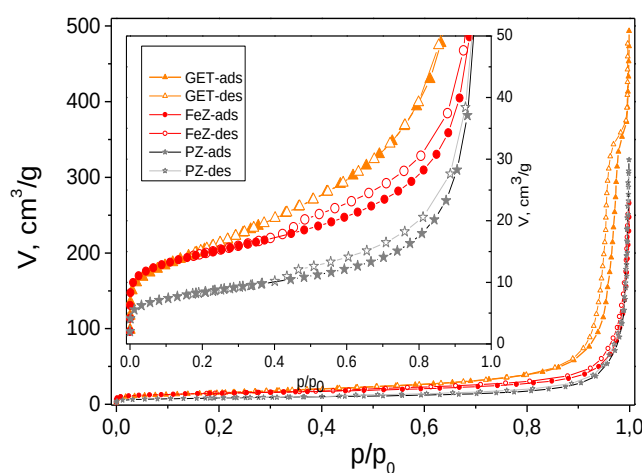


Slika 14. SEM mikrografski prikaz uzoraka: a) PZPb-K i b) FeZPb-K.

Rezultati dobijeni SEM-EDS analizom površina prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita su pokazali da se modifikacijom ne menjaju morfološke osobine polaznog zeolita, kao i da se sadržaji gvožđa i kalijuma na površini Fe(III)-modifikovanog zeolita značajno povećavaju. Rezultati su takođe pokazali da se nakon vezivanja jona olova, ne menjaju morfološke osobine adsorbenata, ali da dolazi do značajnijeg smanjenja sadržaja katjona Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Mg^{2+} . Pri tome se kod prirodnog najviše smanjuje sadržaj kalcijuma, a kod modifikovanog kalijuma. Dobijeni rezultati su pokazali i da se joni olova najvećim delom vezuju za površine adsorbenata, dok nestehiometrijski odnos koncentracija vezanih jona olova i smanjenja sadržaja izmenljivih katjona ukazuje da je više mehanizama odgovorno za uklanjanje jona olova iz vodenog rastvora upotrebom ova dva adsorbenta.

5.1.6. Određivanje teksturalnih osobina prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Teksturalne osobine prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) su ispitivane praćenjem fizisorpcije azota na $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$. Istom metodom ispitivana su i teksturalna svojstva čistog getita (GET) sintetisanog po istoj proceduri kao FeZ samo bez dodatka zeolita. Odgovarajuće adsorpciono-desorpcione izoterme dobijene iz zapremine adsorbovanog gasa u funkciji relativnog pritiska, prikazane su na slici 15 [121].



Slika 15. Adsorpciono-desorpcione izoterme molekula azota na PZ, FeZ i getitu (GET). Puni simboli označavaju adsorpcione grane dok prazni simboli označavaju desorpcione grane.

Dobijene izoterme, prema IUPAC-ovoj nomenklaturi pripadaju različitim tipovima [126]. Osnovne karakteristike izoterme čistog getita su postojanje slabo primetnog ali vidljivog platoa pri visokoj vrednosti relativnog pritiska, postojanje uskog histereza i skoro vertikalnih i paralelnih adsorpciono-desorpcionih histerezisnih grana kao i završetak desorpcionog histereza pri relativnom pritisku bliskom 0,85 što svrstava izotermu getita u tip IV sa histerezisom tipa H1.

Izoterma tipa IV karakteristična je za mezoporozne materijale, dok je histerezisni oblik tipa H1 karakterističan za materijale koji sadrže aglomerate ili zbijene približno uniformne sfere, koji kao takvi imaju veoma usku distribuciju pora. Vrednost maksimuma na krivoj distribucije pora ($D_{\text{max}}=44,7\text{ nm}$) preračunata na osnovu desorpcione grane merenja i vrednost specifične zapremine mezopora ($V_{\text{meso}}=0,489$

cm³/g) koja čini 93 % ukupne zapremine pora potvrđuje mezoporoznu teksturu čistog getita.

Adsorpciono-desorpcione izoterme prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita, prema IUPAC-ovoj nomenklaturi, pripadaju tipu II sa histerezisom tipa H3. Ovaj tip izoterme daju neporozni ili makroporozni materijali, a tip histerezisa je karakterističan za materijale koji sadrže agregate pločastih izgrađivačkih jedinica. Upravo ovakva morfologija je vidljiva na SEM mikrografijama prikazanim na slici 11.

Izoterme prirodnog i modifikovanog zeolita pri visokim vrednostima relativnog pritiska ne pokazuju plateau, a kod oba adsorbenta histerezis se završava pri relativnom pritisku od oko 0,42. Ovakav histerezis je karakterističan za mnoštvo materijala merenih azotom na -196 °C i ne daje informaciju o porama ova dva uzorka.

Rezultati preračunatih teksturalnih parametara za prirodni, Fe(III)-modifikovani zeolit i getit su prikazani u tabeli 9 [121].

Tabela 9. Teksturalne osobine prirodnog, Fe(III)-modifikovanog zeolita i getita.

Uzorak	S_{BET} , m ² /g	V_{tot}^* , cm ³ /g	V_{meso}^* , cm ³ /g	V_{mic}^* , cm ³ /g
Prirodni zeolit	30,2	0,135	0,078	0,012
Fe(III)-modifikovani zeolit	52,5	0,151	0,092	0,019
Getit	55,5	0,528	0,489	0,020

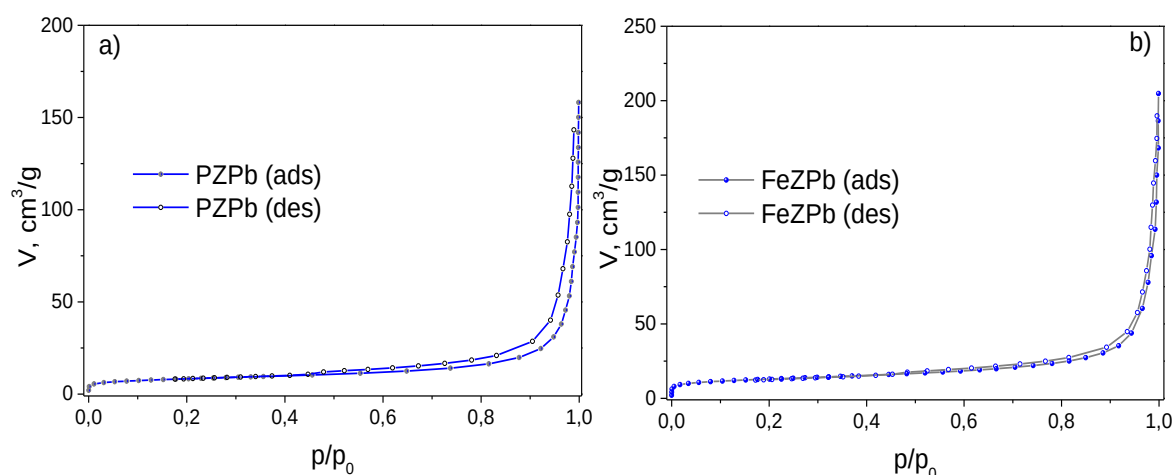
* V_{tot} - ukupna zapremina pora, V_{meso} - zapremina mezopora, V_{mic} - zapremina mikropora, S_{BET} - specifična površina dobijena BET metodom.

Dobijeni rezultati pokazuju da nakon modifikacije prirodnog zeolita jonima gvožđa dolazi do značajnog povećanja specifične površine (S_{BET}) sa 30,2 m²/g na 52,5 m²/g kod gvožđe modifikovane forme. Rezultati hemijske analize su pokazali da primenjeni postupak modifikacije prirodnog zeolita uzorkuje porast sadržaja gvožđa izraženo u obliku Fe₂O₃ u modifikovanom uzorku od 1,78 % (tabela 4). Međutim, SEM-EDS analiza je pokazala znatno veći sadržaj gvožđa izraženo u obliku Fe₂O₃ kod Fe(III)-modifikovanog zeolita u odnosu na prirodni (tabela 7), što ukazuje da je gvožđe kod FeZ uglavnom na površini minerala najverovatnije u obliku oksida i/ili hidroksida što daje objašnjenje za tako značajno povećanje specifične površine, tako da je ona skoro jednaka specifičnoj površini čistog getita (tabela 9).

Jiménez-Cedilo i sar. [127] su takođe pokazali da prilikom modifikacije površine zeolita jonima gvožđa ili magnezijuma dolazi do povećanja specifične površine i takvu pojavu objasnili time da se osim jonske izmene jona gvožđa ili magnezijuma sa izmenljivim katjonima iz zeolita, izvesna količina metalnih jona taloži na površini zeolita i kao takvi povećavaju specifičnu površinu zeolita. U svojim ispitivanjima Doula [46] je pokazala da se kod gvožđe modifikovanog klinoptilolita jako mala količina jona gvožđa izmenjuje sa katjonima sa površine zeolita, kao i da prisustvo gvožđa u velikoj meri poboljšava njegove teksturalne osobine.

U odnosu na prirodni zeolit, porast specifične površine kod Fe(III)-modifikovanog zeolita preko povećanja zapremine mikropora (naročito ultra-mikropora sa prečnikom manjim od 1 nm) može da ukaže i na jonsku izmenu jona gvožđa i izmenljivih katjona (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}). Naime, tek nakon jonske izmene jona gvožđa malog prečnika i izmenljivih katjona većih dimenzija ove pore su postale dostupne za adsorpciju molekula azota [128]. Dodatno, porast zapremine mezopora nakon modifikacije jonima gvožđa potvrđuje da je na površini zeolita došlo do formiranja nove faze preko koje se osim jonskom izmenom gvožđe vezuje za površinu zeolita.

Ispitivanjem teksturalnih osobina prirodnog (PZPb) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZPb) nakon vezivanja jona olova dobijene su izoterme molekula azota na -196 °C koje su prikazane na slici 16, dok su preračunati teksturalni parametri dati u tabeli 10.



Slika 16. Adsorpcione izoterme molekula azota na PZPb (a) i FeZPb (b); ispunjeni simboli označavaju adsorpcionu granu, dok prazni simboli označavaju desorpcionu granu.

Izoterme i PZPb i FeZPb ostale su nepromenjene tj. pripadaju tipu II, što ukazuje da adsorpcija jona olova nije suštinski promenila teksturna svojstva ovih materijala. Ipak, poređenjem rezultata teksturalnih veličina prikazanih u tabeli 10 sa rezultatima teksturalnih veličina adsorbenata bez adsorbovanog olova (tabela 9) uočava se smanjenje vrednosti svih teksturalnih parametara, a posebno zapremine mezopora. Smanjenje ukupne zapremine pora i zapremine mezopora ukazuje da je adsorbat (Pb faza) u značajnoj meri vezan za površinu i PZ i FeZ što ukazuje da se vezivanje jona olova sa ovim materijalima, odvija i jonskom izmenom i hemisorpcijom na površinama.

Tabela 10. Teksturalne osobine PZPb i FeZPb.

Uzorak	S_{BET} , m^2/g	V_{tot} , cm^3/g	V_{meso} , cm^3/g	V_{mic} , cm^3/g
PZPb	29,70	0,082	0,042	0,011
FeZPb	46,50	0,131	0,058	0,017

Dobijeni rezultati su pokazali da nakon modifikacije prirodnog zeolita jonima gvožđa dolazi do značajnog povećanja specifične površine (S_{BET}) sa 30,2 m^2/g na 52,5 m^2/g kod gvožđe modifikovane forme. Obzirom da su rezultati hemijske analize pokazali da primenjeni postupak modifikacije prirodnog zeolita uzorkuje porast sadržaja gvožđa izraženo u obliku Fe_2O_3 u modifikovanom uzorku od 1,78 % i da je SEM-EDS analiza pokazala znatno veći sadržaj gvožđa na površini izraženo u obliku Fe_2O_3 kod Fe(III)-modifikovanog zeolita u odnosu na prirodni, ukazano je da je gvožđe kod FeZ uglavnom na površini minerala najverovatnije u obliku oksida i/ili hidroksida čime je objašnjeno tako značajno povećanje specifične površine tako da je ona skoro jednaka specifičnoj površini čistog getita (55,5 m^2/g). Takođe, modifikacijom su povećane i zapremine mikro- i mezopora, kao i ukupna zapremina pora. Određivanje teksturalnih osobina nakon vezivanja jona olova je pokazalo da adsorpcija jona olova nije suštinski promenila teksturna svojstva ovih materijala. Ipak, uočeno je smanjenje vrednosti svih teksturalnih parametara, a posebno zapremine mezopora. Smanjenje ukupne zapremine pora i zapremine mezopora ukazuje da je adsorbat (Pb faza) u značajnoj meri vezan za površinu i PZ i FeZ.

5.1.7. Termijska analiza prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

Termijska analiza daje značajne informacije o procesima dehidracije, dehidroksilacije i termijske stabilnosti alumosilikatnih minerala. U cilju jasnijeg uočavanja promena do kojih dolazi usled modifikacije prirodnog zeolita jonima gvožđa u baznoj sredini, pored termijske analize prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita urađena je i termijska analiza čistog getita (GET) dobijenog po istoj proceduri kao i FeZ, ali bez dodatka zeolita. Termogravimetrijske (TG), diferencijalno termogravimetrijske (DTG) i krive diferencijalne termijske analize (DTA) prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) prikazane su na slici 17a-c, dok su TG, DTG i DTA krive getita, zbog značajne razlike u skalama na y-osi date na slikama 17d-f.

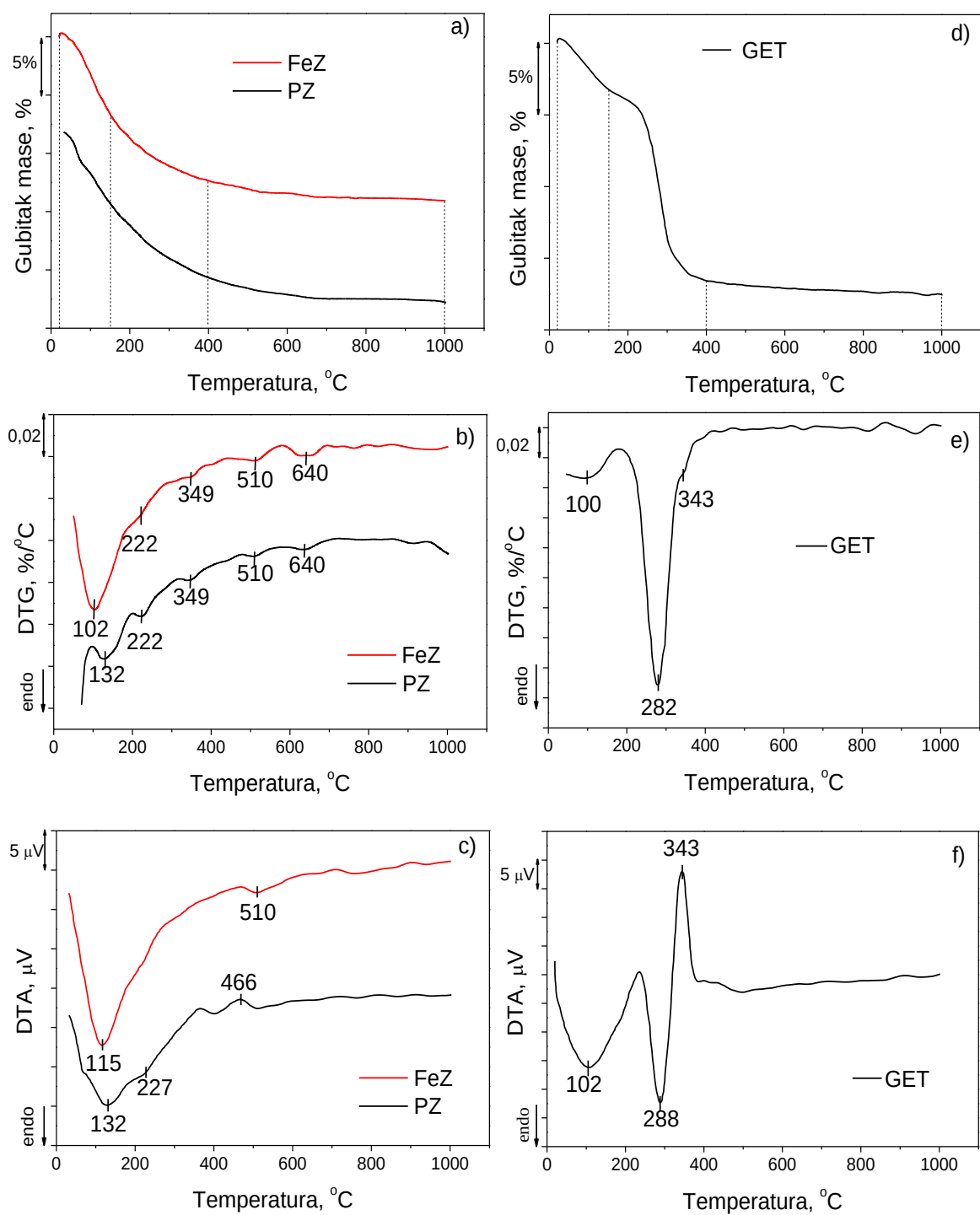
Kao što je prikazano na slici 17a, na TG dijagramu prirodnog zeolita uočava se kontinualni gubitak mase u temperaturnom opsegu 20-1000 °C. Klinoptilolit, uopšte, karakteriše veliki i nagli gubitak mase na TG dijagramu u temperaturnoj oblasti do 300 °C koji potiče od otpuštanja vode vezane za različite katjonske centre u kanalima zeolita (dehidracije), koji prati znatno sporiji gubitak mase pri daljem zagrevanju koji potiče od sporog otpuštanja strukturne vode (dehidroksilacije) [34].

Na TG dijagramu getita (slika 17d), za razliku od prirodnog zeolita, uočava se nekontinualni gubitak mase pri promeni temperature od 20 do 1000 °C pa se u odnosu na njega, temperaturski interval može podeliti na tri oblasti i to: 20-150 °C, 150-400 °C i 400-1000 °C. Gubitak mase getita u temperaturnoj oblasti 20-150 °C potiče od dehidracije. Nagli i značajni gubitak mase u temperaturnoj oblasti od 150 do 400 °C, koji je karakterističan za getit, potiče od gubitka vode usled transformacije u hematit [129, 130]:



a daljim zagrevanjem od 400 do 1000 °C ne dolazi do značajnije promene na TG dijagramu.

Rezultati termogravimetrijske analize prirodnog, Fe(III)-modifikovanog zeolita i getita prikazani su u tabeli 11.



Slika 17. TG, DTG i DTA krive PZ, FeZ (a-c) i GET (d-f).

Tabela 11. Gubici mase u odabranim temperaturskim intervalima za PZ, FeZ i GET.

	Gubitak mase, %			
	20-150 °C	150-400 °C	400-1000 °C	20-1000 °C
PZ	6,13	6,33	2,15	14,61
FeZ	6,97	5,72	1,71	14,40
GET	3,61	13,34	0,92	17,87

Sa slike 17a na TG dijagramu Fe(III)-modifikovanog zeolita se, kao i kod prirodnog, uočava kontinualni gubitak mase karakterističan za klinoptilolit i nije zabeležen gubitak mase koji je karakterističan za getit. U prvoj temperaturskoj oblasti, gubitak mase kod PZ bio je nešto niži u odnosu na FeZ, što ukazuje da je modifikaciona procedura pozitivno uticala na hidrofilnost površine zeolita. Međutim, u druga dva temperaturska intervala (150-400 °C i 400-1000 °C) gubici masa kod FeZ bili su približno isti i neznatno niži u odnosu na PZ što ukazuje da se modifikacionom procedurom nije značajnije promenio sadržaj strukturne vode polaznog zeolita. Približno jednake ukupne promene mase PZ i FeZ ukazuju da modifikacija prirodnog zeolita jonima gvožđa u jako baznoj sredini nije značajnije promenila termogravimetrijske osobine polaznog zeolita.

Na DTG dijagramu prirodnog zeolita, koji prati kinetiku promene mase sa promenom temperature (slika 17b) u temperaturskoj oblasti do 300 °C uočavaju se dva pika koji su povezani sa dehidratacijom i to sa maksimumima na 132 i 227 °C i tri pika u oblasti 300-1000 °C (349, 510 i 640 °C) koji su povezani sa dehidroksilacijom.

Na DTG dijagramu getita (slika 17e) uočavaju se dva pika i to: širok i slabije izraženi pik sa maksimumom na 100 °C koji potiče od dehidratacije, kao i oštar i veoma izražen pik sa maksimumom na 286 °C koji potiče od transformacije getita u hematit. Takođe, na DTG dijagramu getita se uočava i slabo izražen prevoj na 343 °C koji se odnosi na rekristalizaciju hematita [129].

Na DTG dijagramu Fe(III)-modifikovanog zeolita (slika 17b) uočavaju se isti pikovi kao kod prirodnog zeolita i ne uočavaju se pikovi karakteristični za getit. Kod FeZ je ka nižoj temperaturi (102 °C) u odnosu na prirodni zeolit (132 °C) jedino pomeren maksimum pika koji se odnosi na dehidrataciju, a veći intenzitet ovog pika kod FeZ u odnosu na PZ, kao i TG analiza, ukazuje na veći sadržaj vode vezane za različite katjonske centre. DTG pik čiji se maksimum kod prirodnog zeolita nalazi na 222 °C se kod FeZ javlja samo kao prevoj na istoj temperaturi.

Temperature karakterističnih maksimuma prirodnog, Fe(III)-modifikovanog zeolita i getita određene diferencijalnom termijskom analizom prikazane su u tabeli 12.

Na DTA krivoj prirodnog zeolita (slika 17c) uočavaju se endoterman pik sa maksimumom na 132 °C i prevoj na 227 °C koji su karakteristični za kalcijum-klinoptilolit iz ležišta Zlatokop, Srbija [131] i koji potiču od dehidratacije koja je i

praćena gubitkom mase. Međutim, na višim temperaturama, spori proces dehidroksilacije praćen postepenim smanjenjem mase, nije imao efekta na DTA dijagramu prirodnog zeolita. Egzoterman pik sa maksimumom na 466 °C odgovara oksidaciji pirita koji je kao nečistoća prisutan u polaznom uzorku zeolita [34]. Naime, ranijim ispitivanjima zeolita iz ležišta Zlatokop, Srbija, ustanovljeno je da uzorak Ca-klinoptilolita sadrži pirit kao nečistoću, kojeg zbog niskog sadržaja nije bilo moguće identifikovati XRPD analizom [132].

Tabela 12. Karakteristične temperature DTA dijagrama za PZ, FeZ i GET.

	Gubitak mase, %		
	T (°C), endo		T (°C), egzo
PZ	132	227	466
FeZ	115	510	-
GET	102	288	343

DTA dijagram prikazan na slici 17f je karakterističan za gelove gvožđe oksida koji sadrže getit i hematit dobijenih „starenjem“ suspenzije hidroksida i gvožđe hlorida pri pH ~10 (što je i procedura po kojoj je dobijen getit u ovim istraživanjima), pri čemu se „starenjem“ povećava količina kristalnog getita [129, 130]. Endotermni pik sa maksimumom na 102 °C posledica dehidratacije i gubljenja slabo vezane vode. Drugi ednoterman pik sa maksimumom na 288 °C odnosi se na transformaciju getita u hematit, dok se egzoterman pik sa maksimumom na 343 °C odnosi na rekristalizaciju hematita i združivanja čestica u veće aglomerate, što nije praćeno promenom na TG krivoj (slika17d). Prema literaturi [129] što je egzotermni pik sa maksimumom na 343 °C većeg intenziteta, veća je količina kristalnog hematita u gelu, dok se oštrina i intenzitet endoternnog pika sa maksimumom na 288 °C povećavaju što je veći sadržaj kristalnog getita u gelu. Čist, sintetički, idealno kristalisan getit na DTA dijagramu pokazuje endotermnan pik sa maksimumom na 380 °C koji se sa smanjenjem veličine kristala i stepena kristaliniteta pomera prema nižim temperaturama do minimalno 190 °C. Endotermni maksimum dobijen pri ovim ispitivanjima je na 288 °C što ukazuje da je dobijeni getit veoma dobrog kristaliteta ali i da kristali imaju određene defekte i da nisu idealni.

Na DTA dijagramu Fe(III)-modifikovanog zeolita (slika 17c) uočava se jako izražen, endoterman, dehidratacioni pik, koji je, u odnosu na prirodni zeolit, pomeren ka nižim temperaturama i sa maksimumom na 115 °C, ukazuje na veću hidrofilnost FeZ u odnosu na PZ. Obzirom da su se tokom modifikacije, joni kalcijuma u značajnoj meri izmenili sa jonima kalijuma, prevoj na DTA krivoj na 227 °C koji je karakterističan za Ca-klinoptilolit kod FeZ nije bio vidljiv.

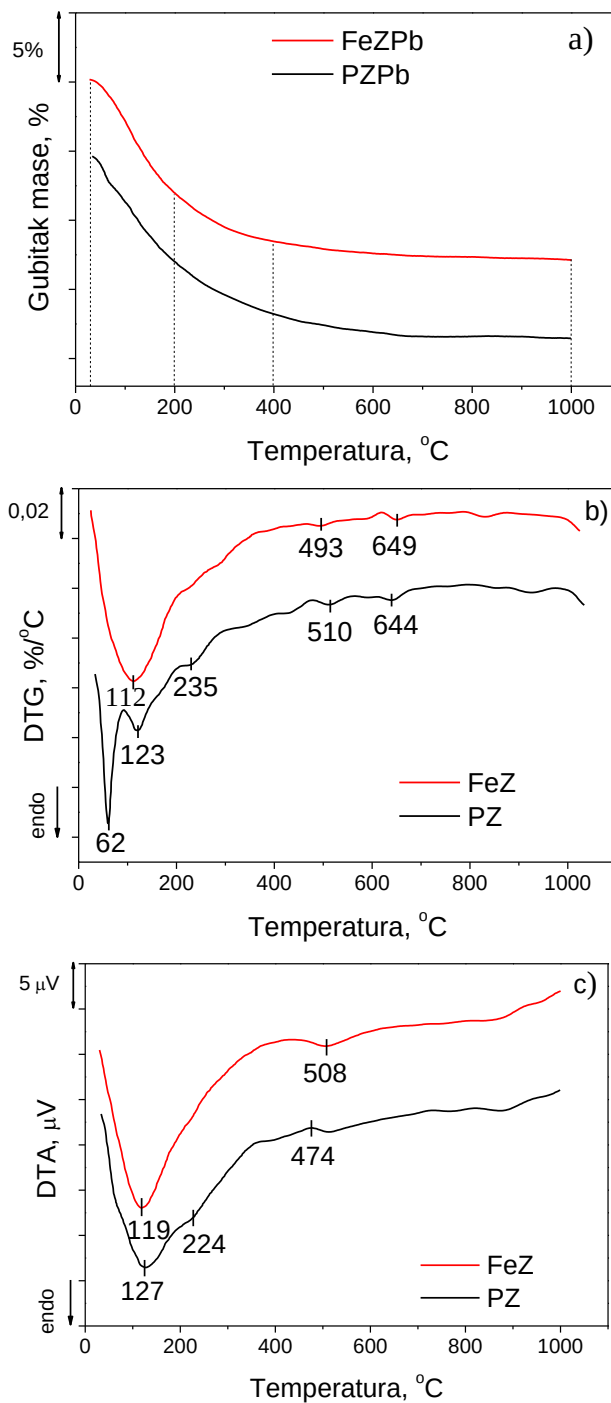
Takođe u DTA dijagramu Fe(III)-modifikovanog zeolita nisu uočeni karakteristični pikovi gvožđe hlorida i kalijum hidroksida koji su korišćeni za njegovo dobijanje. Pojava endotermnog pika sa maksimumom na 510 °C može biti indikacija da je kod FeZ gvožđe prisutno i u obliku getita, dok je pomeranje pika sa 288 °C (slika 17d) ka višim temperaturama uzrokovano prisustvom zeolita. Mali intenzitet ovog pika ukazuje da je sadržaj oksida gvožđa kod FeZ veoma mali, što je u saglasnosti sa rezultatima hemijske analize (poglavlje 5.1.1.) koja je pokazala da se sadržaj gvožđa modifikacionom procedurom povećava za svega 1,78 %, kao i rezultatima rendgenske i SEM analize kojima nisu detektovane kristalne faze gvožđa (poglavlja 5.1.4. i 5.1.5.).

Takođe, urađena su i termijska ispitivanja prirodnog (PZPb) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZPb) nakon zasićenja jonima olova i dobijeni rezultati su prikazani na slici 18.

Kao što se može videti oblici karakterističnih (TG, DTG i DTA) krivih se kod PZPb i FeZPb nisu značajnije promenili u odnosu na PZ i FeZ, redom. Na DTG i DTA krivama PZPb i FeZPb primećeno je smanjenje intenziteta karakterističnih pikova i pomeranje maksimuma do ± 10 °C. Za okside olova je poznato da na DTA krivoj pokazuju endotermne maksimume u temperaturskom intervalu od 100 do 700 °C [129]. Međutim, odsustvo novih DTA pikova kao i smanjenje intenziteta karakterističnih pikova kod PZPb i FeZPb u odnosu na PZ i FeZ ukazuju da se olovo ili nije vezalo u ovim oblicima ili ako jeste da je ovim oblicima prisutno u veoma maloj količini. To je u saglasnosti sa rezultatima XRPD analize kojom zbog niskog sadržaja nisu detektovani kristali olovo oksida, kao i sa rezultatima SEM analize, koja je pokazala da su na površini ipak prisutni, veoma retki aglomerati koji su uglavnom sastavljeni od olovo oksida (poglavlja 5.1.4. i 5.1.5.).

Rezultati termijske analize polaznih uzoraka su pokazali da na TG kao i na DTG dijagramu Fe(III)-modifikovanog zeolita nisu zabeležene promene koje su

karakteristične za getit, već, kao i kod prirodnog, promene, karakterističane za klinoptilolit. Takođe, zabeleženi su i približno isti gubici masa prirodnog i modifikovanog zeolita u čitavoj temperaturskoj oblasti. Iz DTA dijagrama Fe(III)-modifikovanog zeolita može se zaključiti da je zbog modifikacije povećana hidrofilnost FeZ u odnosu na PZ.



Slika 18. TG (a), DTG (b) i DTA (c) krive PZPb i FeZPb.

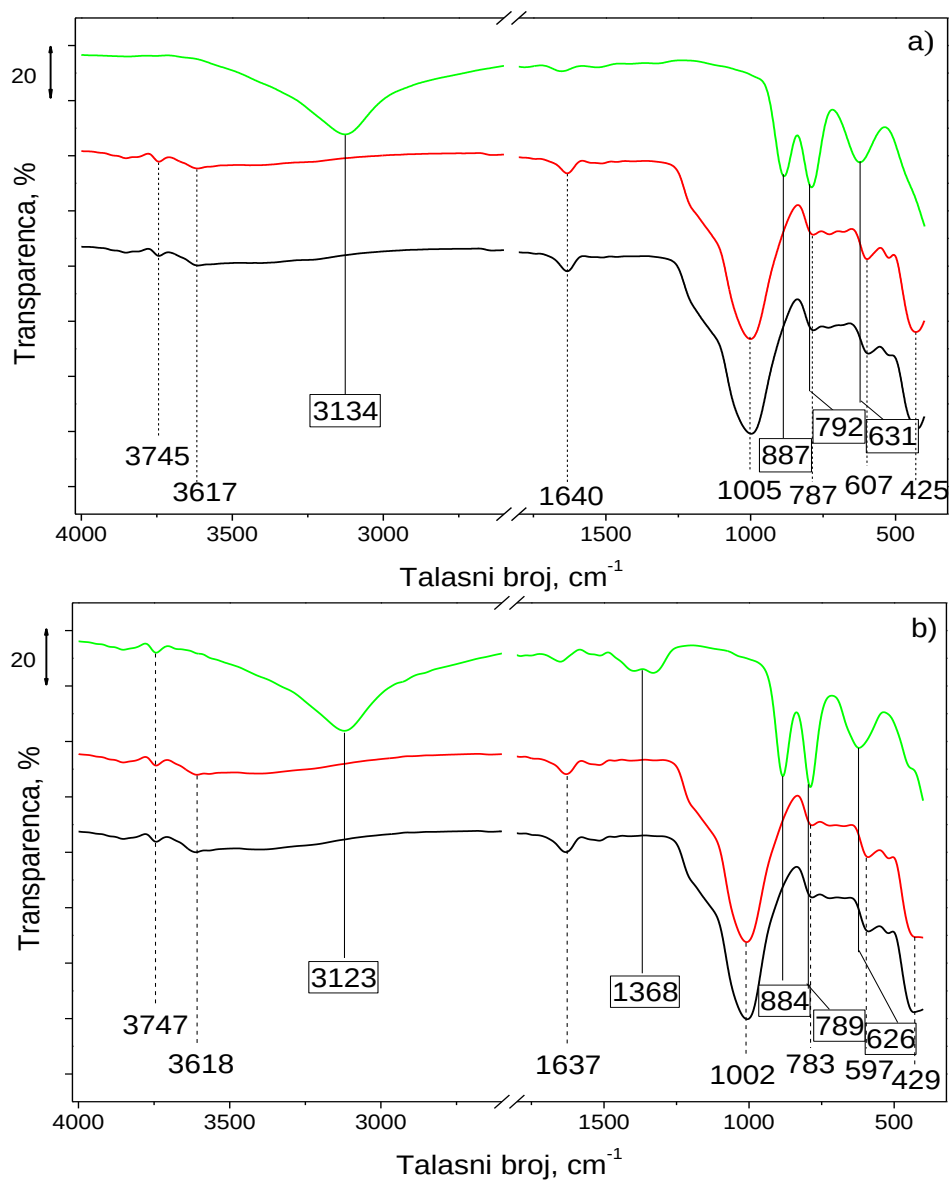
Ispitivanja su pokazala da kod Fe(III)-modifikovanog zeolita nije zabeležen gubitak mase ni pikovi karakteristični za getit, već naprotiv, gubitak mase i pikovi karakteristični za prirodni zeolit. Takođe, kod Fe(III)-modifikovanog zeolita nisu uočeni karakteristični pikovi gvožđe hlorida i kalijum hidroksida koji su korišćeni za njegovo dobijanje. Jedino je na DTA dijagramu FeZ primećen endoterman pik sa maksimumom na 510 °C koji je indicacija da je kod FeZ gvožđe prisutno i u obliku getita, dok je pomeranje pika sa 288 °C kod čistog getita na 510 °C kod FeZ objašnjeno prisustvom zeolita. Mali intenzitet ovog pika ukazao je da je sadržaj oksida gvožđa kod FeZ veoma mali. Termijska analiza prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita nakon vezivanja jona olova je pokazala da se oblici karakterističnih (TG, DTG i DTA) krivih nisu značajnije promenili u odnosu na polazne uzorke. Na DTG i DTA krivama zasićenih uzoraka primećeno je smanjenje intenziteta karakterističnih pikova i pomeranje maksimuma do ± 10 °C u odnosu na polazne. Odsustvo novih DTA pikova kao i smanjenje intenziteta karakterističnih pikova kod zasićenih u odnosu na polazne uzorke ukazuju da se olovo ili nije vezalo u obliku oksida ili ako jeste da je u takvom obliku prisutno u veoma maloj količini.

5.1.8. Infracrvena spektroskopska ispitivanja prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita

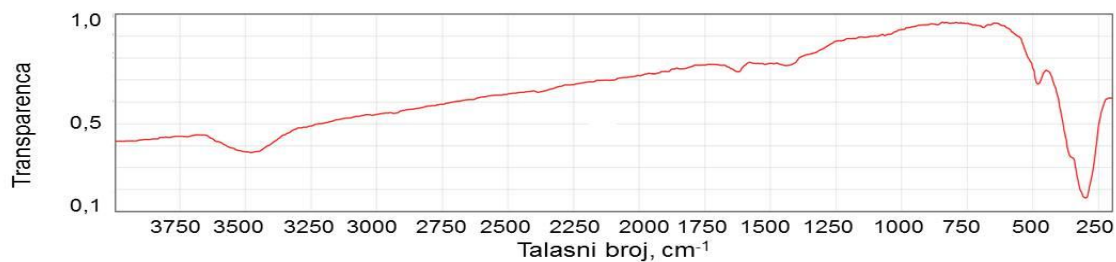
Kako bi se ispitalo u kojoj meri modifikacija prirodnog zeolita jonima gvožđa u baznoj sredini, utiče na njegove strukturne osobine kao i dodatno objasnile razlike u adsorpcionim kapacitetima prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita, urađena je infracrvena spektroskopska analiza prirodnog (PZ), Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) i getita (GET) i dobijeni spektri su prikazani na slici 19a, dok su odgovarajući spektri uzoraka nakon vezivanja jona olova (PZPb, FeZPb i GETPb) prikazani na slici 19b.

U infracrvenom spektru prirodnog zeolita (slika 19a) zapaža se nekoliko traka karakterističnih za klinoptilolit. Trake u opsegu frekvencija od 1150 do 400 cm^{-1} potiču od strukturnih vibracija. Traka na 1005 cm^{-1} potiče od asimetričnih istežućih vibracija Al-O-Si grupe koje se kod klinoptilolita obično javljaju na frekvencijama od 1150 do 930 cm^{-1} . Traka na frekvenciji 787 cm^{-1} potiče od simetrične Si-O-Si i Al-O-Al istežuće vibracije koje se obično javljaju na frekvencijama od 760 do 800 cm^{-1} , dok trake koje se javljaju u opsegu frekvencija od ≈ 600 do 400 cm^{-1} potiču od savijajućih Si-O i Al-O

vibracija [133, 134]. Dve trake slabih intenziteta u oblasti 3600-3800 cm^{-1} potiču od istežuće vibracije OH grupe, dok traka na 1640 cm^{-1} potiče od savijajuće H-O-H vibracije.



Slika 19. IC spektri prirodnog (—), Fe(III)-modifikovanog zeolita (—) i getita (—): a) pre i b) nakon zasićenja jonima olova. Uokvirene vrednosti se odnose na getit.



Slika 20. IC spektar olovo oksida.

U infracrvenom spektru getita (slika 19a) zapaža se traka na 3134 cm^{-1} koja potiče od istežuće vibracije OH grupe [135]. Trake koje se javljaju na frekvencijama nižim od 1000 cm^{-1} potiču od deformacija hidroksilnih grupa. Trake koje se javljaju na frekvencijama ~ 890 i $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ potiču od vibracija OH-grupa u i izvan ravni (001), redom, i označavaju se kao $\delta(\text{OH})$ i $\gamma(\text{OH})$ [136]. Spektralne linije getita koje se nalaze u ovoj oblasti su veoma značajne jer daju bitne informacije o stepenu kristaliniteta [136] i intenzitet ovih pikova opada sa smanjenjem kristaliniteta getita, kao npr. izlaganjem getita visokim temperaturama, tj. transformacijom u hematit [136].

U spektru Fe(III)-modifikovanog zeolita (slika 19a), međutim nisu uočene trake koje su karakteristične za getit, već se zapažaju iste trake kao kod prirodnog zeolita, bez promene u položaju i intenzitetu. Ovakvi rezultati ukazuju da je modifikacijom ili dobijen mešani sistem zeolita i gvožđe oksida, i/ili da je gvožđe u nekom drugom obliku vezano za površinu zeolita, s tim da je u oba slučaja njegova koncentracija veoma mala u odnosu na ukupnu masu modifikovanog zeolita (što je i potvrđeno ranije opisanim metodama). Ukoliko bi koncentracija vezanog gvožđa (i/ili gvožđe oksida) bila značajnija, u spektru FeZ, bi se morale pojaviti nove trake kao i promeniti intenziteti postojećih traka u odnosu na PZ.

U IC spektrima prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita nakon zasićenja jonima olova (PZPb i FeZPb, slika 19b) nisu uočene značajnije promene u intenzitetima i položajima traka, kao ni pojava novih traka. To ukazuje da nije došlo do strukturnih promena oba adsorbenta nakon vezivanja jona olova.

U spektru getita, takođe nije uočena značajnija promena intenziteta i položaja spektralnih linija karakterističnih za ovaj adsorbent.

U spektru je međutim, uočena pojava novih spektralnih linija, što je suprotno očekivanjima, s obzirom da je u eksperimentima adsorpcije (poglavlje 5.2) pokazano da getit vezuje najmanju količinu jona olova u odnosu na ostala dva adsorbenta.

Poređenjem spektara GETPb (slika 19b) i PbO prikazanog na slici 20 može se zaključiti da traka na 1368 cm^{-1} , kao i prevoj na frekvenciji nižoj od 500 cm^{-1} potiču od vezanog olovo oksida. Spektralna linija PbO na $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ nije vidljiva kod GETPb zbog veoma izražene trake getita na 3134 cm^{-1} koja potiče od istežuće vibracije OH grupe. Sve ovo ukazuje da je jedan od mehanizama vezivanja jona olova za getit površinska koprecipitacija olovo oksida. Zbog niskog sadržaja gvožđa u kristalnom

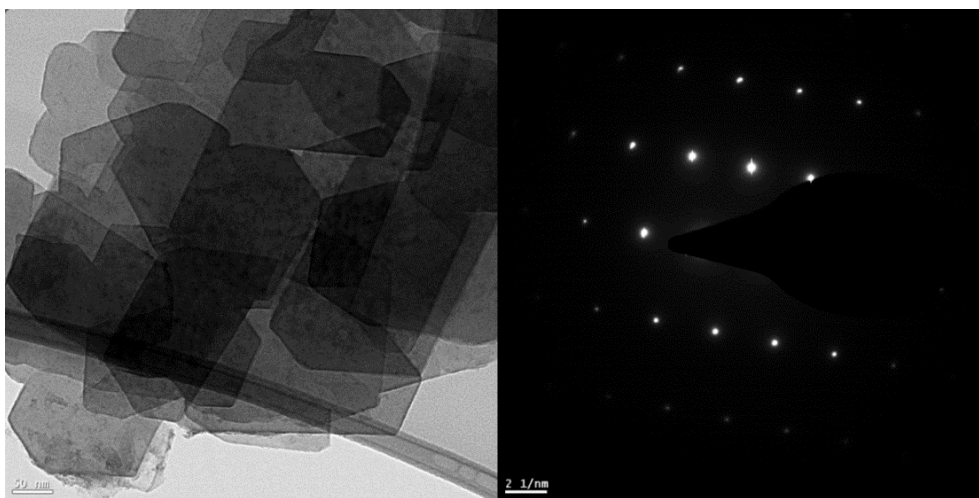
obliku u odnosu na ukupnu masu uzorka (što je pokazano odsustvom karakterističnih pikova na XRPD dijagramu), tj. malog broja aktivnih centara povoljnih za koprecipitaciju olovo oksida, koncentracija PbO kod FeZPb nije bila dovoljno velika da bi se karakteristični pikovi istaloženog olovo oksida mogli detektovati infracrvenom spektrofotometrijom kao i rendgenskom analizom. Međutim, retki aglomerati bogati oksidom olova snimljeni SEM analizom FeZPb i prikazanih na slici 14 potvrđuju da do taloženja na površini ipak dolazi.

Infracrvena spektroskopska analiza je pokazala da se modifikacijom nisu promenile strukturne osobine prirodnog zeolita, kao i da u spektru Fe(III)-modifikovanog zeolita ne postoje trake karakteristične za getit. Analiza uzoraka nakon vezivanja jona olova je pokazala da je olovo na površini getita delom prisutno i u obliku oksida PbO, dok takva pojava nije zabeležena kod PZPb i FeZPb, odnosno vezivanje jona olova nije uzrokovalo promene njihovih strukturnih osobina, dok odsustvo karakterističnih traka olovo oksida ukazuje da se olovo nije u značajnijoj meri vezivalo u tom obliku ni na prirodnom ni na Fe(III)-modifikovanom zeolitu.

5.1.9. Transmisiona elektronska mikroskopska analiza Fe(III)-modifikovanog zeolita zasićenog jonima olova

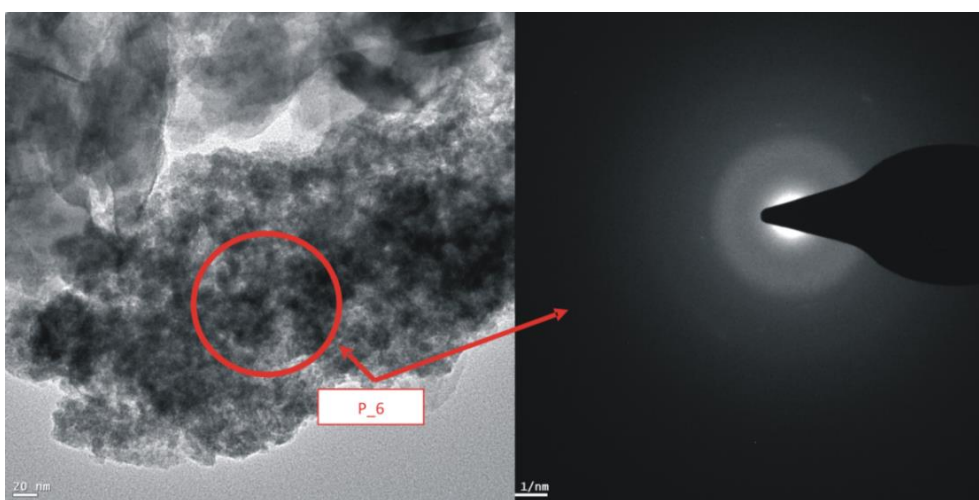
Transmisiona elektronska mikroskopska analiza urađena je na uzorcima Fe(III)-modifikovanog zeolita nakon vezivanja jona olova (FeZPb) (slika 21) [121]. Ova ispitivanja su pokazala da FeZPb sadrži značajnu količinu idiomorfni kristala klinoptilolita, plagioklasa i kvarca, što je kao i kod prirodnog zeolita takođe pokazano XRPD analizom (poglavlje 5.1.4.). EDS hemijska analiza urađena je na površinama tri različita idiomorfna kristala. Takođe, gvožđe i joni olova nisu detektovani u kristalnoj fazi. To može daukaže da joni gvožđa (dodati modifikacionom procedurom), odnosno olova (pri dobijanju FeZPb) nisu u značajnoj količini prisutni u kristalnoj strukturi zeolitskog minerala, da je sadržaj oksida gvožđa/olova takođe veoma nizak ili da su veoma nehomogeno raspoređeni na površini ispitivanog uzorka. Ovi rezultati potvrđuju i rezultate rendgenske (poglavlje 5.1.4.) i SEM analize (poglavlje 5.1.5.) da se modifikacijom prirodnog zeolita jonima gvožđa u jako baznoj sredini, kao i vezivanjem jona olova ne menjaju kristalne osobine polaznog zeolita. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima pronađenim u literaturi [60, 137] gde je je opisano da u

zavisnosti od modifikacione procedure, joni gvožđa mogu biti ili u zeolitskim kanalima ili formirati okso- ili hidroksi- komplekse na površini zeolita i to ili kao izolovane Fe(III) jonske vrste ali i kao kompleksi kao što su $(\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})^{4+}$ i FeO^+ ili binuklearni klasteri kao što su $[\text{HO}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}-\text{OH}]^{2+}$. Takođe, rezultati su u saglasnosti i sa rezultatima dobijenih SEM-EDS analizom kojom je pokazano da je sadržaj olova na površini znatno veći od sadržaja u ukupnoj masi uzorka (poglavlje 5.1.5.), a približno jednak maksimalnom adsorpcionom kapacitetu dobijenog pri dobijanju zasićenih uzoraka iz adsorpcionih izoterma.



Slika 21. Idiomorfni kristali klinoptilolita (levo) i difrakcioni dijagram (desno).

Takođe, TEM ispitivanja su pokazala i da uzorak sadrži i značajnu količinu amorfni agregata što se može videti sa slike 22 [121].

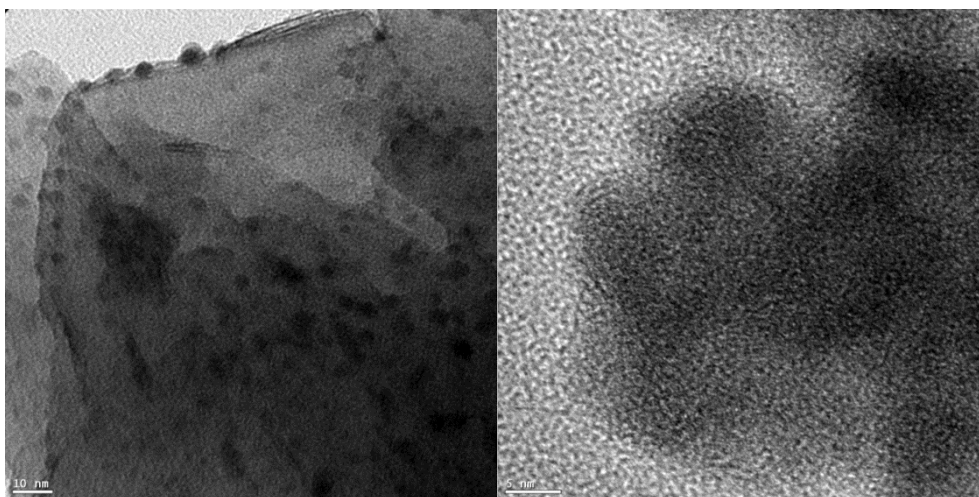


Slika 22. Snimljeni amorfni agregati (levo) i njihov difrakcioni dijagram (desno).

EDS analiza ovih amorfnih agregata je pokazala da se gvožđe i joni olova u značajnoj količini nalaze u ovoj fazi: detektovano je 15,2 % gvožđa i 7,5 % olovo.

TEM analizom je detektovana faza u kojoj se gvožđe najvećim delom nalazi, za razliku od ostalih metoda ispitivanja kojima ga ili nije bilo moguće detektovati (XRPD) ili je određeno da se nalazi na površini (SEM-EDS, određivanje poroznosti) ali ne i u kom obliku. Visok procenat olova u ovim amorfnim agregatima, kao i visok sadržaj gvožđa u ovoj fazi, ukazuje da gvožđe na površini minerala ima značajnu ulogu u vezivanju jona ovog teškog metala i da je veliki deo hemisorbovanih jona olova vezan upravo za gvožđe u ovim amorfnim agregatima na površini.

Dalje, transmisijom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije snimljene su površine kristala klinoptilolita pri čemu je utvrđeno prisustvo velikog broja sfernih nano-klastera (slika 23) [121] za koje se iz literature zna da nisu svojstveni i normalno se ne nalaze na površini kristala klinoptilolita. Zbog velike disperzije ovih klastera po površini nije bilo moguće odrediti njihov reprezentativni hemijski sastav, ali drugačiji kontrast slike u odnosu na kristal klinoptilolita ukazuje da ovi klasteri imaju drugačiji sastav od kristala zeolita. Drugim rečima, klasteri bi mogli biti oksidi gvožđa i/ili olova ali se to ovom tehnikom nije moglo utvrditi.



Slika 23. TEM mikrografija visoke rezolucije amorfnih sub-sfernih nano klastera i njihov položaj na površini kristala klinoptilolita.

Prisustvo, amorfnih agregata, kao i velikog broja nano-klastera, najverovatnije gvožđa, nanometarskih dimenzija (velike specifične površine), objašnjava zašto povećanje sadržaja gvožđa modifikacionom procedurom od svega 1,25 % tako drastično

povećava specifičnu površinu polaznog zeolita sa 30,2 na 52,5 m²/g, tako da je ona skoro jednaka specifičnoj površini čistog getita (55,5 m²/g), i ukazuje da se zbog vezivanja jona olova na klasterima nanometarskih dimenzija i amorfnim agregatima gvožđa, adsorpcioni kapacitet kod modifikovanog zeolita značajno povećao u odnosu na polazni zeolit, sa 64 na 128 meq/100 g.

5.2. Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora

Rezultati prikazani u poglavlju 5.1 koji se odnose na karakterizaciju prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita su pokazali da iako je modifikaciona procedura dovela do značajnih promena površinskih osobina, nije uzrokovala promene strukturnih karakteristika minerala klinoptilolita u polaznom uzorku zeolita. Sadržaji gvožđa i kalijuma na površini zeolita se modifikacijom u značajnoj meri povećavaju, sadržaji kalcijuma i natrijuma smanjuju, a silicijuma i aluminijuma ne menjaju značajnije. Takođe, pokazano je da modifikacija dovodi do povećanja kapaciteta katjonske izmene, kao i specifične površine, ali i da nema uticaja na termijske i morfološke osobine, kao i da ne menja kristalne osobine. Takođe, rezultati dobijeni transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM) su pokazali da se gvožđe, u velikoj meri nalazi u obliku amorfnih agregata na površini Fe(III)-modifikovanog zeolita, dok je TEM analiza visoke rezolucije pokazala da se gvožđe najverovatnije nalazi na površini i u obliku nano-klastera i najverovatnije u obliku oksida.

Ispitivani uzorci su pokazali karakteristike na osnovu kojih se moglo očekivati da će imati različitu efikasnost u vezivanju jona olova iz vodenih rastvora. Iz tih razloga je ispitana adsorpcija jona olova na ovim uzorcima pri različitim uslovima (početnom pH, početnoj koncentraciji jona olova, veličinama čestica adsorbenata, udelu čvrste faze, temperaturi, vremena), kako bi pored kapaciteta uklanjanja jona olova bili određeni i optimalni uslovi pri kojima do vezivanja jona Pb²⁺ dolazi. Takođe, s obzirom da potencijalna praktična primena adsorbenata zavisi i od stabilnosti nakon adsorpcije, urađeni su i adsorpciono-desorpcioni eksperimenti.

Najpre je urađen eksperiment adsorpcije jona olova na prirodnom zeolitu veličine čestica -0,043 mm (PZ-S), Fe(III)-modifikovanom zeolitu veličine čestica -0,043 mm (FeZ-S), zeolitu modifikovanom sa KOH po proceduri za dobijanje Fe(III)-

modifikovanog zeolita ali bez dodatka gvožđe hlorida (ZeOH) i getitu dobijenog po proceduri za dobijanje Fe(III)-modifikovanog zeolita ali bez dodavanja zeolita (GET). U pH-metrijskim merenjima (poglavlje 5.2.1.) je pokazano da pri početnim koncentracijama jona olova do 8600 mg/dm³ joni olova u sistemu postoje jedino u katjonskom obliku. Kako je predmet ove disertacije uklanjanje katjonskih jonskih vrsta olova iz vodenih rastvora, izabrana maksimalna polazna koncentracija Pb²⁺ jona, tj. 8600 mg/dm³ i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 13.

Tabela 13. Ispitivanje uklanjanja jona olova upotrebom PZ-S, FeZ-S, GET i ZeOH.

	PZ-S	GET	ZeOH	FeZ-S
q _e , meq/100 g	67	34	71	121

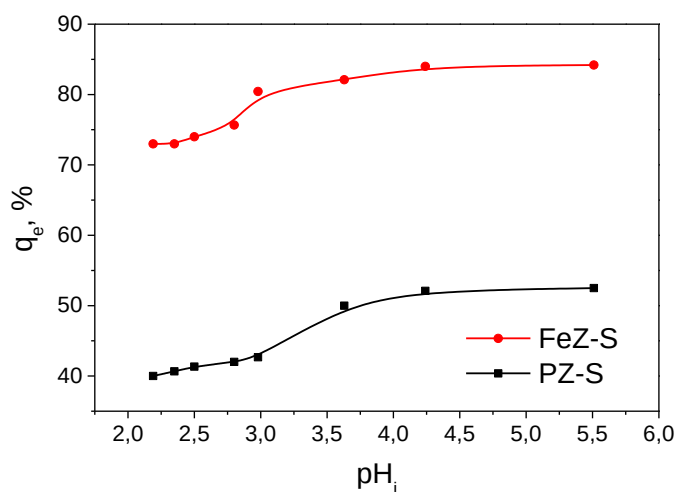
Rezultati prikazani u tabeli 13 su pokazali da Fe(III)-modifikovani zeolit vezuje najveću količinu jona olova, da KOH ne menja značajnije osobine prirodnog zeolita za uklanjanje jona olova, a da čist getit ima najnižu efikasnost. S obzirom da je FeZ-S uklonio najveću koncentraciju jona olova, dalja ispitivanja su rađena na ovom adsorbentu, a kako bi se rezultati mogli porediti, paralelno su rađeni i eksperimenti na prirodnom zeolitu.

5.2.1. Ispitivanje uticaja početnog pH na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora

Kao što je na slici 1. pokazano, u zavisnosti od pH sredine olovo može postojati u različitim jonskim oblicima (Pb²⁺, Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂ i Pb(OH)₃⁻) [7]. S obzirom da je najveća biodostupnost i pokretljivost jona olova kada se nalazi kao Pb²⁺ [8] u ovom radu je posebna pažnja posvećena uklanjanju ove jonske vrste iz vodenog rastvora, koja je dominantna pri pH <6,0. Kako bi se ispitaio uticaj početnog pH (pH_i) na uklanjanje katjonskih vrsta olova, a pre svega Pb²⁺ iz vodenog rastvora upotrebom PZ-S i FeZ-S početni pH je podešavan da bude u intervalu od 2,2 do 5,5 i dobijeni rezultati su prikazani na slici 24.

Kao što se sa slike 24 može videti, povećanjem početnog pH do 3,0 za PZ-S i do 2,8 za FeZ-S procenat uklonjenih jona olova (q_e) se ne menja značajnije. Daljom

promenom pH od 3,0 do 3,6 za PZ-S i od 2,8 do 3,0 za FeZ-S adsorpcija jona olova se povećava.



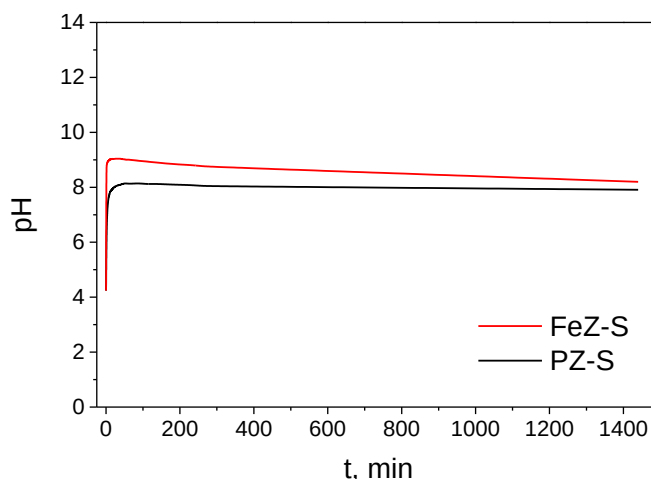
Slika 24. Procenat uklanjanja jona olova kao funkcija početnog pH.

U pH intervalu od 3,6 do 5,5 za PZ-S i od 3,0 do 5,5 za FeZ-S krive zavisnosti prikazane na slici 24 dostižu maksimume i oba adsorbenta pokazuju najveću efikasnost (53 % = 37 mg/g za PZ-S i 84 % = 59 mg/g za FeZ-S). Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da pH u ispitivanom intervalu nema značajnijeg uticaja na efikasnost adsorbenata za vezivanje jona olova, ali je bitno primetiti da oba adsorbenta vezuju najveću koncentraciju jona olova pri $pH > 4$. U literaturi je takođe pokazano da se pri $pH > 4$ ostvaruje najbolje uklanjanje jona olova na različitim adsorbentima, kao što je prirodni zeolit [70, 138, 139]. Međutim, još uvek nije opisano kako početni pH utiče na efikasnost adsorpcije Fe(III)-modifikovanog zeolita dobijenog kombinovanjem metoda za dobijanje getita i gvožđe prekrivenog zeolita.

Važno je primetiti da je u čitavom ispitivanom opsegu pH FeZ-S bolji i efikasniji adsorbent jona olova nego PZ-S, kao i da se njihove efikasnosti jednako menjaju sa promenom pH. Tako, pri najnižim vrednostima početnog pH razlika u efikasnosti uklanjanja jona olova iznosi 31 % (22 mg/g), pri $pH = 3,5$ razlika je 34 % (24 mg/g), dok je pri najvećem početnom pH razlika 31 % (22 mg/g).

S obzirom da je poznato da zeolit može interagovati sa vodoničnim ili hidroksilnim jonima iz vodenog rastvora i to ili preko hidrolize Al-O-Si veza ili preko rastvaranja površinskih slojeva zeolitskih čestica [140], proverena je i stabilnost oba adsorbenta u čisto vodenim rastvorima pri početnom $pH = 4,2$ za koji je pokazano da je

uklanjanje jona olova upotrebom PZ-S i FeZ-S najbolje. Pri tome je kontinualno praćena promena pH suspenzije u toku 24 h i nakon ovog perioda merena je koncentracija oslobođenih katjona (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{3+} , Si^{4+} , Al^{3+}) sa oba adsorbenta. Promena pH suspenzije prikazana je na slici 25 dok su koncentracije oslobođenih katjona prikazane u tabeli 14.



Slika 25. Kontinualno merenje pH u vremenskom intervalu (t) od 0 do 1440 min za PZ-S-destilovana voda i FeZ-S-destilovana voda sistem.

Kao što se može videti sa slike 25, pH suspenzije najpre raste, u prvih 40 min kontakta za PZ-S i 20 min za FeZ-S, nakon čega dostiže plato i neznatno se menja do kraja reakcionog vremena. Nakon uspostavljanja ravnoteže (24 h), ravnotežni pH suspenzije PZ-S u vodi je iznosio 7,9 dok je ravnotežni pH suspenzije FeZ-S u vodi iznosio 8,4. Veći ravnotežni pH FeZ-S u vodi u odnosu na PZ-S u vodi može biti posledica samog postupka modifikacije koji je rađen u jako baznoj sredini (pH oko 10), kao posledica koje je, kao što je pomenuto pri određivanju tačke nultog naelektrisanja (poglavlje 5.1.3.), povećano vezivanje vodoničnog jona iz rastvora, odnosno, povećano je ukupno površinsko negativno naelektrisanje modifikovanog u odnosu na nemodifikovani zeolit.

Tabela 14. Koncentracija oslobođenih katjona iz PZ-S i FeZ-S nakon kontakta sa destilovanom vodom u vremenu od 1440 min.

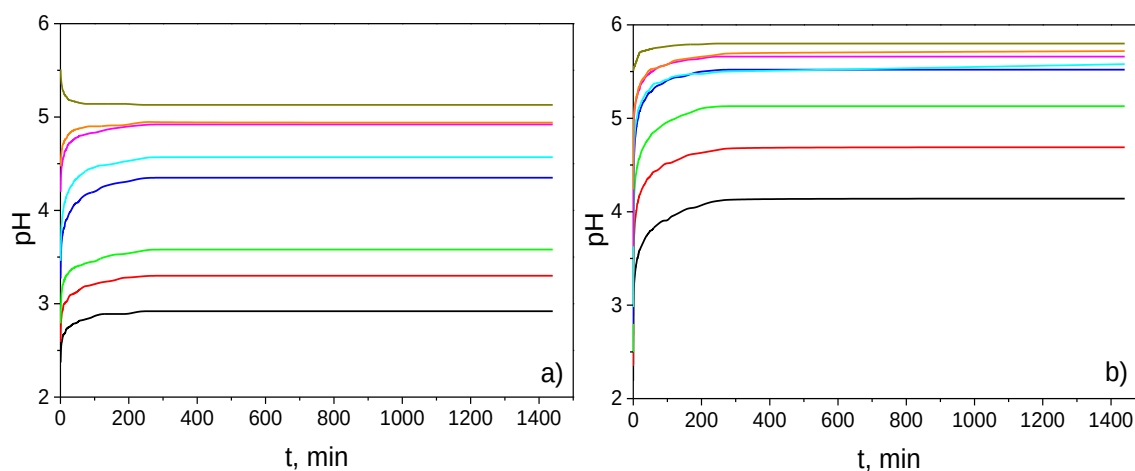
Količina oslobođenih katjona, meq/100 g							
	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$\Sigma_{\text{katjona}}^*$	Fe^{3+}	Al^{3+} , Si^{4+}
PZ-S	0,4	6,2	1,8	3,5	11,9	0,06	<0,03
FeZ-S	3,6	0,7	0,9	1,3	6,5	0,13	<0,03

* Σ_{katjona} = suma oslobođenih katjona K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

Nakon 1440 min, oba adsorbenta su adsorbovala oko 0,3 meq/100 g H^+ jona što je približno jednako početnoj koncentraciji H^+ jona u rastvoru pri $pH_i=4,2$. Iz tabele 14 se vidi da su sume koncentracija oslobođenih katjona (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) znatno više od koncentracije vezanih jona vodonika, što može da ukaže da dolazi i do izvesnog rastvaranja i PZ-S i FeZ-S u destilovanoj vodi. Međutim s obzirom da su i koncentracije oslobođenih katjona i jona gvožđa, aluminijuma i silicijuma veoma male, može se reći da su i PZ-S i FeZ-S veoma stabilni u vodenom rastvoru ali i da je FeZ-S stabilniji u odnosu na PZ-S.

Kako bi se odredilo koje su jonske vrste olova prisutne u sistemu u toku ovih ispitivanja, za svaki početni pH (slika 24) i svaki adsorbent, kontinualno su merene promene pH suspenzija u toku 24 h i dobijeni rezultati su prikazani na slici 26, dok su ravnotežne pH vrednosti za oba adsorbenta prikazane u tabeli 15.

Kao što se može videti iz rezultata prikazanih na slici 26 i tabeli 15 pH suspenzija u toku reakcionog perioda ne prelazi 6 što ukazuje da je pri datim eksperimentalnim uslovima olovo bilo u katjonskom i dominantno u Pb^{2+} obliku. Kod oba adsorbenta pri svim početnim pH vrednostima osim kod PZ-S za $pH_i < 5,0$ krive zavisnosti pH suspenzija od vremena najpre brzo rastu tokom 30 min nakon čega sledi stabilizacioni trend i na kraju se uspostavlja ravnoteža. Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže kod oba adsorbenta zavisi od početnog pH i najduže je za $pH_i=2,2$ (240 min kod PZ-S, odnosno 270 min kod FeZ-S) pri čemu je pH_r 2,9 kod PZ-S, odnosno 4,1 kod FeZ, a najkraće za $pH_i=4,2$ kod PZ-S (100min) pri kojem je pH_r 4,9, odnosno $pH_i=5,5$ kod FeZ-S (130 min) pri kojem je pH_r 5,8.



Slika 26. Promena pH sa vremenom tokom uklanjanja jona olova sa: a) PZ-S i b) FeZ-S. Početni pH: (—) 2,2; (—) 2,3; (—) 2,5; (—) 2,8; (—) 3,0; (—) 3,6; (—) 4,2; (—) 5,5.

Važno je istaći da su ravnotežne pH vrednosti, pri svim početnim pH kod uklanjanja jona olova sa FeZ-S veće nego sa PZ-S što može biti posledica modifikacione procedure u jako baznoj sredini, odnosno veće količine površinskog negativnog naelektrisanja u odnosu na prirodni [46, 60].

Tabela 15. pH suspenzije pre i nakon adsorpcije jona olova sa PZ-S i FeZ-S.

PZ-S		FeZ-S
pH _i	pH _r	pH _r
2,2	2,9	4,1
2,3	3,3	4,7
2,5	3,6	5,1
2,8	4,3	5,5
3,0	4,6	5,6
3,6	4,9	5,7
4,2	4,9	5,7
5,5	5,1	5,8

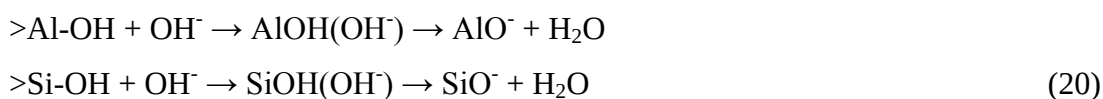
Porast pH suspenzije tokom procesa uklanjanja Pb²⁺ jona upotrebom PZ-S i FeZ-S može biti posledica kompetitivnog vezivanja jona vodonika i teškog metala na oba adsorbenta. Ovakvu pojavu opisao je veliki broj autora prilikom uklanjanja jona teških metala iz vodenog rastvora upotrebom klinoptilolita [94, 141, 142], ali u literaturi nije opisana promena pH na Fe(III)-modifikovanom zeolitu. Takođe, poznato je da aluminosilikati u prisustvu H⁺ i OH⁻ jona mogu da se ponašaju kao Bronštedove i Luisove kiseline i baze. Stoga, do porasta pH može doći i zbog protonizacije baznih mesta na površinama oba adsorbenta, što je posebno favorizovano pri niskim pH vrednostima, i to se može prikazati jednačinom [140]:



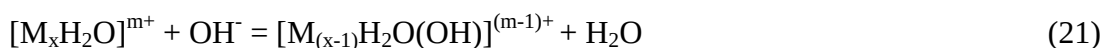
Gupta i Bhattacharyya [143] su proučavali uticaj pH na uklanjanje Ni²⁺ jona na glini kao adsorbentu. Prema ovim autorima pri niskim pH vrednostima površina minerala je potpuno pokrivena H₃O⁺ jonima pa metalni joni ne mogu biti kompetitivni sa njima, kao posledica čega je njihova adsorpcija minimalna. Kako se povećava početni pH smanjuje

se koncentracija H_3O^+ jona, kao posledica čega se smanjuje i njihova kompetitivnost za vezivanje za aktivne centre na adsorbentu u odnosu na jone teških metala, pa se pozitivno naelektrisani metalni joni mogu vezivati za slobodna mesta na površini adsorbenta. Padmavathy i sar. [144] su ovakvu pojavu opisali kao zajedničku i primenljivu za sve slučajeve uklanjanja metalnih katjona na čvrstoj površini u sredini različite kiselosti-bazičnosti.

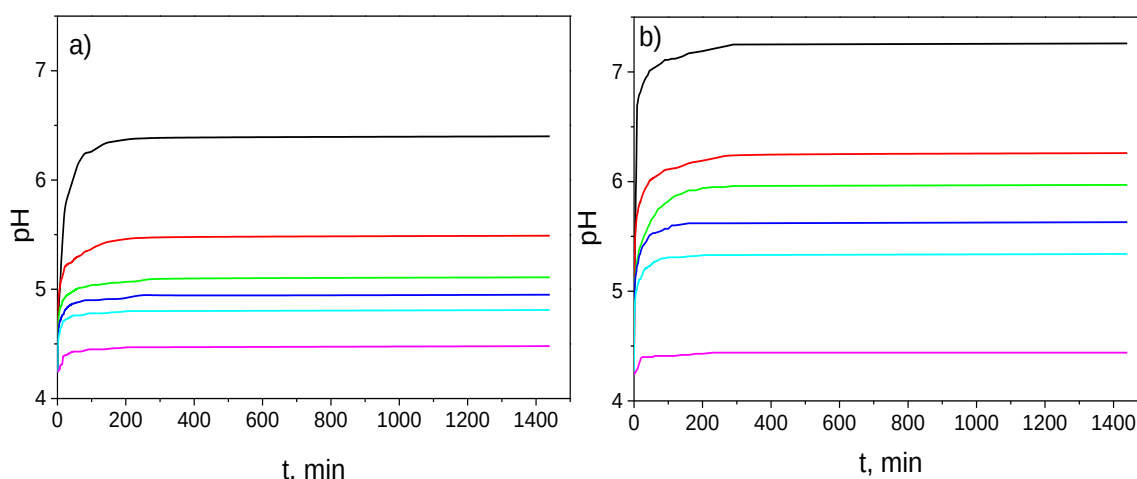
Dakle, duže vreme potrebno za dostizanje ravnotežnog pH kod FeZ-S (većeg površinskog negativnog naelektrisanja) u odnosu na PZ-S (manjeg površinskog negativnog naelektrisanja) posledica je vezivanja veće koncentracije jona vodonika, što je praćeno i većim ravnotežnim vrednosti pH kod modifikovanog u odnosu na prirodni zeolit. Sa slike 26 se takođe može primetiti da pri početnom pH rastvora 5,5 kada je adsorbent PZ-S dolazi do smanjenja pH vrednosti suspenzije. To se može objasniti time da se pri višim pH vrednostima OH^- grupe mogu vezivati na Bronštedovim kiselim mestima na površini PZ-S, što dovodi do oslobađanja H^+ jona u rastvoru, a samim tim i do opadanja pH vrednosti. Ova pojava se može opisati jednačinom [140]:



Takođe, do opadanja pH vrednosti može dovesti i uklanjanje vodoničnog jona iz zeolitske vode koja koordiniše izmenljive katjone M (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) [140]:



U okviru pH-metrijskih ispitivanja kontinualno su merene i pH vrednosti suspenzija vodenog rastvora jona olova i PZ-S ili FeZ-S pri uslovu kada je $\text{pH}_i=4,2$ i početne koncentracije Pb^{2+} jona u rastvoru (C_i) u opsegu od 350 do 8600 mg/dm^3 . Eksperimenti su rađeni kako bi se utvrdilo koje su sve jonske vrste olova prisutne u sistemu pri datim koncentracijama jona i početnom pH, kao i definisao trend promene pH suspenzija pri različitim početnim koncentracijama jona olova. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 27. Kao što se može videti, ukupne promene pH se kod oba adsorbenta smanjuju sa povećavanjem polazne koncentracije jona olova. pH suspenzija vodenog rastvora jona olova i PZ-S i FeZ-S najpre brzo rastu u toku reakcionog vremena, zatim pokazuju stabilizacioni trend i na kraju dostižu ravnotežne vrednosti.



Slika 27. Promena pH suspenzije vodenog rastvora Pb^{2+} i: a) PZ-S i b) FeZ-S kada je pH_i konstantat, a menja se početna koncentracija jona olova: (—) 350 mg/dm^3 ; (—) 700 mg/dm^3 ; (—) 1000 mg/dm^3 ; (—) 1400 mg/dm^3 ; (—) 2100 mg/dm^3 i (—) 8600 mg/dm^3 .

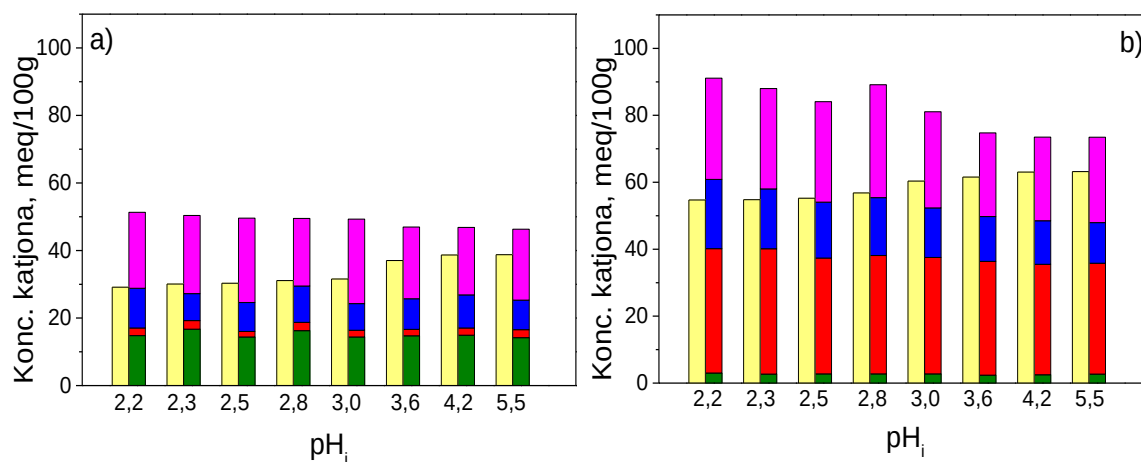
Vreme potrebno za dostizanje ravnoteže se kod oba adsorbenta smanjuje sa povećavanjem polazne koncentracije jona olova. Kod PZ-S, ono iznosi 90 min, a FeZ 25 min za najvišu, odnosno 300 min za najnižu polaznu koncentraciju jona olova za oba adsorbenta. Manja ukupna promena pH i kraće vreme dostizanja ravnoteže kada je veća polazna koncentracija nastaje zbog manje kompetitivnosti H^+ jona u odnosu na jone teškog metala visoke koncentracije. Veća ukupna promena pH dobijena pri adsorpciji jona olova na FeZ-S u odnosu na PZ-S, pri svim polaznim koncentracijama ukazuje na veće negativno površinsko naelektrisanje modifikovanog u odnosu na nemodifikovani zeolit, kao posledica čega FeZ-S vezuje veću koncentraciju jona vodonika u odnosu na PZ-S. Za sve početne koncentracije Pb^{2+} jona koje su veće od 700 mg/dm^3 kod uklanjanja sa PZ-S i $\geq 1400 \text{ mg/dm}^3$ kod uklanjanja sa FeZ-S, ravnotežni pH ne prelazi 5,6, pa je prema slici 1 u rastvoru olovo jedino prisutno kao Pb^{2+} . Pri nižim početnim koncentracijama promena pH suspenzija je veća i značajnija (ravnotežni pH je veći od 6,0) i jedino tada olovo može biti i u Pb^{2+} i u obliku $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Dakle, u čitavom ispitivanom opsegu koncentracija olovo jedino može biti u katjonskom obliku.

Jedan od glavnih mehanizama uključenih u uklanjanje teških metala na zeolitima je jonska izmena-stehiometrijska zamena jona sa površine adsorbenta jednakom količinom jona iz rastvora i može se izraziti jednačinom [140] :



gde je m-valenca izmenljivih katjona M (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+), (aq)- tečna faza, (z)-zeolit. Jonoizmenjivačke reakcije ne uključuju formiranje hemijskih veza između metalnog jona i površine zeolitskog minerala. Kao što je ranije pomenuto, prirodni i Fe(III)-modifikovani zeolit predstavljaju kompozite sastavljene od više faza kod kojih je jedino klinoptilolitska faza jonoizmenjivačka. Stoga će jonska izmena jona teškog metala (olova) i izmenljivih katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+) iz klinoptilolitske faze uvek dovesti do povećanja koncentracije izmenljivih jona u rasvoru što će ukazivati na mehanizam jonske izmene. Druge faze koje se formiraju unutar, a naročito na površini zeolita takođe mogu imati sposobnost jonske izmene, ali i adsorpcije koja uključuje formiranje hemijskih veza (hemisorpcije) [145] ili kompleksiranja jona olova. U literaturi [76, 146] je pokazano da se uklanjanje Pb^{2+} jona upotrebom klinoptiolita uglavnom odvija i jonskom izmenom i hemisorpcijom, ali nije opisano koji su mehanizmi uključeni u uklanjanje jona olova upotrebom Fe(III)-modifikovanog zeolita dobijenog kombinovanjem metode za dobijanje getita i gvožđe prekrivenog zeolita.

Kako bi se ispitao uticaj početnog pH na mehanizam uklanjanja jona olova (jonsku izmenu) upotrebom PZ-S i FeZ-S izabrana je početna koncentracija od 1400 mg/dm^3 za koju je u eksperimentima određivanja adsorpcionih izoterma (poglavlje 5.2.2.) pokazano da je jonska izmena dominantan mehanizam vezivanja jona olova na oba adsorbenta. Vezana količina jona olova je poređena sa količinom oslobođenih neorganskih katjona (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} i K^+) koji napuštaju ova dva adsorbenta i dobijeni rezultati su prikazani na slici 28.



Slika 28. Uticaj pH na adsorpciono-desorpcionu ravnotežu prilikom vezivanja jona olova na: a) PZ-S i b) FeZ-S. (■) Pb^{2+} ; (■) Na^+ ; (■) K^+ ; (■) Mg^{2+} i (■) Ca^{2+} .

Kao što se može videti sa slike 28 u ispitivanom intervalu početnog pH i pri datoj početnoj koncentraciji jona olova suma koncentracija oslobođenih katjona sa PZ-S i FeZ-S su znatno veće nego količine vezanih jona olova. To znači da je jonska izmena jona olova i neorganskih katjona praćena i kompetitivnim uklanjanjem vodoničnog (hidronijum) jona. Pri tome suma koncentracija oslobođenih katjona sa oba adsorbenta opadaju kako se povećava početni pH rasvora, iako se povećava procenat uklonjenih jona olova. Razlog za to je smanjenje koncentracije kompetitivnog vodoničnog (hidronijum) jona u rastvoru sa povećanjem pH, kao posledica čega manje ovih jona učestvuje u jonskoj izmeni, što dovodi do smanjenja koncentracija izmenljivih katjona u rastvoru. Koncentracija oslobođenih katjona sa FeZ-S znatno veća u odnosu na PZ-S, kao i razlika koncentracija vezanih jona olova i oslobođenih katjona što kao i rezultati sa slike 26 (veće ravnotežne pH vrednosti nego kod PZ-S) ukazuje da se na FeZ-S vezuje veća količina kompetitivnog vodoničnog (hidronijum) jona.

Kod PZ-S dominantan jon koji se izmenjuje je Ca^{2+} , zatim Na^+ , pa Mg^{2+} , dok se K^+ najmanje izmenjuje zbog jakog vezivanja za kristalnu rešetku klinoptilolita [79]. Kod FeZ-S dominantan jon koji se izmenjuje je K^+ , zatim Ca^{2+} dok se Mg^{2+} i Na^+ izmenjuju u znatno manjoj meri. Razlog za dominantnu izmenjivost K^+ jona kod FeZ-S u odnosu na Ca^{2+} kod PZ-S je modifikaciona procedura koja se odvija u jako baznoj sredini u prisustvu KOH, kojom su se joni Ca^{2+} sa površine i iz kanala i šupljina kod prirodnog zeolita u značajnoj meri izmenili sa jonima K^+ koji tada postaju znatno dostupniji za jonsku izmenu. Takođe, pored ovih katjona u filtratu je praćena i količina oslobođenih Fe^{3+} jona i dobijeni rezultati su pokazali da je koncentracija ovog katjona koja se oslobodi manja od $0,1 \text{ mg/dm}^3$ što ukazuje da ovaj jon ne učestvuje u procesu jonske izmene sa jonima olova pri datim uslovima.

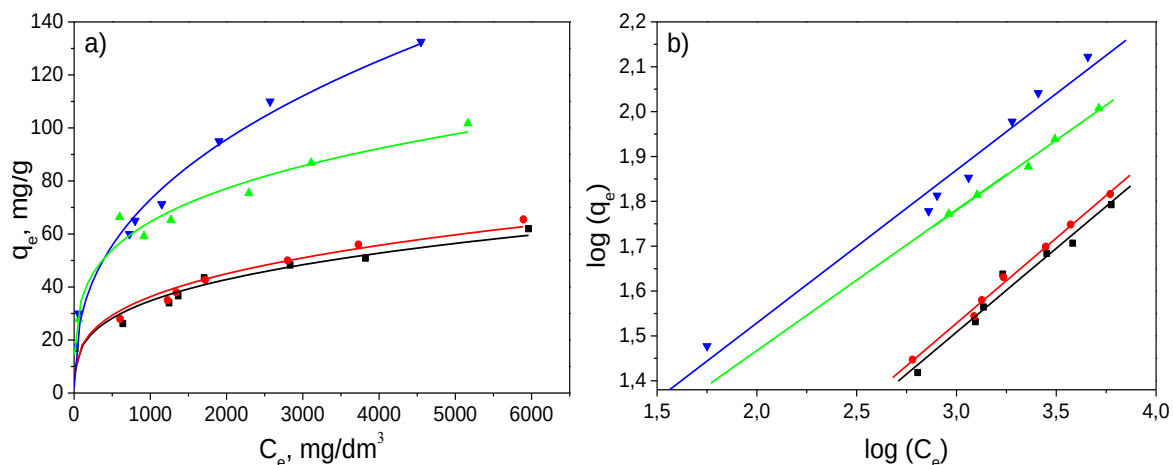
Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da efikasnost uklanjanja jona olova upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita ne zavisi značajnije od početnog pH, kao i da je FeZ-S znatno bolji i efikasniji adsorbent u ispitivanom pH intervalu odnosu na PZ-S. Rezultati su takođe pokazali da tokom vezivanja jona olova iz rastvora dolazi i do kompetitivnog vezivanja jona vodonika, što je praćeno porastom pH, dok veća promena pH ukazuje da se znatno veća količina H^+ jona vezuje za FeZ-S nego PZ-S, što se može prepisati modifikaciji u jako baznoj sredini, odnosno većoj količini površinskog negativnog naelektrisanja. Takođe, ukupna promena pH je takva,

da je olovo u svim ispitivanjima u katjonskom i dominantno u Pb^{2+} obliku. Rezultati su takođe pokazali i da je pri ispitivanoj polaznoj koncentraciji jona olova, jonska izmena jona olova i izmenljivih katjona iz klinoptilolitske strukture dominantan mehanizam odgovoran za uklanjanje jona olova iz vodenog rastvora. Takođe, može se zaključiti da je FeZ-S stabilniji u vodenom rastvoru u odnosu na PZ-S, ali da se oba adsorbenta mogu koristiti za uklanjanje jona olova iz voda kontaminiranih ovim teškim metalom. Pri tome najbolje je ispitivanja raditi pri početnom $\text{pH} > 4$. Razlozi za to su višestruki i to:

- $\text{pH} > 4$ je dovoljno nizak da je olovo u katjonskom obliku (ravnotežni pH nije previsok),
- dovoljno visok da se kompeticija H^+ i Pb^{2+} jona tokom procesa uklanjanja dovoljno smanji (koncentracija H^+ jona je 0,3 meq/100 g),
- pri ovim pH joni olova se maksimalno uklanjaju iz vodenog rastvora,
- sredina je pri ovim pH dovoljno kisela da imitira realne uslove s obzirom da su otpadne vode koje sadrže jone olova uglavnom kisele.

5.2.2. Uticaj veličine čestica adsorbenata i početne koncentracije Pb^{2+} jona na efikasnost uklanjanja

S obzirom da je u pH -metrijskim merenjima pokazano da pri početnim koncentracijama jona olova do 8600 mg/dm^3 joni olova u sistemu postoje jedino u katjonskom obliku, ispitivanje uticaja početne koncentracije na efikasnost uklanjanja je urađeno pri koncentracijama od 350 do 7200 mg/dm^3 (18-350 mg/g). Kako bi se ispitao uticaj specifične površine prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita urađena su ispitivanja na dve veličine čestica i to: $-0,043 \text{ mm}$ (PZ-S i FeZ-S, redom) i $-0,8+0,6 \text{ mm}$ (PZ-K i FeZ-K, redom). Naime, poznato je da čestice manjih dimenzija imaju veću specifičnu površinu pa samim tim i veću efikasnost adsorpcije jona teškog metala, kao i da će se sa povećanjem početne koncentracije povećavati i količina vezanih jona. Međutim, s obzirom da je prirodni zeolit modifikovan jonima gvožđa, od interesa je bilo uraditi ova ispitivanja kako bi se uvidele razlike između polaznog i Fe(III)-modifikovanog zeolita. S obzirom da otpadne vode iz različitih industija zbog različitog sastava imaju različite pH vrednosti, ova ispitivanja su urađena bez podešavanja početnog pH . Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 29a [114].



Slika 29. a) Adsorpcione izoterme na ispitivanim zeolitima; b) linearni oblici Frojndlihovih izoterma. (—■—) PZ-K; (—●—) PZ-S; (—▲—) FeZ-K; (—▼—) FeZ-S. C_e -ravnotežna koncentracija jona olova.

Rezultati su pokazali da se koeficijent adsorpcije (q_e) povećava sa porastom početne koncentracije (C_i) jona olova, kao i sa smanjenjem veličine čestica adsorbenata. Pri datim eksperimentalnim uslovima, maksimalni adsorpcioni kapaciteti su bili 66 mg/g i 133 mg/g za PZ-S i FeZ-S redom, kao i 62 mg/g za PZ-K i 102 mg/g za FeZ-K. Sa slike 29a se vidi i da kod prirodnih zeolita različitih veličina čestica postoji neznatna razlika u adsorpcionim kapacitetima, dok je ta razlika kod Fe(III)-modifikovanih zeolita znatno izraženija. Zbog poznate obrnute proporcionalnosti između veličine čestica i specifične površine (manja veličina čestica-veća specifična površina), niži kapacitet FeZ-K za vezivanje jona olova u odnosu na FeZ-S može ukazati da specifična površina Fe(III)-modifikovanog zeolita ima značajnu ulogu u vezivanju jona olova, što kod prirodnih zeolita nije slučaj. Takođe, jasno se vidi da prisustvo gvožđa, dodato modifikacionom procedurom na površini zeolita pozitivno utiče na vezivanje jona olova.

U literaturi najčešće korišćene adsorpcione izoterme za objašnjenje rezultata dobijenih u eksperimentima adsorpcije su izoterme dobijene na osnovu modela Langmira i Frojndliha, jer se mogu koristiti u širokom opsegu koncentracija [147-149]. Matematičke forme ova dva modela su prikazane u jednačinama 6-9. Rezultati prikazani na slici 29a su fitovani prema ova dva adsorpciona modela i karakteristični parametri primenjenih izoterma dobijenih iz njihovih linearnih oblika (linearni oblici Frojndlihovih izoterma su prikazani na slici 5.6b) su prikazani u tabeli 16.

Tabela 16. Parametri adsorpcionih izoterma dobijenih iz linearnih oblika za adsorpciju jona olova na PZ-K, PZ-S, FeZ-K i FeZ-S.

	Frojndliхова izoterma			Langmirova izoterma		
	$K_F ((dm^3/mg))$	n	R^2	$q_{max} (mg/g)$	$b (dm^3/mg)$	R^2
PZ-K	2,44	0,38	0,985	70,71	0,00083	0,802
PZ-S	2,46	0,37	0,997	77,33	0,00074	0,805
FeZ-K	6,94	0,31	0,996	93,87	0,00070	0,838
FeZ-S	7,04	0,03	0,987	167,40	0,00068	0,913

Najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima pokazuje Frojndliхова izoterma (R^2 je u linearnim prikazima veći od 0,98 za sva četiri adsorbenta). Dobijeni rezultati pokazuju da što je efikasnost uklanjanja jona olova veći, K_F je veće, a parametar n manji. U literaturi [67] je pokazano da je pri uklanjanju jona teških metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cd^{2+}) iz vodenih rastvora na klinoptilolitu Langmirov model znatno povoljniji za fitovanje eksperimentalnih rezultata pri nižim koncentracijama dok je Frojndliхов model povoljniji za fitovanje eksperimentalnih podataka pri većim početnim koncentracijama. Bolje slaganje rezultata sa Frojndliховim modelom potvrđuje da su površine adsorbenata heterogene (što je i karakteristično za prirodne sirovine) ali i da se adsorpcija ne odvaja u monosloju, kao i da se vezivanje jona olova odvija na složen način [150].

U literaturi postoji puno radova u kojima je pokazano da prirodni zeoliti veoma dobro uklanjaju jone olova iz vodenih rastvora. Uporedni prikaz nekih od rezultata pronađenih u literaturi i onih dobijenih u ovoj doktorskoj disertaciji dat je u tabeli 17.

Primećuje se da adsorpcioni koeficijenti variraju zavisno od toga iz kog je ležišta upotrebljeni adsorbent, s obzirom da osobine minerala zavise od ležišta iz kojeg potiče, pa čak i ukoliko je iz istog ležišta ali uzet u različitim serijama. Takođe varijacije u dobijenim rezultatima su i zbog različitih eksperimentalnih uslova. Može se videti da prirodni zeolit iz ležišta Vranjska Banja ima veći kapacitet uklanjanja jona olova od većine navedenih zeolita. Takođe, kako bi se poboljšao adsorpcioni kapacitet zeolita njegova površina se najčešće modifikuje jonima natrijuma upotrebom rastvora NaCl ili $NaNO_3$. Poređenjem rezultata tretiranih uzoraka sa NaCl prikazanih u tabeli 17 i onih dobijenih u ovoj disertaciji može se zaključiti da je primenjena modifikacija jonima

gvožđa dobra alternativa do sada rađenim modifikacijama, s obzirom da su dobijeni rezultati veoma uporedivi sa navedenim iz literature.

Tabela 17. Uporedni prikaz nekih od rezultata uklanjanja jona olova pronađenih u literaturi i dobijenih u ovoj doktorskoj disertaciji.

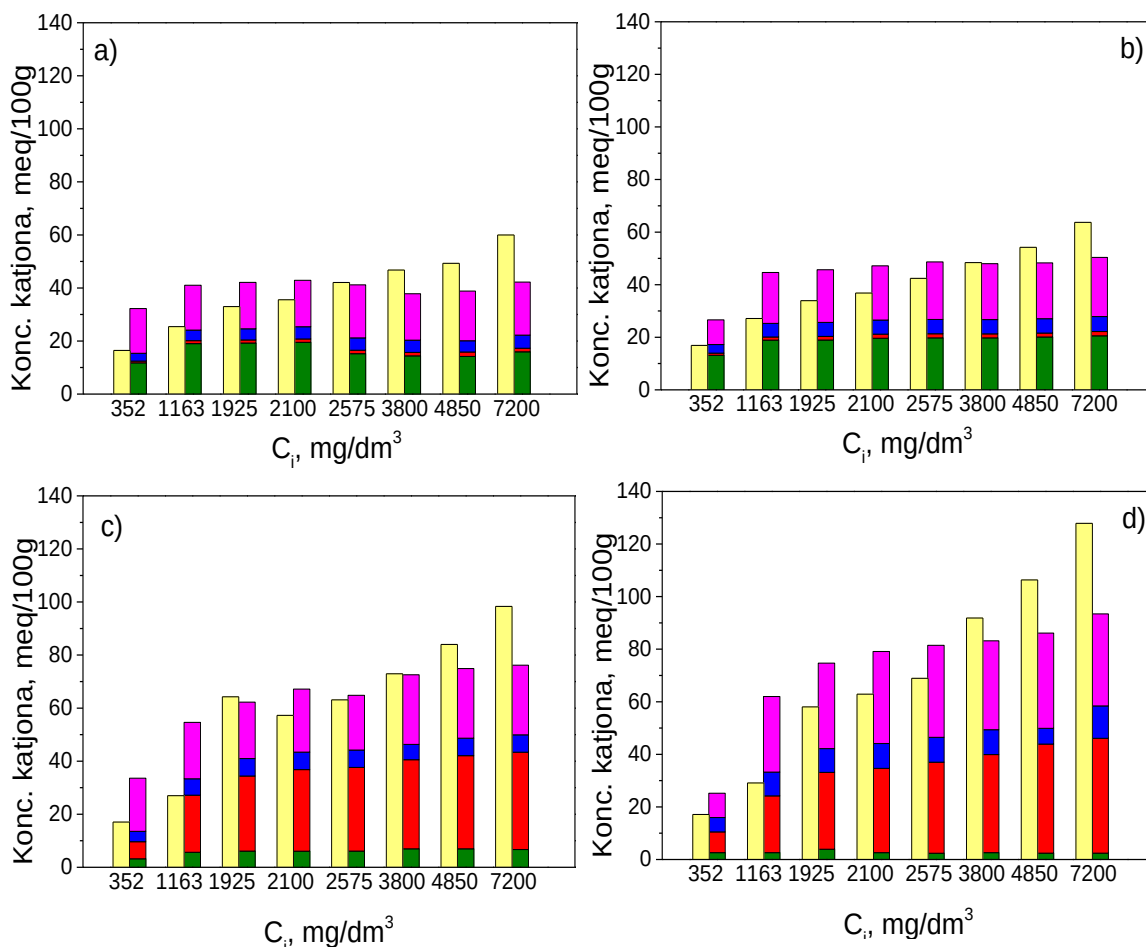
C _{ads} , meq/100 g		Ležište zeolita
Prirodni	Tretirani	
13 [67]	-	Ukrajina
22 [76]	-	Poljska
22 [151]	-	Turska
22,23 [13]	-	Grčka
27-120 [152]	-	Sardinija, Italija
56 [153]	-	Tajland
60-64 [M.K.]*	-	Srbija
72 [70]	-	Bugarska
76 [69]	-	Hrvatska
78 [73]	-	Turska
86 [74]	-	Hrvatska
-	82; 88 [69]	Hrvatska
-	117 [73]	Turska
-	107-160 [72]	Turska
-	98-128 [M.K.]*	Srbija
-	169 [78]	Sardinija, Italija
-	174 [79]	Turska

*M.K.-rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji

Da bi se ispitao mehanizam jonske izmene određene su i koncentracije oslobođenih katjona Ca^{2+} , Na^{+} , Mg^{2+} , K^{+} nakon razdvajanja tečne i čvrste faze. Odnos koncentracija oslobođenih katjona i količine vezanih jona olova kod svih adsorbenata pri svim početnim koncentracijama nije stehiometrijski, što se i vidi sa slike 30 [114].

Pri nižim početnim koncentracijama jona olova, količina oslobođenih izmenjenih katjona je veća od koncentracije vezanih jona olova, dok je pri višim početnim koncentracijama metalnog jona zabeležen suprotan trend. Niža koncentracija vezanih jona olova u odnosu na količinu katjona koji napuštaju površine svih

adsorbenata ukazuju da je pri ovim uslovima jonska izmena dominantan mehanizam, kao i da dolazi do kompetitivne jonske izmene katjona sa površine svih adsorbenata i vodoničnog (hidronijum) jona iz rastvora. Znatno veća količina adsorbovanih jona olova u odnosu na sadržaj oslobođenih katjona, pri visokim polaznim koncentracijama, ukazuje da je za uklanjanje ovog katjona pored jonske izmene odgovorna i hemisorpcija na površini kako prirodnih tako i Fe(III)-modifikovanih zeolita.



Slika 30. Adsorpciono-desorpciona ravnoteža prilikom vezivanja jona olova na: a) PZ-K, b) PZ-S, c) FeZ-K i d) FeZ-S. (■) Pb^{2+} ; (■) Na^+ ; (■) K^+ ; (■) Mg^{2+} i (■) Ca^{2+} .

Znatno veće razlike između koncentracija vezanih jona olova i oslobođenih katjona dobijene na Fe(III)-modifikovanim zeolitima u odnosu na prirodne pri višim polaznim koncentracijama ukazuje da modifikacijom jonima gvožđa u baznoj sredini nastaju novi aktivni centri na površini zeolita odgovornih za hemisorpciju jona olova. Razlika između modifikovanih i prirodnih zeolita je i u vrsti dominantno izmenjenog katjona. Sa prirodnih zeolita, joni Ca^{2+} se dominantno izmenjuju, zatim Na^+ i Mg^{2+} ,

dok se K^+ joni izmenjuju veoma malo, dok su kod FeZ-S i FeZ-K, joni K^+ dominantni u izmeni sa jonima olova, slede joni Ca^{2+} dok se Mg^{2+} i Na^+ joni izmenjuju vrlo malo.

U eksperimentima je takođe praćena i koncentracija Fe^{3+} i utvrđeno je da se ovi joni ne oslobađaju tokom uklanjanja jona olova sa sva četiri adsorbenta. Malliou i sar. [77] pri proučavanju uklanjanja jona Pb^{2+} na prirodnom klinoptilolitu pokazali da dolazi do oslobađanja značajne koncentracije K^+ jona i to objasnili visokom selektivnošću klinoptilolita prema ovom teškom metalu.

Pri uklanjanja jona olova sa sva četiri adsorbenta mereni su i pH vrednosti rastvora pre (pH_i) i nakon završenog reakcionog vremena (pH_r) i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 18 [114]. Pri svim polaznim koncentracijama, ravnotežni pH suspenzija se povećava u odnosu na početni, ali se i početni i ravnotežni pH smanjuju kako se povećavaju početne koncentracije jona olova. Takođe, primećuje se da veći koeficijent adsorpcije jona olova uzrokuje veće povećanje ravnotežnog pH što je više izraženo na modifikovanim zeolitima. Npr. za početnu koncentraciju jona olova od 2575 mg/dm^3 pri uklanjanju sa PZ-K koji ima najnižu efikasnost (slika 30, uklonjena koncentracija jona olova je bila 42 meq/100 g) ravnotežni pH je iznosio 4,4, dok je pri uklanjanju sa FeZ-S koji ima najveću efikasnost (slika 30, uklonjena koncentracija jona olova je bila 69 meq/100 g) ravnotežni pH iznosio 5,0.

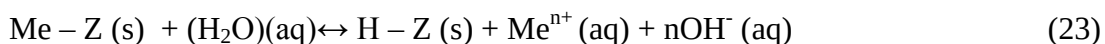
Tabela 18. pH suspenzija pre i nakon reakcionog vremena.

$C_i, \text{ mg/dm}^3$	PZ-K		PZ-S	FeZ-K	FeZ-S
	pH_i	pH_r	pH_r	pH_r	pH_r
352	4,3	5,8	6,4	6,5	7,6
1163	3,7	5,0	5,2	5,5	5,6
1925	3,5	4,7	4,9	5,2	5,3
2100	3,4	4,6	4,8	5,1	5,2
2575	3,2	4,4	4,8	4,9	5,0
3800	3,2	4,3	4,7	4,8	4,9
4850	3,1	4,2	4,6	4,6	4,7
7200	2,8	3,9	4,4	4,5	4,6

Pri svim polaznim koncentracijama jona olova (osim za polaznu koncentraciju od 352 mg/dm^3 za koju je kod svih adsorbenata efikasnost uklanjanja jona olova bila

veća od 99 %) ravnotežni pH nije bio veći od 6,0. Prema slici 1, to znači da je olovo pri datim uslovima bilo u Pb^{2+} obliku u toku čitavog reakcionog vremena.

Kao što je objašnjeno u prethodnom poglavlju, do porasta pH tokom uklanjanja jona olova dolazi usled kompetitivnog vezivanja vodoničnih jona koje se obavlja ili preko površinske protonizacije površine koja je opisana jednačinom (19) ili preko jonske izmene sa izmenljivim katjonima [154]:



gde su: Me - izmenljivi katjoni, n naelektrisanje; Z - zeolit.

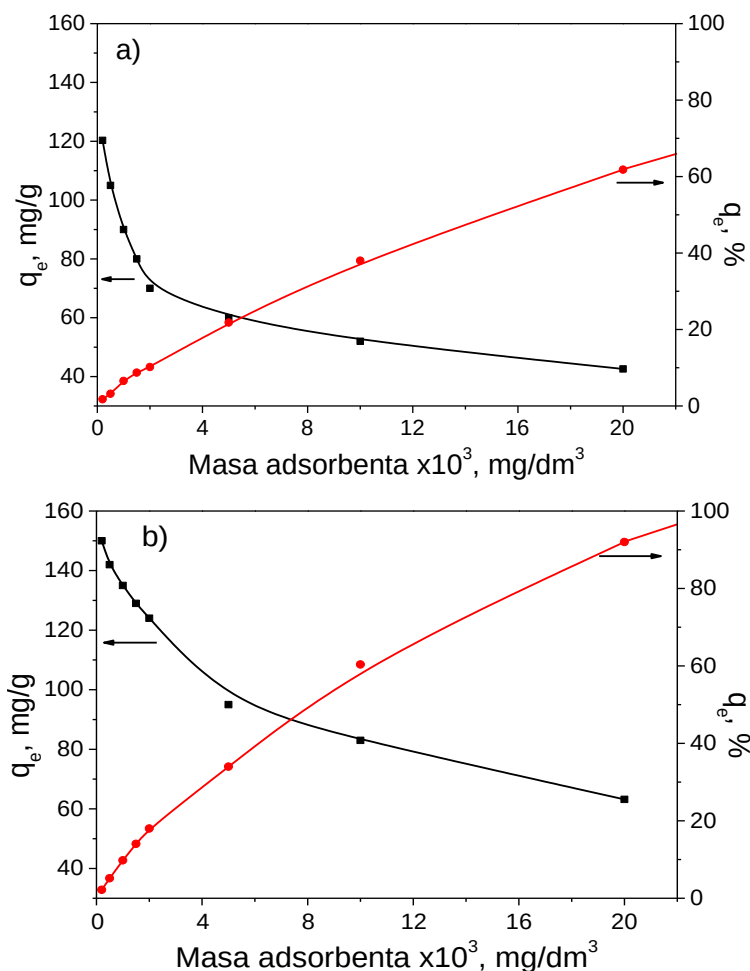
Važno je istaći i da su ravnotežne pH vrednosti dobijene pri uklanjanju jona olova sa Fe(III)-modifikovanim zeolitima veće u odnosu na vrednosti dobijene uklanjanjem sa prirodnim zeolitima i kao i rezultati pH-metrijskih ispitivanja pokazuju da se na modifikovanim zeolitima vezuje veća koncentracija vodonikovih jona.

Iz dobijenih rezultata u ovim ispitivanjima može se zaključiti da su i prirodni i Fe(III)-modifikovani zeoliti veoma efikasni adsorbenti jona olova iz vodenih rastvora kao da se mogu upotrebiti u veoma širokom koncentracionom opsegu. Ipak, rezultati su pokazali da su Fe(III)-modifikovani zeoliti znatno efikasniji adsorbenti u odnosu na prirodne, odnosno, da prisustvo gvožđa u značajnoj meri povećava adsorpcioni kapacitet. Takođe, kod modifikovanog, specifična površina ima znatno veći uticaj na koeficijent adsorpcije nego kod prirodnog zeolita. Uklanjanje jona olova se odvija po složenom mehanizmu koji uključuje i hemisorpciju i jonsku izmenu, dok porast pH ukazuje da tokom vezivanja jona olova dolazi i do kompetitivnog vezivanja i jona vodonika. Jonskom izmenom se kod prirodnih zeolita dominantno izmenjuju joni kalcijuma, dok kod modifikovanih joni kalijuma.

5.2.3. Uticaj reakcionog odnosa čvrsto/tečno na uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora

Kako bi se odredio najbolji odnos tečno-čvrste faze pri kojem je adsorpcija jona teškog metala najefikasnija, urađeno je ispitivanje uticaja sadržaja čvrste faze. Iako je poznato da sa povećanjem sadržaja adsorbenta se povećava i broj aktivnih centara za adsorpciju adsorbata, tj. povećava se i efikasnost adsorpcije, da bi se uvidele razlike

između prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) od interesa je bilo uraditi i ova ispitivanja. Eksperiment je urađen je pri početnoj koncentraciji metalnog jona od 1400 mg/dm^3 i količini čvrste faze (PZ i FeZ) od $200\text{-}20000 \text{ mg/dm}^3$ što odgovara opsegu početnih koncentracija jona olova od 70 do 7000 mg/g . Koncentracije uklonjenih jona olova izražene u mg/g i procentima pri uklanjanju sa PZ i FeZ date su na slici 31 [114].



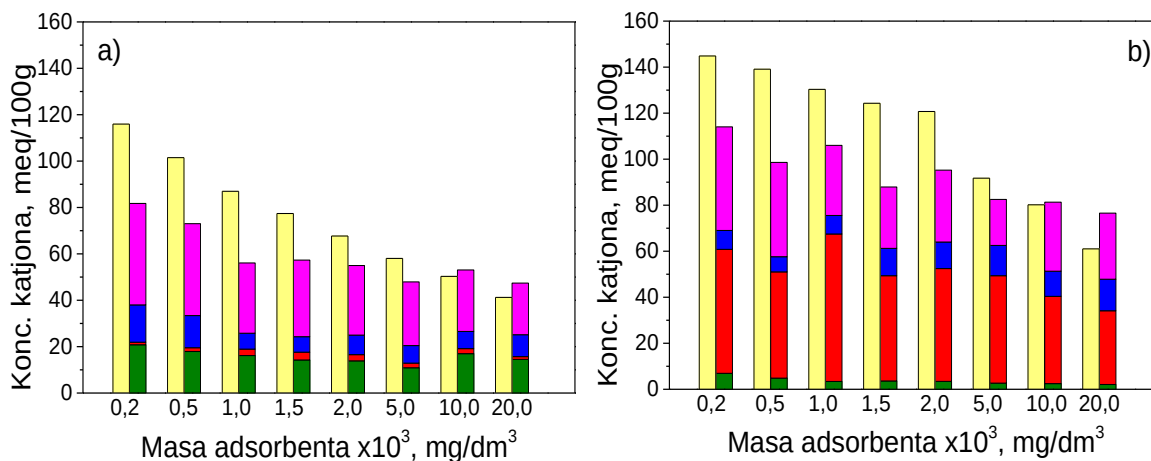
Slika 31. Uticaj reakcionog odnosa čvrsto/tečno na efikasnost uklanjanja jona olova. a) PZ i b) FeZ.

Kao što se sa slike 31 može videti povećanje sadržaja čvrste faze (i PZ i FeZ) uzrokuje povećanje procenta uklonjenih metalnih jona (q_e , %). Ovakav trend je i očekivan, s obzirom da sa povećanjem mase adsorbenata povećava ukupna površina dostupna za vezivanje jona metala [108]. Takođe, primećuje se da je procenat uklanjanja jona olova znatno veći kada se koristi FeZ nego PZ. Međutim ravnotežni

adsorpcioni kapacitet izražen u mg/g (q_e , mg/g) opada sa povećanjem mase i jednog i drugog adsorbenta i taj trend je znatno izraženiji kod PZ nego kod FeZ. U literaturi postoje dva objašnjenja za ovakvu pojavu. Jedno je da pri većem sadržaju čvrste faze postoji veća verovatnoća međusobnog sudaranja čestica adsorbenta usled čega može doći do njihove aglomeracije i taloženja. To uzrokuje smanjenje specifične površine dostupne za vezivanje i uklanjanje metalnog jona i povećavanje dužine difuzionog puta što zajedno dovodi do smanjenja kapaciteta i efikasnosti uklanjanja jona zagađivača iz vodenog rastvora [155, 156]. Drugo objašnjenje ovakve pojave je da je povećanja sadržaja čvrste faze (npr. od 200 do 20000 mg/dm³) znatno veće od povećanja koncentracije adsorbovanih metalnih jona (kod PZ od 0,024 mg/dm³ kada je sadržaj čvrste faze 200 mg/dm³ do 0,1 mg/dm³ kada je sadržaj čvrste faze 20000 mg/dm³, a kod FeZ od 0,030 mg/dm³ kada je sadržaj čvrste faze 200 mg/dm³ do 0,400 mg/dm³ kada je sadržaj čvrste faze 20000 mg/dm³), što dovodi do prividnog smanjenja kapaciteta vezivanja metalnog jona izraženo u mg/g [108].

Dobijeni rezultati i pronađena objašnjenja u literaturi ukazuju da se povećavanjem sadržaja čvrste faze ne može neograničeno povećavati kontaktna površina između metalnog jona i površine adsorbenta, već čak i da se može javiti suprotan efekat pa treba biti posebno obazriv pri određivanju najboljeg odnosa tečno/čvrste faze. Obzirom da su eksperimenti uklanjanja jona olova sa PZ i FeZ rađeni uz konstantno mešanje i da se tokom reakcionog vremena nije primetilo taloženje i aglomeracija ni jednog adsorbenta, za ova ispitivanja prihvatljivije je drugo navedeno objašnjenje nego prvo, što znači da je za uklanjanje jona olova najbolje koristiti koncentraciju od 20000 mg/dm³.

Kao i u prethodnim eksperimentima mehanizam uklanjanja jona olova (jonska izmena) praćen je preko određivanja koncentracija oslobođenih neorganskih katjona (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) u filtratima, nakon završenog reakcionog vremena i dobijeni rezultati su prikazani na slici 32 [114]. Kao što se može videti sa slike 32 pri većim sadržajima adsorbenata (što odgovara nižim početnim koncentracijama jona olova u mg/g), količina oslobođenih izmenljivih katjona je veća od koncentracije vezanih jona olova, dok je pri nižim sadržajima čvrste faze (što odgovara većim početnim koncentracijama metalnog jona u mg/g) zabeležen suprotan trend.



Slika 32. Uticaj reakcionog odnosa čvrsto/tečno na adsorpciono-desorpcionu ravnotežu prilikom vezivanja jona olova na: a) PZ i b) FeZ. (■) Pb^{2+} ; (■) Na^{+} ; (■) K^{+} ; (■) Mg^{2+} i (■) Ca^{2+} .

Niže koncentracije uklonjenih jona olova u odnosu na količinu katjona koji napuštaju površine oba adsorbenata pri većim sadržajima adsorbenata potvrđuju da je pri ovim uslovima jonska izmena dominantan mehanizam, kao i da dolazi do izvesne kompetitivne jonske izmene katjona sa površina oba adsorbenta i vodoničnog (hidronijum) jona iz rastvora. Znatno veće koncentracije adsorbovanih jona olova u odnosu na količine oslobođenih katjona, pri nižim sadržajima čvrste faze, kao i rezultati sa slike 30, ukazuju da je pri ovim uslovima, za uklanjanje jona olova pored jonske izmene odgovorna i hemisorpcija na površini kako prirodnog tako i Fe(III)-modifikovanog zeolita. Ovaj efekat je izraženiji kod Fe(III)-modifikovanog zeolita, i još jednom ukazuje da modifikacijom jonima gvožđa u baznoj sredini nastaju novi aktivni centri na površini zeolita na kojima se joni olova mogu vezivati, što za posledicu i ima veće uklanjanje jona olova.

Dominantan jon koji se izmenjuje pri uklanjanju jona olova sa PZ je Ca^{2+} , sledi Na^{+} dok se Mg^{2+} i K^{+} znatno manje izmenjuju. Kod uklanjanja sa FeZ, dominantni joni koji se izmenjuju su K^{+} i Ca^{2+} dok se Mg^{2+} i Na^{+} znatno manje izmenjuju. Takođe merena je i koncentracija Fe^{3+} jona u filtratu nakon završenog reakcionog vremena i razdvajanja tečne i čvrste faze. Rezultati su pokazali da Fe^{3+} joni ni pri ovim uslovima nisu u izmenljivom položaju i ne učestvuju u jonskoj izmeni sa jonima olova. Takođe, u filtratu je merena i koncentracija Al^{3+} jona i dobijeni rezultati su pokazali da pri ovim eksperimentalnim uslovima, za sve koncentracije čvrste faze, ne dolazi do oslobađanja

ovog katjona. To ukazuje da tokom procesa vezivanja jona olova nije došlo do rastvaranja ni PZ ni FeZ.

Nakon završenog kontaktnog vremena, meren je i pH suspenzija i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 19 [114].

Tabela 19. pH suspenzija pre i nakon završenog reakcionog vremena.

Masa adsorbenta, g/dm ³	PZ		FeZ
	pH _i	pH _r	pH _r
0,2	4,2	4,4	5,0
0,5		4,7	5,1
1,0		4,8	5,2
1,5		4,8	5,2
2,0		5,0	5,3
5,0		5,0	5,3
10,0		5,1	5,4
20,0		5,2	5,7

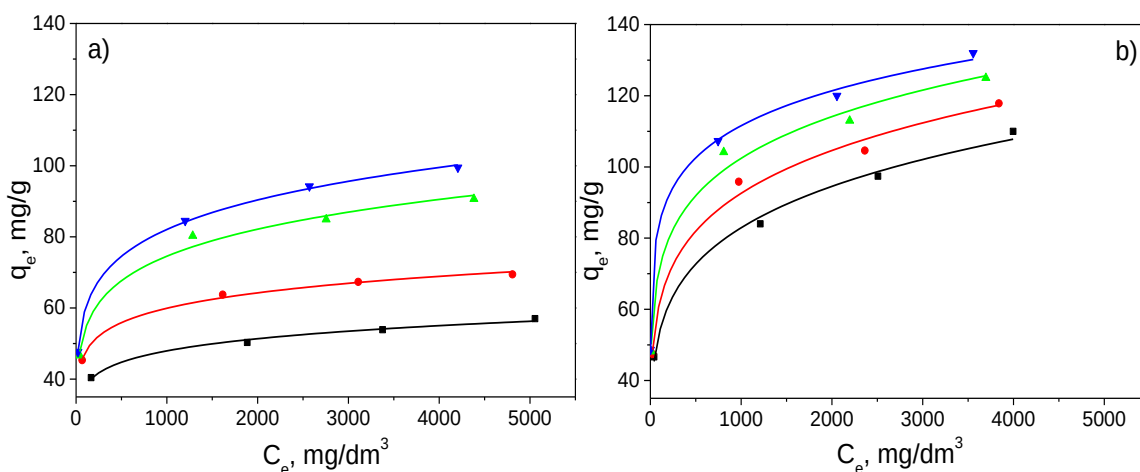
Rezultati su pokazali da pri svim uslovima dolazi do povećanja ravnotežnog pH (pH_r) kod oba adsorbenta, pri čemu je veća promena pH kada je i masa adsorbenata bila veća. Porast pH još jednom potvrđuje da i pri ovim uslovima dolazi do vezivanja jona vodonika, dok veće vrednosti ravnotežnih pH kada je adsorbent FeZ nego PZ potvrđuju prethodne zaključke da se na ovom adsorbentu vezuje veća koncentracija H⁺ jona. S obzirom da pH suspenzija pri svim ispitivanim uslovima nije bio veći od 6,0 zaključuje se da je olovo bilo u katjonskom i dominantno u Pb²⁺ obliku u toku čitavog reakcionog vremena.

Prikazani rezultati su pokazali da masa adsorbenta ima veoma važnu ulogu pri uklanjanju jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita, kao i da je FeZ znatno efikasniji adsorbent u odnosu na prirodni pri svim odnosima čvrsto/tečno. Pokazano je da je najbolje koristiti odnos čvrsto/tečno 20000 mg/dm³. Pri većim sadržajima čvrste faze uklanjanje jona olova se dominantno dešava jonskom izmenom, dok se pri nižim sadržajima dešava i hemisorpcija. Kod PZ sa

jonima olova dominantno izmenjuju joni kalcijuma, dok kod FeZ joni kalijuma. Takođe, merenja pH su pokazala da FeZ vezuje i veću količinu H^+ jona u odnosu na PZ.

5.2.4. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora

Ispitivanje uticaja temperature na efikasnost prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) u uklanjanju jona olova rađena je pri početnim koncentracijama jona olova od 1000 do 6000 mg/dm^3 , pri temperaturama od 30 do 60 $^{\circ}C$, količini čvrste faze od 1000 $mg/50cm^3$ i početnom pH 4,2. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 33 [121].



Slika 33. Uticaj temperature na efikasnost uklanjanja jona olova upotrebom: a) PZ i b) FeZ. $T=30^{\circ}C$ (-■-); $40^{\circ}C$ (-●-); $50^{\circ}C$ (-▲-) i $60^{\circ}C$ (-▼-). C_e -ravnotežna koncentracija jona olova.

Kao što se sa slike 33 može videti porast temperature pozitivno utiče na efikasnost adsorpcije jona olova iz vodenog rastvora i sa PZ i sa FeZ. Pri tome je znatno veća promena adsorpcionih kapaciteta (q_e) sa promenom temperature zabeležena pri većim početnim koncentracijama nego pri nižim i kod PZ i kod FeZ. Npr. za početnu koncentraciju od 1000 mg/dm^3 , koncentracija uklonjenih jona olova sa PZ je iznosila 41 mg/g , a sa FeZ 46 mg/g pri temperaturi od 30 $^{\circ}C$ dok je pri temperaturi od 60 $^{\circ}C$ koncentracija uklonjenih jona bila 47 mg/g sa PZ i 49 mg/g sa FeZ. Za početnu koncentraciju od 6000 mg/dm^3 i temperaturu od 30 $^{\circ}C$, koncentracija uklonjenih jona olova je bila 57 mg/g sa PZ i 110 mg/g sa FeZ, dok je pri temperaturi od 60 $^{\circ}C$, koncentracija uklonjenih jona olova iznosila 100 mg/g sa PZ i 132 mg/g sa FeZ.

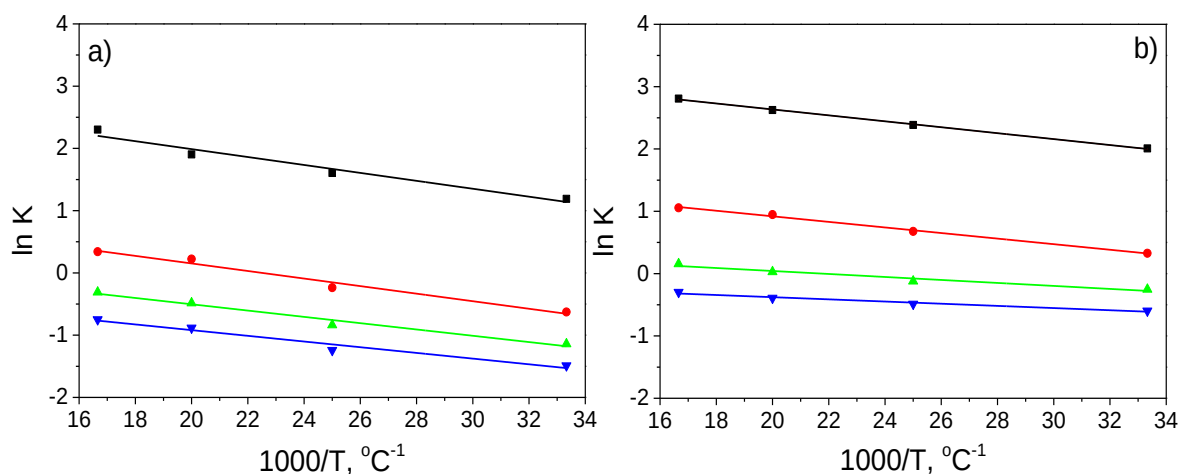
Neznatna promena efikasnosti uklanjanja jona olova pri najnižoj početnoj koncentraciji pri promeni temperature od 30 do 60 °C je posledica veoma dobrog, gotovo potpunog, uklanjanja jona olova i pri najnižoj temperaturi (efikasnost uklanjanja jona olova je iznosila 82 i 92 % pri temperaturi od 30 °C za PZ i FeZ, redom), tako da se povećanjem temperature nije dodatno mogla povećati efikasnost uklanjanja. Takođe, sa slike 33 vidi se da je uticaj temperature na efikasnost uklanjanja jona olova veći kod prirodnog nego kod Fe(III)-modifikovanog zeolita.

Iz dobijenih rezultata ispitivanja uticaja temperature na uklanjanje Pb^{2+} jona upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita određeni su termodinamički parametri: standardna Gibsova slobodna energija (ΔG^0), standardna entalpija (ΔH^0) i standardna entropija (ΔS^0). Ovi termodinamički parametri su dati jednačinama 24 i 25 [7]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (24)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (25)$$

gde je R molarna gasna konstanta (8,314 J/(K mol)), K ravnotežna konstanta na temperaturi T (K) koja je jednaka odnosu ravnotežne koncentracije jona olova vezane za jedan ili drugi adsorbent i koncentracije jona u rastvoru. Termodinamičke konstante ΔH^0 i ΔS^0 su izračunate iz nagiba i odsečka linearne zavisnosti $\ln K = f(1/T)$, što je prikazano na slici 34, dok su vrednosti termodinamičkih parametara dati u tabeli 20 [121].



Slika 34. Dijagram zavisnosti $\ln K = f(1/T)$. a) PZ; b) FeZ. Početne koncentracije (C_i) jona olova: 1000 (-■-), 3000 (-●-), 4500 (-▲-) i 6000 mg/dm³ (-▼-).

Tabela 20. Termodinamički parametri uklanjanja jona olova upotrebom PZ i FeZ.

	C_i (mg/dm ³)	T (°C)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/(K mol))	R^2
PZ	1000	30	-3,00	30,53	110,64	0,998
		40	-4,18			
		50	-5,11			
		60	-6,38			
	3000	30	1,58	28,39	88,72	0,981
		40	0,61			
		50	-0,60			
		60	-0,94			
	4500	30	2,88	23,96	69,64	0,994
		40	2,18			
		50	1,30			
		60	0,86			
	6000	30	3,75	21,72	59,29	0,989
		40	3,23			
		50	2,37			
		60	2,07			
FeZ	1000	30	-5,06	22,25	90,47	0,991
		40	-6,21			
		50	-7,05			
		60	-7,78			
	3000	30	-0,83	20,75	54,95	0,982
		40	-1,76			
		50	-2,54			
		60	-2,93			
	4500	30	0,64	11,52	35,87	0,999
		40	0,32			
		50	-0,08			
		60	-0,43			
	6000	30	1,50	5,96	8,35	0,999
		40	1,27			
		50	1,05			
		60	0,82			

Iz tabele 20 može se videti da je za početne koncentracije jona olova od 1000 mg/dm³ kada je adsorbent PZ i 1000-3000 mg/dm³ kada je adsorbent FeZ, ΔG° negativno pri svim temperaturama, što ukazuje da je sam proces uklanjanja jona olova na ova dva adsorbenta po prirodi spontan. Pri većim početnim koncentracijama, ΔG° postaje pozitivno što ukazuje da pri ovim uslovima uklanjanje jona olova i sa PZ i sa FeZ više nije spontano. Takođe, sa povećanjem temperature, pri svakoj početnoj koncentraciji, ΔG° se smanjuje i postaje negativnije što potvrđuje da temperatura pozitivno utiče na uklanjanje jona olova upotrebom ova dva adsorbenta.

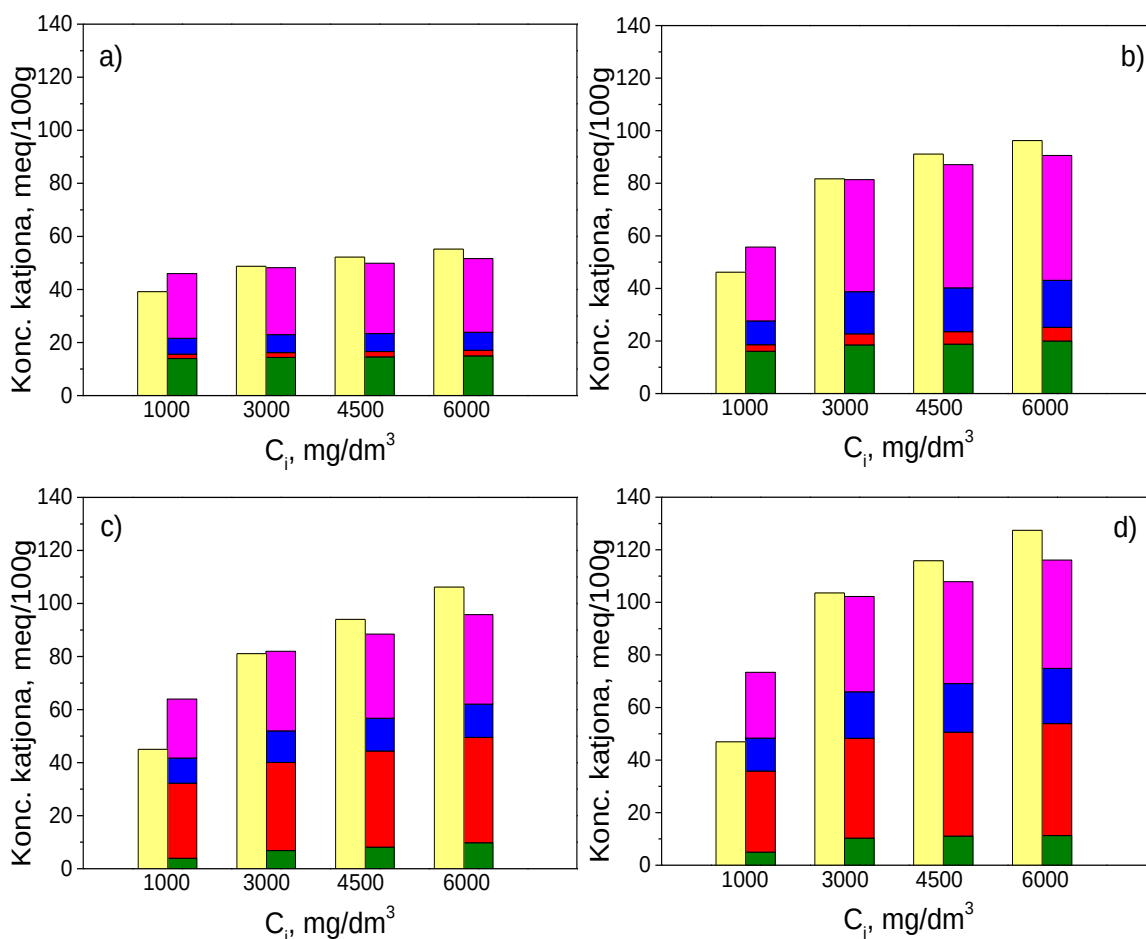
Promena standardne entalpije, ΔH° , je pri svim početnim koncentracijama jona olova pozitivna što ukazuje da je proces uklanjanja jona teškog metala endoterman. Za najveću početnu koncentraciju jona olova, ΔH° je pri uklanjanju sa FeZ znatno niža (5,96 kJ/mol) nego pri uklanjanju sa PZ (21,7 kJ/mol) što potvrđuje da je uklanjanje sa FeZ energetski znatno povoljnije u odnosu na PZ.

Pozitivna vrednost standardne entropije, ΔS° , ukazuje na to da tokom procesa uklanjanja jona olova dolazi do povećanja stepena neuređenosti na granici čvrstog adsorbenta i rastvora.

Kada se joni olova nalaze u vodenom rastvoru, svaki pojedinačni jon je okružen sa šest molekula vode ($\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) [7], pa su u rastvoru molekuli vode većeg stepena uređenosti. Kada joni olova uđu u kanale i šupljine adsorbenata dolazi do otpuštanja molekula vode što dovodi do povećavanja njihove neuređenosti, kao posledica čega i ΔS° ima pozitivnu vrednost. Takođe, tokom jonske izmene dolazi do prevođenja neograničenih katjona sa površine u rastvor, što takođe dovodi do povećanja neuređenosti i dobijanja pozitivne vrednosti ΔS° .

Ukoliko bi se joni olova za oba adsorbenta vezivali jedino prostom izmenom sa katjonima Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , odnosno procesima za koje nije potrebna dodatna energija očekivalo bi se da broj vezanih jona olova opada sa porastom temperature, jer bi sa porastom temperature joni koji su vezani za površinu dobili dovoljno energije da je mogu napustiti, odnosno da se mogu desorbovati. Međutim, u ovim ispitivanjima je dobijeno da porast temperature dovodi do povećanja koncentracije vezanih jona olova na oba adsorbenta, što potvrđuje prethodne rezultate da pored jonske izmene postoje i drugi procesi kojima se joni olova vezuju za površine adsorbenata, za koje je potrebna energija pa se i njihov doprinos uklanjanju jona olova povećava sa porastom

temperature. Kako bi se ispitao uticaj temperature na mehanizam uklanjanja jona olova merene su koncentracije katjona oslobođenih vezivanjem jona olova pri najnižoj (30 °C) i najvišoj (60 °C) temperaturi i dobijeni rezultati su prikazani na slici 35 [121].



Slika 35. Uticaj temperature na adsorpciono-desorpcionu ravnotežu prilikom vezivanja jona olova na: PZ (a, b) i FeZ (c, d). $T = 30\text{ °C}$ (a, c) i 60 °C (b, d). (■) Pb^{2+} ; (■) Na^+ ; (■) K^+ ; (■) Mg^{2+} i (■) Ca^{2+} .

Na osnovu upoređenja sa površina i PZ i FeZ količina oslobođenih katjona i vezanih jona olova iz rastvora može se zaključiti da se mehanizam ne menja sa promenom temperature i da je pri nižim početnim koncentracijama (C_i) jonska izmena dominantna, pri čemu se kod PZ dominantno izmenjuju joni kalcijuma, a kod FeZ joni kalijuma, dok se pri većim početnim koncentracijama jona olova dešava i hemisorpcija.

U opsegu koncentracija gde jonska izmena dominira, količina katjona koji napuštaju površine adsorbenata su veće od koncentracije vezanih jona olova, zbog čega ΔS^0 pri ovim početnim koncentracijama imaju najveće vrednosti i kod PZ i kod FeZ. U

koncentracijom opsegu gde dominira hemisorpcija, koncentracija vezanih jona olova je veća od količine oslobođenih katjona sa površina oba adsorbenta, i kako se povećava početna koncentracija razlika je sve izraženija, kao posledica čega se ΔS^0 smanjuje. S obzirom da je zbog prisustva gvožđa na površini FeZ hemisorpcija jona olova na ovom adsorbentu ima veći udeo, što za posledicu ima veće smanjenje neuređenosti na granici površine adsorbenta i tečnog okruženja, ΔS^0 ima niže vrednosti kod FeZ u nego na PZ.

I u toku ovih ispitivanja merene su pH vrednosti suspenzija nakon završenog reakcionog vremena. Dobijeni rezultati su dati u tabeli 21.

Tabela 21. pH suspenzija pre i nakon reakcionog vremena.

C_i , mg/dm ³	Temperatura, °C	PZ		FeZ
		pH _i	pH _r	pH _r
1000	30	4,2	5,2	6,0
	40		5,6	6,2
	50		5,7	6,3
	60		6,4	6,5
3000	30		4,8	5,0
	40		4,9	5,1
	50		5,0	5,2
	60		5,2	5,3
4500	30		4,7	4,9
	40		4,8	5,0
	50		4,8	5,1
	60		4,9	5,2
6000	30		4,7	4,8
	40		4,7	4,9
	50		4,8	5,0
	60		4,8	5,1

Prikazane pH vrednosti za temperaturu 30 °C su veoma bliske pH vrednostima koje su dobijene u prethodnim eksperimentima. Za svaku od početnih koncentracija jona olova, sa povećanjem temperature, kako se povećava efikasnost uklanjanja jona olova povećava se i ravnotežni pH. Sa povećanjem polazne koncentracije jona olova ravnotežni pH se smanjuje, a takođe, ravnotežni pH suspenzije u kojoj se uklanjanje jona olova obavlja sa FeZ je veći u odnosu na suspenziju sa PZ, što je takođe u saglasnosti sa prethodnim rezultatima. Jedino za najnižu koncentraciju pri višim

temperaturama ravnotežni pH veći od 6,0 što znači da jedino u tom slučaju olovo postoji i kao Pb^{2+} i kao $(\text{Pb}(\text{OH})^+)$, dok za veće polazne koncentracije to nije bio slučaj i olovo je bilo dominantno u Pb^{2+} obliku.

Takođe, nakon završenog reakcionog vremena i nakon razdvajanja tečne i čvrste faze u filtratima su određivane i koncentracije Fe^{3+} , Al^{3+} i Si^{4+} jona. Dobijeni rezultati su pokazali da su koncentracije Fe^{3+} i Al^{3+} u filtratima bile ispod granice detekcije, dok je koncentracija Si^{4+} bila maksimalno 1,5 meq/100 g, što ukazuje da Fe^{3+} joni nisu učestvovali u jonskoj izmeni sa jonima olova pri datim eksperimentalnim uslovima, dok niske koncentracije Al^{3+} i Si^{4+} jona u filtratima pokazuju da su oba adsorbenta bila stabilna u datom temperaturskom intervalu i da nije došlo do razgradnje njihovih struktura.

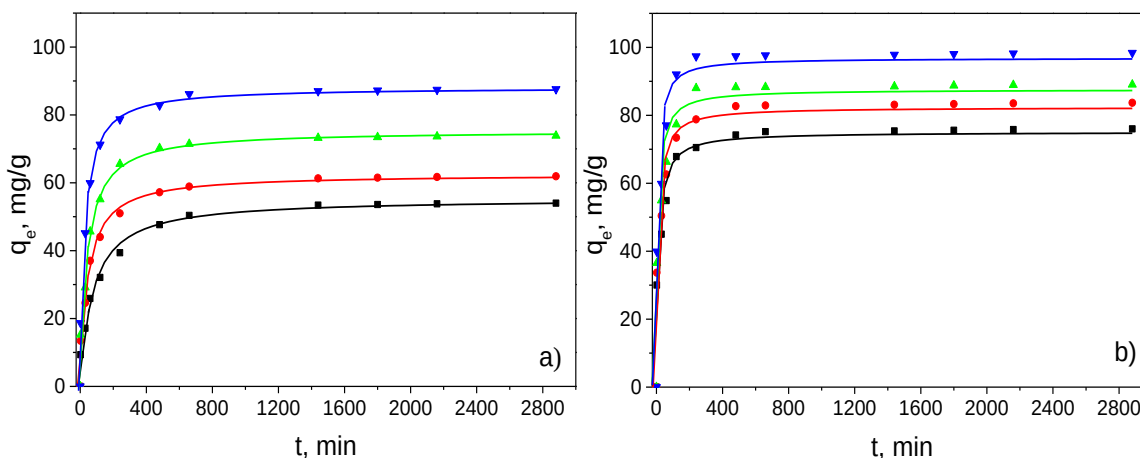
Rezultati dobijeni u ovim ispitivanjima su pokazali da temperatura pozitivno utiče na efikasnost uklanjanja jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)-modifikovanog zeolita. Pri tome efikasnost uklanjanja jona olova prirodnog zeolita znatno više zavisi od temperature u odnosu na efikasnost Fe(III)-modifikovanog zeolita. Temperatura nije uticala na promenu mehanizma adsorpcije jona olova ni na jednom adsorbentu. Određeni termodinamički parametri su ukazali da je proces adsorpcije jona olova i na PZ i na FeZ u osnovi spontan, ali i da je energetski znatno povoljnije vezivanje jona olova za FeZ nego za PZ. Takođe, pokazano je da je proces vezivanja jona olova endoterman i zbog jonske izmene kao i oslobađanja molekula vode koji hidratišu jone olova do njihovog vezivanja za adsorbente praćen povećanjem entropije. Zbog većeg vezivanja jona olova za površinu FeZ mehanizmom koji nije jonska izmena (vezivanje za agregate gvožđa na površini), što se ne dešava i kod PZ, entropija sistema FeZ-rastvor je znatno niža nego PZ-rastvor. Merenja pH su pokazala da se i pri ovim uslovima pored jona olova za adsorbente vezuju i joni vodonika, kao i da je znatno veća promena pH kada je adsorbent FeZ nego PZ. Takođe, pokazano je da su joni olova, kao i u svim ostalim ispitivanjima bili u katjonskom obliku.

5.2.5. Kinetika vezivanja jona olova iz vodenih rastvora

Predviđanje brzine uklanjanja jona teškog metala iz vodenog rastvora upotrebom mineralnog adsorbenta je veoma važno jer daje značajne podatke kojima se može razjasniti mehanizam po kojem se odvija ovaj proces. S obzirom da je u prethodnim

ispitivanjima pokazano da mehanizam vezivanja jona olova na prirodnom (PZ) i Fe(III)-modifikovanom zeolitu (FeZ) uključuje i jonsku izmenu i hemisorpciju, kao i da je doprinos hemisorpcije znatno više izražen pri višim nego nižim polaznim koncentracijama, ispitivanje kinetike je urađeno pri početnoj koncentraciji jona olova (C_i) od 4000 mg/dm^3 pri kojoj se oba procesa odvijaju. Kako bi se ispitao uticaj temperature na kinetiku vezivanja jona olova ispitivanja su rađena u temperaturskom intervalu od 30 do 60°C i vremenu (t) od 48 h (2880 min). Dobijeni rezultati su prikazani na slici 36 [121].

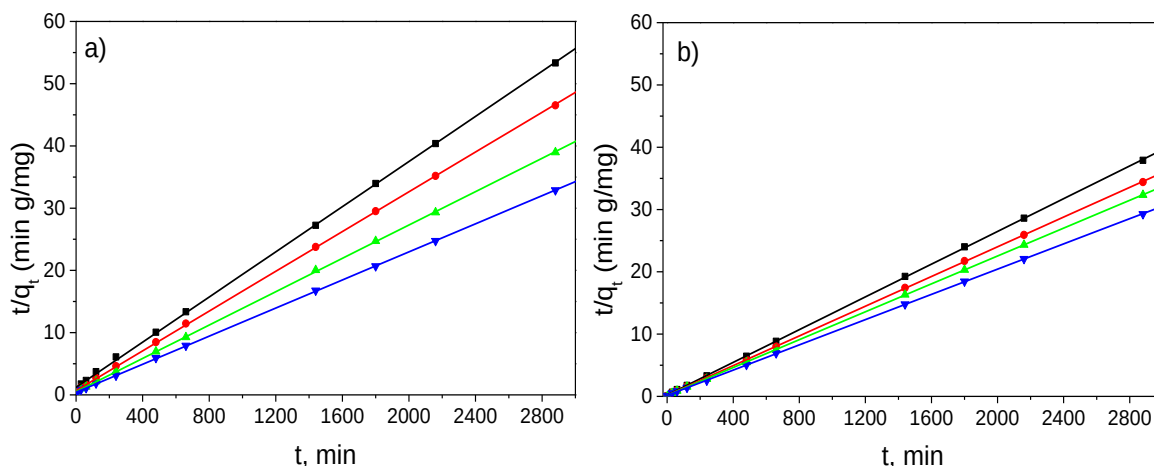
Kao što se sa slike 36 može videti koeficijent adsorpcije jona olova (q_e) oba adsorbenta se brzo povećava u toku prvih 230 min, nakon čega sledi stabilizacioni trend i na kraju se dostiže ravnoteža nakon 900 min kada je uklanjanje sa PZ i 300 min, kada je uklanjanje sa FeZ. Sa slike se jasno vidi da je FeZ znatno efikasniji adsorbent jona olova nego PZ, kao i da se uklanjanje jona olova odvija znatno brže na FeZ u odnosu na PZ. Takođe, može se videti i da se sa porastom temperature efikasnost PZ u uklanjanju jona olova se znatno više povećava nego efikasnost FeZ.



Slika 36. Uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje jona olova sa: a) PZ i b) FeZ. T = 30°C (-■-), 40°C (-●-), 50°C (-▲-) i 60°C (-▼-).

Dobijeni rezultati su fitovani prema tri u literaturi najčešće korišćena kinetička modela: pseudo kinetičkom modelu I i II reda i difuzionom modelu, čije su matematičke forme date jednačinama 10 do 16. Dobijeno je da se u datim eksperimentalnim uslovima, kod oba adsorbenta, najbolje slaganje u čitavom vremenskom intervalu, postiže sa pseudo modelom II reda, što ukazuje da je i jonska izmena i hemijska adsorpcija, koja uključuje formiranje hemijskih veza i deljenje ili izmenu elektrona uključena u proces uklanjanja jona olova i sa PZ i sa FeZ, kao i da hemijska adsorpcija

ima najveći uticaj na ukupnu brzinu uklanjanja jona [157]. Karakteristični parametri pseudo modela II reda su dobijeni iz linearnih zavisnosti $t/q_t = f(t)$ koje su za oba adsorbenta prikazane na slici 37 i u tabeli 22 [121].



Slika 37. Fitovanje dobijenih rezultata prema pseudo modelu II reda: a) PZ i b) FeZ. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-■-), $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-●-), $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-▲-) i $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-▼-).

Kao što se može videti (slika 37, tabela 22), za sve temperature, dobijene veoma visoke vrednosti koeficijenta slaganja ($R^2=0,999$), kao i dobro slaganje teorijske i eksperimentalne vrednosti za q_e za uklanjanje jona olova na oba adsorbenta pokazuju validnost primene pseudo modela II reda u opisivanju kinetike uklanjanja jona olova na oba adsorbenta.

U literaturi [72, 73] je takođe opisano da se kinetika uklanjanja jona teških metala na prirodnom zeolitu (klinoptilolitu) najbolje opisuje pseudo-modelom drugog reda. Međutim, nisu pronađeni rezultati koji opisuju kinetiku uklanjanja na Fe(III)-modifikovanom zeolitu. Konstante brzina, k_2 i adsorbovane količine, q_e , rastu sa povećanjem temperature pri uklanjanju jona olova sa oba adsorbenta što ukazuje da temperatura pozitivno utiče na ovaj proces. Konstanta k_2 koja se odnosi na uklanjanje jona olova sa FeZ je znatno veća u odnosu na onu koja se odnosi na uklanjanje sa PZ. Takođe, početna brzina uklanjanja, h , je pri uklanjanju jona olova sa FeZ četiri puta veća u odnosu na početnu brzinu uklanjanja sa PZ, što potvrđuje da se proces uklanjanja jona olova odvija znatno brže i efikasnije sa FeZ nego PZ i može biti dodatna indikacija da modifikacija prirodnog zeolita sa Fe(III) jonima povećava broj dostupnih aktivnih mesta za uklanjanje jona olova na površini ovog adsorbenta.

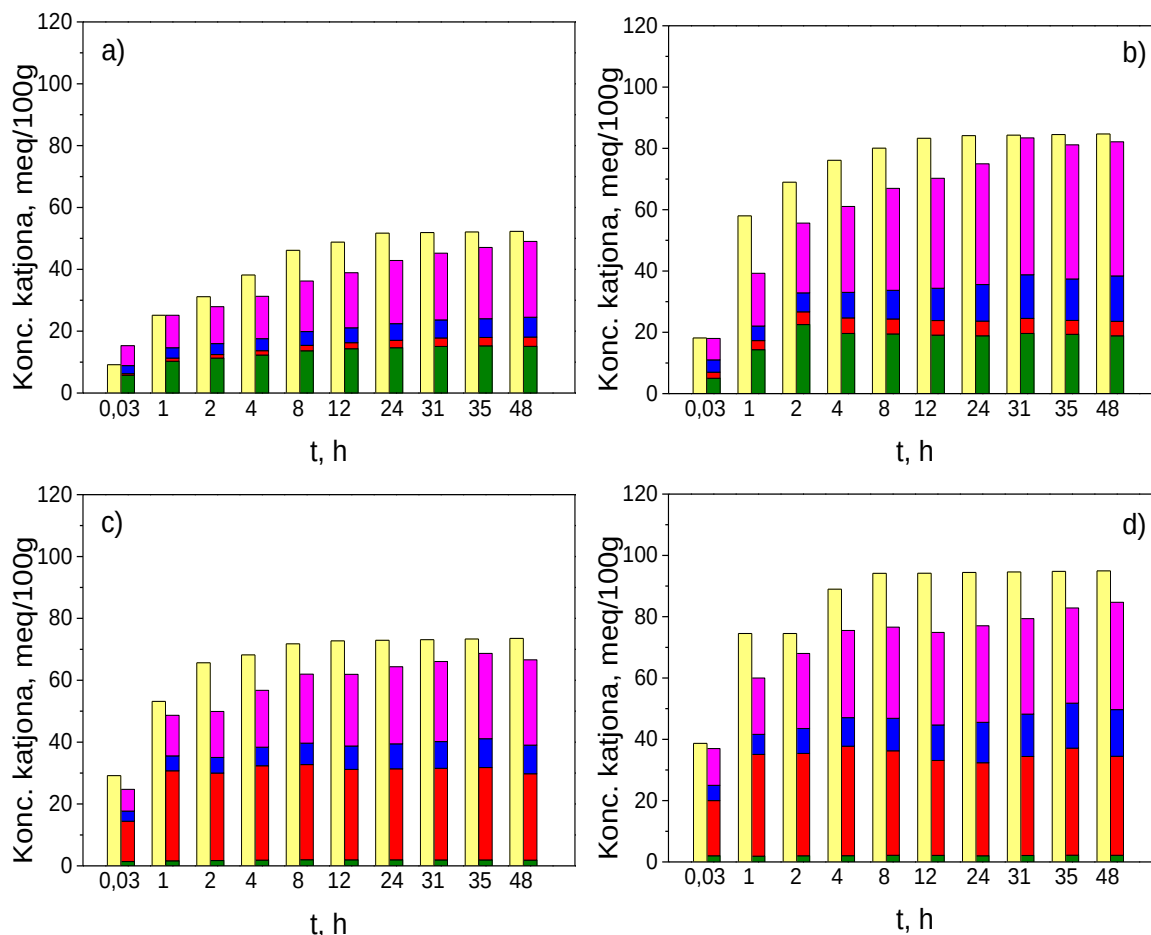
Kao i u svim prethodim ispitivanjima i pri praćenju kinetike uklanjanja jona olova sa PZ i FeZ, nakon završenog reakcionog vremena i razdvajanja tečne i čvrste

faze određivane su koncentracije oslobođenih neorganskih katjona i to pri najnižoj (30 °C) i najvišoj (60 °C) temperaturi i dobijeni rezultati su prikazani na slici 38.

Tabela 22. Parametri pseudo modela drugog reda za uklanjanje jona olova sa PZ i FeZ.

Pseudo model II reda			
Temperatura, °C	Parametri	PZ	FeZ
30	$q_{e, \text{ exper }} \text{ (mg/g)}$	54,00	76,00
	$q_e \text{ (mg/g)}$	55,34	76,33
	$k_2 \text{ (g/(mg min))}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$8,37 \cdot 10^{-4}$
	$h \text{ (g/(mg min))}$	0,85	4,88
	R^2	0,9999	0,9999
40	$q_{e, \text{ exper }} \text{ (mg/g)}$	61,90	83,70
	$q_e \text{ (mg/g)}$	62,81	84,03
	$k_2 \text{ (g/(mg min))}$	$3,89 \cdot 10^{-4}$	$8,78 \cdot 10^{-4}$
	$h \text{ (g/(mg min))}$	1,53	6,20
	R^2	0,9999	0,9999
50	$q_{e, \text{ exper }} \text{ (mg/g)}$	73,89	89,04
	$q_e \text{ (mg/g)}$	74,79	89,44
	$k_2 \text{ (g/(mg min))}$	$4,07 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-4}$
	$h \text{ (g/(mg min))}$	2,28	7,52
	R^2	0,9999	0,9999
60	$q_{e, \text{ exper }} \text{ (mg/g)}$	87,60	98,40
	$q_e \text{ (mg/g)}$	88,34	98,72
	$k_2 \text{ (g/(mg min))}$	$4,63 \cdot 10^{-4}$	$10,38 \cdot 10^{-4}$
	$h \text{ (g/(mg min))}$	3,61	10,12
	R^2	0,9999	0,9999

Kao što se sa slike 38 može videti pri uklanjanju jona olova sa oba adsorbenta u toku čitavog reakcionog vremena (t) koncentracija adsorbovanih jona olova je veća od sume koncentracija oslobođenih neorganskih katjona, što ukazuje da se pri datoj početnoj koncentraciji vezivanje jona olova odvija i mehanizmom jonske izmene i preko hemisorpcije. Razlika je više izražena kod FeZ nego kod PZ što kao i prethodna ispitivanja ukazuje da modifikacijom jonima gvožđa u baznoj sredini nastaju novi aktivni centri na površini zeolita odgovornih za hemisorpciju jona olova.



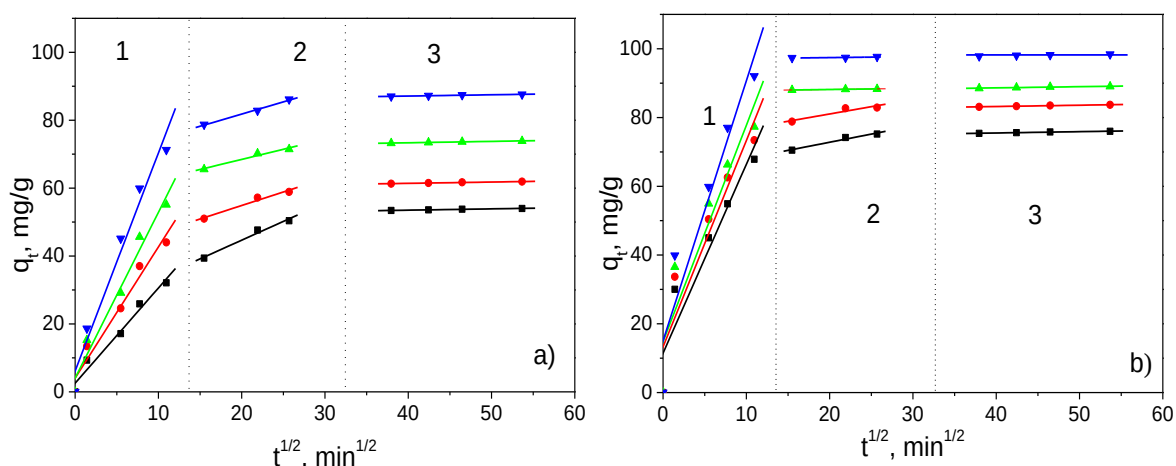
Slika 38. Uticaj vremena na adsorpciono-desorpcionu ravnotežu prilikom vezivanja jona olova na: PZ (a, b) i FeZ (c, d). $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a, c) i $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b, d). (■) Pb^{2+} ; (■) Na^{+} ; (■) K^{+} ; (■) Mg^{2+} i (■) Ca^{2+} .

Može se primetiti da sa povećanjem reakcionog vremena ($>60\text{ min}$) smanjuju razlike između koncentracije adsorbovanih jona olova i sume oslobođenih neorganskih katjona (sume se povećavaju), kod oba adsorbenta što se može pripisati jonskoj izmeni jona olova i neorganskih katjona iz unutrašnjih kanala i šupljina za koju je potrebno duže vreme nego za jonsku izmenu sa jonima sa površine. Kako bi se odredio uticaj i procesa na površini i difuzije jona olova do unutrašnjih kanala i šupljina na ukupnu brzinu adsorpcije na oba adsorbenta i bolje razumeo mehanizam vezivanja, primenjen je i međucešćični difuzioni model.

Prema difuzionom modelu, proces adsorpcije generalno obuhvata: 1) migriranje jona iz rastvora do površine i formiranje filma na površini adsorbenta; 2) adsorpciju na odgovarajućim mestima na površini (u zavisnosti od energije može biti fizička ili hemijska i ovaj proces je obično veoma brz) i 3) difuziju jona adsorbata kroz unutrašnje

kanale i šupljine [158]. Ukoliko krive prolaze kroz koordinatni početak i linearne su u čitavom vremenskom intervalu na ukupnu brzinu uklanjanja jedino utiče difuzija kroz unutrašnje kanale i šupljine. Ukoliko to nije slučaj, pored difuzije dešavaju se svi prethodno pomenuti procesi i na ukupnu brzinu utiču i procesi na površini i difuzija u unutrašnje kanale i šupljine [158].

Grafički prikaz difuzionog modela dobijen je iz zavisnosti $q_t = f(t^{1/2})$ i prikazan je na slici 39.



Slika 39. Difuzioni model uklanjanja jona olova iz vodenog rastvora upotrebom a) PZ i b) FeZ. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-■-), $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-●-), $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-▲-) i $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (-▼-).

Kao što se može videti u ovim ispitivanjima je za oba adsorbenta dobijena multilinearost, što znači da se uklanjanje jona olova odvija i procesima na površini i difuzijom u unutrašnje kanale i šupljine. U vremenskom intervalu koji je označen brojem 1, uklanjanje jona olova se odvija najvećom brzinom i krive zavisnosti q_t od vremena ($t^{1/2}$) pokazuju najveći porast i kod PZ i kod FeZ. U ovom vremenskom intervalu dešava se difuzija jona iz rastvora na površinu uz formiranje filma i adsorpcija, ali i jonska izmena jona olova sa neorganskim kationima sa najdostupnijih mesta na površini koji su lako izmenljivi i najslabije vezani. U vremenskom intervalu, na slici 39 označenog sa 2, adsorpcija jona olova se odvija znatno manjom brzinom i krive zavisnosti q_t od vremena ($t^{1/2}$) pokazuju znatno sporiji porast i kod PZ i kod FeZ. U ovom vremenskom intervalu joni olova difunduju u unutrašnje kanale i šupljine gde dolazi do jonske izmene sa neorganskim katjonima koji su manje dostupni za izmenu. U trećem vremenskom intervalu, na slici 39 označenog brojem 3, difuzija jona olova do unutrašnjih kanala se zbog veoma male preostale koncentracije u rastvoru smanjuje kao posledica čega i krive zavisnosti q_t od vremena ($t^{1/2}$) pokazuju najsporiji porast i dostižu

plato i kod PZ i kod FeZ [158]. Nagibi pojedinačnih linearnih krivih određuju i brzine uklanjanja jona i što je nagib veći, brzina adsorpcije je veća i obrnuto i odgovarajući karakteristični parametri difuzionog modela prikazani su u tabeli 23.

Kao što se iz tabele 23 može videti najveće brzine uklanjanja jona olova su u vremenskom intervalu 1, zatim u intervalu 2 i najmanja brzina uklanjanja je u vremenskom intervalu 3.

Tabela 23. Karakteristični parametri difuzionog modela.

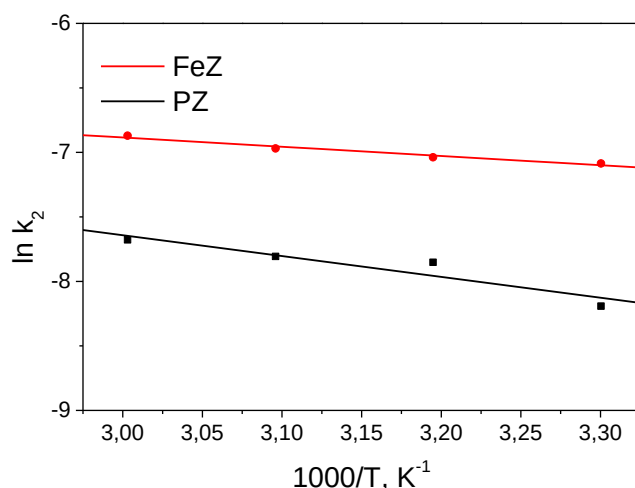
Temp. (K)	Vreme. interval	R ²	PZ			FeZ	
			k _d (mg/(min ^{1/2} g))	I (mg/g)	R ²	k _d (mg/(min ^{1/2} g))	I (mg/g)
303	1	0,985	2,80	2,55	0,948	5,50	11,44
	2	0,991	1,01	22,60	0,985	0,47	63,35
	3	0,991	0,04	52,00	0,991	0,04	73,97
313	1	0,981	3,86	4,03	0,941	8,10	13,30
	2	0,986	0,79	38,98	0,945	0,43	72,55
	3	0,991	0,04	59,89	0,991	0,04	81,67
323	1	0,986	4,88	4,04	0,935	6,29	14,80
	2	0,985	0,59	56,57	0,985	0,03	87,61
	3	0,996	0,04	71,71	0,985	0,03	87,61
333	1	0,984	6,42	6,11	0,952	7,57	15,02
	2	0,996	0,72	67,44	0,097	0,03	96,21
	3	0,992	0,16	85,61	0,985	0,08	96,88

Konstante brzina za vremenski interval 1, u toku kojeg se ukloni najveći deo jona olova, pri svim temperaturama pri uklanjanju jona olova sa FeZ su znatno veće nego pri uklanjanju sa PZ, dok je u vremenskim intervalima 2 i 3 obrnuto što potvrđuje da se na FeZ vezivanje jona olova uglavnom odvija na površini, dok se kod PZ značajniji deo jona uklanja i preko jonske izmene i difuzije kroz unutrašnje kanale i šupljine, što potvrđuje i porast koncentracija oslobođenih katjona sa PZ u vremenskim intervalima 2 i 3, dok je kod FeZ takav trend znatno slabije izražen (slika 38).

Iz rezultata dobijenih pri ispitivanju kinetike na različitim temperaturama mogu se odrediti i energije aktivacije, E_a za ovaj proces na jednom i drugom adsorbentu, čiji je matematički oblik datu u jednačini 17. Određivanje E_a je važno jer se na osnovu njene vrednosti može pretpostaviti na koji način se joni olova, pored jonske izmene uklanjaju iz rastvora. Naime, prema literaturi [159], postoje dva tipa adsorpcije: fizička i

hemijska. Kada se uklanjanje jona odvija preko fizičke adsorpcije, energija aktivacije obično nije veća od 4,2 kJ/mol, pošto sile koje učestvuju u ovom procesu nisu jake. Hemijska adsorpcija, međutim, uključuje sile znatno jačeg intenziteta i može biti aktivirana i neaktivirana. Kod aktivirane hemijske adsorpcije, energija aktivacije je obično u intervalu od 8,4 do 83,7 kJ/mol, dok kod neaktivirane, energija aktivacije obično ima vrednost koja je bliska nuli.

Energije aktivacije koje su dobijene pri ovim ispitivanjima iz nagiba krivih zavisnosti $\ln k_2 = f(1/T)$ koje su prikazane na slici 40 [121] imaju vrednosti 8,53 kJ/mol za uklanjanje jona olova sa FeZ i 13,46 kJ/mol za uklanjanje sa PZ, što ukazuje da je za uklanjanje jona olova sa oba adsorbenta pored jonske izmene odgovorna i hemijska adsorpcija, dok pozitivne dobijene vrednosti za E_a ukazuju da porast temperature favorizuje uklanjanje jona olova kao i da je po prirodi ovaj proces endoterman.



Slika 40. Dijagram zavisnosti konstante brzine (k_2) od temperature pri uklanjanju jona olova sa PZ i FeZ.

U toku kinetičkih ispitivanja takođe su merene i koncentracije Fe^{3+} , Si^{4+} i Al^{3+} jona u filtratima, nakon razdvajanja tečne i čvrste faze. Rezultati su pokazali da su pri svim temperaturama pri uklanjanju jona olova sa oba adsorbenta u toku čitavog reakcionog vremena, koncentracije Fe^{3+} i Al^{3+} jona bile manje od 0,1 meq/100 g, dok je koncentracija Si^{4+} jona maksimalno bila 7 meq/100 g, što je u saglasnosti sa rezultatima datih u poglavlju 5.2.5.

Takođe, meren je i pH suspenzija nakon svakog reakcionog vremena (od 2 do 2880 min) pri svim temperaturama i rezultati su pokazali da je ravnotežni pH

maksimalno bio 5,2 što ukazuje da je olovo i u toku ovih ispitivanja bilo u katjonskom i dominantno u Pb^{2+} obliku.

Ispitivanje kinetike vezivanja jona olova na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu je pokazalo da su i PZ i FeZ veoma efikasni adsorbenti pri svim temperaturama, kao i da povećanje temperature pozitivno utiče na povećanje brzine vezivanja jona olova. Pokazano je da FeZ iako ima veći kapacitet vezivanja jona olova da znatno brže vezuje jone olova, što ukazuje da se modifikacijom polaznog zeolita kod Fe(III)-modifikovanog zeolita povećala dostupnost aktivnih mesta za vezivanje jona olova. Najbolje fitovanje dobijenih rezultata sa pseudo-modelom drugog reda kao i nestehiometrijski odnosi koncentracija vezanih jona olova i sume oslobođenih katjona potvrđuju da su i jonska izmena i hemisorpcija uključeni u proces uklanjanja jona olova iz vodenog rastvora. Prema difuzionom modelu, kod FeZ se znatno više jona olova vezuje za površinu, nego kod PZ, dok se kod FeZ znatno manje jona vezuje u unutrašnjim kanalima i šupljinama u odnosu na PZ. Dobijene vrednosti energija aktivacija su takođe potvrdile da je hemisorpcija odgovorna za vezivanje jona olova na oba adsorbenta, dok niže vrednosti dobijene za FeZ ukazuju da je vezivanje jona teškog metala na ovom adsorbentu energetski povoljnije nego na PZ.

5.2.6. Ispitivanje adsorpciono-desorpcionih procesa

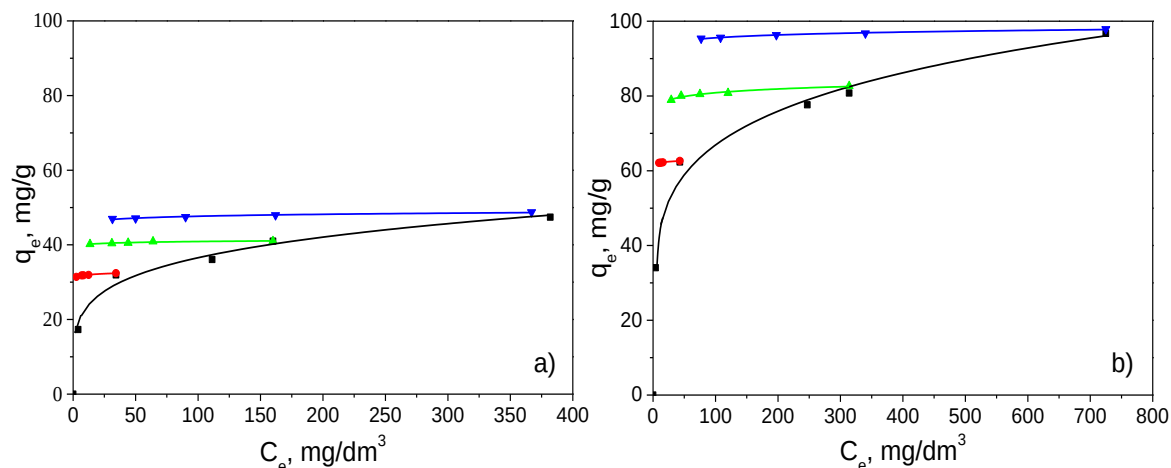
Potencijalna primena prirodnog (PZ) i Fe(III)-modifikovanog zeolita (FeZ) za uklanjanje jona olova iz vodenog rastvora pored visokog kapaciteta zavisi i od stabilnosti adsorbenata nakon završenog procesa uklanjanja, tj. zavisi od toga da li dolazi do ponovnog otpuštanja jona olova ili ovi joni ostaju čvrsto vezani i efikasno uklonjeni. Iz tog razloga, veoma je važno bilo ispitati da li dolazi do desorpcije jona olova. Ispitivanja su rađena po proceduri opisanoj u poglavlju 4.3.6. i dobijeni rezultati su dati na slici 41[121].

Rezultati su fitovani su prema Frojndlihovom modelu datog sledećim jednačinama [2] :

$$q_e = k_{\text{adsorb}} C_e^{n_{\text{adsorb}}} \quad (26)$$

$$q_e = k_{\text{desorb}} C_e^{n_{\text{desorb}}} \quad (27)$$

gde su k_{adsorb} (k_{desorb}) i n_{adsorb} (n_{desorb}) Frojndlihova adsorpciona (desorpciona) konstanta (dm^3/mg) i adsorpcioni (desorpcioni) koeficijent, redom, C_e -ravnotežna koncentracija jona olova. Karakteristični parametri izoterma su prikazani u tabeli 24 za adsorpciju i tabeli 25 za desorpciju jona olova sa oba adsorbenta.



Slika 41. Adsorpciona (-■-) - desorpciona izoterma jona olova za tri početne koncentracije metalnog jona (C_i): 50% (-▼-), 75% (-▲-), and 100% (-●-) od maksimalnog kapaciteta uklanjanja (SC_{max}) za: a) PZ i b) FeZ.

Tabela 24. Karakteristični parametri Frojndlihove adsorpcione izoterme.

	PZ	FeZ
$k_{\text{adsorb}} (\text{dm}^3/\text{mg})$	14,36	28,81
n_{adsorb}	0,203	0,183
R^2	0,977	0,982

Tabela 25. Karakteristični parametri Frojndlihove desorpcione izoterme.

C_i (% od SC_{max})	Parametar	PZ	FeZ
50	$k_{\text{desorb}} (\text{dm}^3/\text{mg})$	31,05	61,28
	n_{desorb}	0,009	0,006
	R^2	0,990	0,992
75	$k_{\text{desorb}} (\text{dm}^3/\text{mg})$	39,29	74,47
	n_{desorb}	0,012	0,010
	R^2	0,911	0,964
100	$k_{\text{desorb}} (\text{dm}^3/\text{mg})$	44,37	90,64
	n_{desorb}	0,016	0,013
	R^2	0,972	0,987

Kao što se može videti iz tabela 24 i 25 [121] korelacioni koeficijenti za adsorpciju i desorpciju jona olova sa oba adsorbenta su veći od 0,900 što potvrđuje da Frojndlihov model dobro opisuje ove procese pri datim eksperimentalnim uslovima. Mnogi autori su takođe upotrebljavali ovaj model za opisivanje adsorpciono-desorpcionih procesa teških metala na različitim adsorbentima. U literaturi [2, 159, 160] je takođe korišćen Frojndlihov model za opisivanje adsorpcije-desorpcije jona olova na različitim adsorbentima, ali još uvek nema podataka kojima se opisuje ovaj proces pri uklanjanju jona olova iz vodenih rastvora upotrebom Fe(III)-modifikovanog zeolita dobijenog kombinovanjem procedura za dobijanje getita i gvožđe prekrivenog zeolita.

Rezultati prikazani na slici 41 pokazali su da se adsorpcione i desorpcione izoterme značajno razlikuju, tj. da dolazi do pojave adsorpciono-desorpcionog histereziisa, što znači da adsorpcija-desorpcija jona olova sa oba adsorbenta nije reverzibilna. Pri početnim koncentracijama jona olova od 50, 75 i 100 % od maksimalnog kapaciteta uklanjanja (SC_{max}), količine desorbovanih jona olova sa PZ, nakon četiri desorpciona koraka su bile: 0,95; 1,99 i 2,95 %, odnosno 0,41; 1,22 i 2,02 % sa FeZ, što ukazuje da se joni olova veoma jakim silama vezuju za oba adsorbenta.

Za oba adsorbenta, Frojndlihovala konstanta k_{desorb} (koja predstavlja količinu jona olova koja je ostala na površini čvrste faze), pri svim početnim koncentracijama jona olova je veća od k_{adsorb} (tabele 24 i 25) i takođe ova konstanta je kada je adsorbent FeZ skoro dva puta veća nego kada je adsorbent PZ, što ukazuje na pozitivan histerezis ali i da se neznatno veća količina jona olova desorbuje sa PZ nego sa FeZ.

Da li se desorpcija metalnog jona sa jednog ili drugog adsorbenta odvija lakše ili teže može se zaključiti i na osnovu vrednosti histerezisnih indeksa (η) ili preko određivanja distribucionih koeficijenata (k_d).

Histereziisni indeks, η , se može izračunati preko eksponenata, n , u Frojndlihovim jednačinama 26 i 27 i dat je sledećom jednačinom [2]:

$$\eta = \frac{n_{desorb}}{n_{adsorb}} \cdot 100 \quad (28)$$

Teorijski, histereziisni indeks može biti pozitivan ($n_{adsorb} > n_{desorb}$, i $k_{adsorb} < k_{desorb}$), jednak nuli ($n_{adsorb} = n_{desorb}$) ili negativan ($n_{adsorb} < n_{desorb}$, and $k_{adsorb} > k_{desorb}$). U ispitivanjima u ovom radu dobijeni su pozitivni histereziisni indeksi: 4,29; 5,89 i 7,64 za PZ i 3,11; 6,29

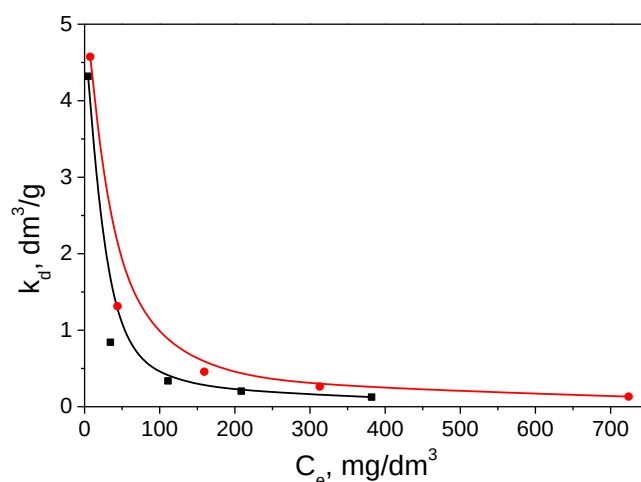
i 9,79 za FeZ kada su početne koncentracije jona olova iznosile 50, 75 i 100 % od SC_{max} , redom. Dobiene veće vrednosti histerezisnih indeksa za FeZ nego za PZ ukazuje da se desorpcija jona olova sa FeZ odvija znatno teže nego sa PZ [161].

Distribicioni koeficijent jona olova, k_d (dm^3/g), između čvrste i tečne faze može se izračunati pomoću jednačine [162]:

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (29)$$

Koeficijenti k_d su određeni za svaku pojedinačnu početnu koncentraciju (od 20 do 100 % od SC_{max}) za adsorpciju i za svaki pojedinačni desorpcioni korak (kada su početne koncentracije jona olova 50, 75 i 100 % od SC_{max}).

Distribicioni koeficijenti, k_d , dobijeni iz adsorpcionih grana oba adsorbenta se smanjuju sa porastom ravnotežne koncentracije jona olova i za dovoljno visoke koncentracije ostaju ujednačeni (Slika 42).

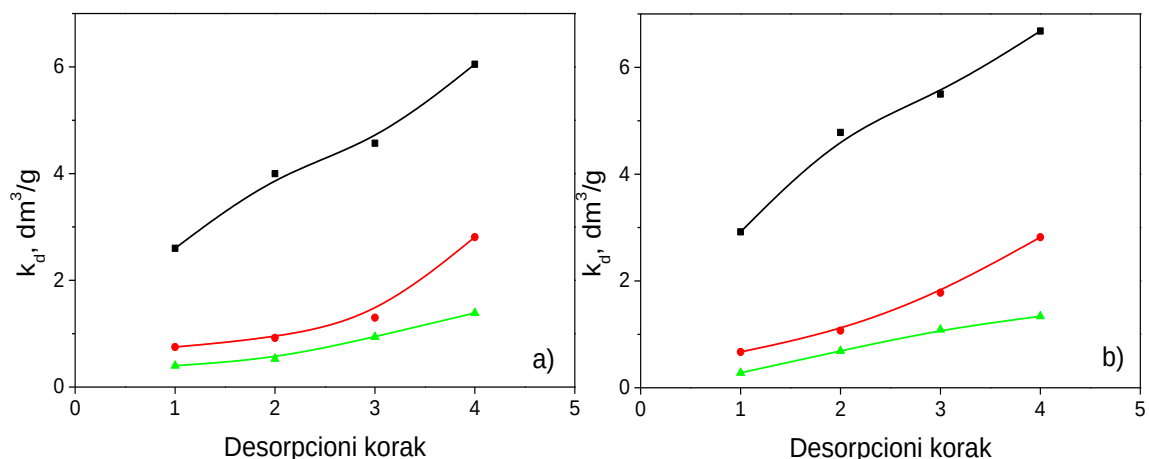


Slika 42. Zavisnost distribucionog koeficijenta (k_d) od ravnotežne koncentracije jona olova (C_e), za: PZ (■) i FeZ (●).

Zavisnost prikazana na slici 42 može biti objašnjena saturacijom adsorpcionih mesta na površinama adsorbenata [162]. Sa druge strane distribicioni koeficijenti dobijeni iz desorpcionih grana, rastu sa brojem desorpcionih koraka, za oba adsorbenta (slika 43) što dodatno ukazuje na histerezis [163].

Kao što se sa slike 43 može videti distribicioni koeficijenti se menjaju sa povećanjem desorpcionih koraka na isti način i kada je adsorbent PZ i kada je FeZ, ali je nešto sporija promena distribucionih koeficijenata zabeležena kod PZ. Npr., kada je početna koncentracija jona olova jednaka 50% od SC_{max} koeficijent k_d se menjao od 2,6

do 6,0 ($\Delta k_d=3,4$) za PZ i od 2,9 do 6,7 ($\Delta k_d=3,8$) kada je adsorbent FeZ. Manji porast distribucionog koeficijenta sa povećanjem broja desorpcionih koraka potvrđuje manji adsorpciono-desorpcioni histerezis i ukazuje na manju ireverzibilnost (veću desorpciju) uklanjanja jona olova sa PZ nego sa FeZ [110].



Slika 43. Zavisnost distribucionih koeficijenata od broja desorpcionih koraka, kada su početne koncentracije metalnog jona: 50% (-■-), 75% (-▼-), i 100% (-▲-) od SC_{max} . a) PZ; b) FeZ.

Pri ispitivanju adsorpciono-desorpcionih osobina PZ i FeZ početni pH (pH_i) je podešen da bude 4,2, dok su ravnotežne pH vrednosti suspenzija merene za svaku početnu koncentraciju jona olova (% od SC_{max}) i nakon završenog adsorpcionog vremena (pH_r) i nakon svakog desorpcionog koraka (pH_{r-I} do pH_{r-IV}) i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 26.

Tabela 26. Promena pH suspenzija tokom adsorpciono-desorpcionih eksperimenata.

Adsorbent	% od SC_{max}	Adsorpcija		Desorpcija			
		pH_i	pH_r	pH_{r-I}	pH_{r-II}	pH_{r-III}	pH_{r-IV}
PZ	50	4,2	5,8	6,0	6,1	6,2	6,3
	75		5,4	5,6	5,8	5,9	5,9
	100		5,1	5,2	5,3	5,4	5,5
FeZ	50		5,9	5,9	6,1	6,1	6,1
	75		5,5	5,6	5,6	5,7	5,8
	100		5,2	5,4	5,5	5,6	5,8

Dobijeni rezultati su pokazali da pH tokom ispitivanja raste u odnosu na početni nakon završenog adsorpcionog koraka, ali i da se sa svakim sledećim desorpcionim korakom povećava i da je maksimalno iznosio 6,3, što znači da je i pri ovim ispitivanjima olovo bilo u katjonskom obliku (Pb^{2+} i $\text{Pb}(\text{OH})^+$).

Dobijeni rezultati su pokazali da i PZ i FeZ veoma efikasno uklanjaju jone olova iz vodenih rastvora, pri čemu su joni čvrsto vezani za oba adsorbenta i ne dolazi do njihove desorpcije. Međutim, ispitivanja su pokazala i da je FeZ nakon adsorpcije jona olova stabilniji u odnosu na prirodni, što zajedno sa rezultatima iz prethodnih ispitivanja otvara interes za ispitivanjima potencijalne primene ovog adsorbeneta u realnim uslovima za uklanjanje jona olova iz voda kontaminiranih ovim teškim metalom.

5.3. Ispitivanje sintetisanih adsorbenata za uklanjanje jona olova iz otpadne vode flotacijskog postrojenja za preradu rude olva i cinka u Leposaviću

Rezultati karakterizacije adsorbenata nakon adsorpcije jona olova su pokazali da vezivanje ovih jona dovodi do oslobađanja jednovalentnih i dvovalentnih katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+), što je ukazalo da dolazi do njihove izmene. Takođe, pokazano je i da se sadržaji silicijuma, aluminijuma i gvožđa ne menjaju značajnije, odnosno da proces vezivanja jona olova ne utiče na promenu strukture adsorbenata, kao i da joni gvožđa nisu u lako izmenljivom položaju. Rezultati SEM-EDS i TEM analize su pokazali da se joni olova u najvećoj meri nalaze na površinama adsorbenata, dok su rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja pokazali da se joni olova i specifičnim silama vezuju za oba adsorbenta. Takođe je pokazano da joni olova ne menjaju kristalnu strukturu, kao i morfološke, termijske i strukturne osobine ni prirodnog ni Fe(III)-modifikovanog zeolita.

Rezultati ispitivanja adsorpcije jona olova na prirodnom i Fe(III)-modifikovanom zeolitu pri različitim eksperimentalnim uslovima su pokazali da se modifikacijom prirodnog zeolita jonima gvožđa u jako baznoj sredini, povećava uklanjanje jona olova iz vodenog rastvora, može u znatnoj meri povećati. Nestehiometrijski odnosi između koncentracija oslobođenih katjona i vezanih jona olova, koji su dobijeni pri različitim eksperimentalnim uslovima, na oba adsorbenta

ukazali su da se uklanjanje jona olova odvija po složenom mehanizmu i jonskom izmenom i hemisorpcijom. Mehanizmom jonske izmene joni olova se u najvećoj meri izmenjuju sa jonima kalcijuma kod prirodnog, odnosno sa jonima kalijuma kod Fe(III)-modifikovanog zeolita. Ispitivanja su pokazala i da ne dolazi do značajnije desorpcije jona olova ni sa prirodnog ni sa Fe(III)-modifikovanog zeolita, kao i da povećanja početne koncentracije jona olova, temperature, udela čvrste faze, početnog pH i vremena trajanja eksperimenta pozitivno utiču na uklanjanje ovog jona iz vodenog rastvora upotrebom oba adsorbenta. Takođe, pokazano je i da je pri svim ispitivanim uslovima efikasnost kao i stabilnost nakon adsorpcije jona olova Fe(III)-modifikovanog zeolita znatno veća u odnosu na prirodni, a takve osobine mogu se pripisati povećanju kapaciteta katjonske izmene koje je dobijeno modifikacionom procedurom, kao i prisustvu gvožđa na površini adsorbenta u obliku amorfnih agregata i nanoklastera (najverovatnije kristalnih), na kojima se joni olova u značajnoj meri vezuju.

S obzirom da je u prethodnim ispitivanjima pokazano da je Fe(III)-modifikovani zeolit veoma efikasan adsorbent jona olova iz vodenih rastvora postojao je interes da se ispita potencijalna primena ovog adsorbeneta u realnim uslovima za uklanjanje jona olova iz voda kontaminiranih ovim teškim metalom. Iz tog razloga urađeno je i ispitivanje upotrebe Fe(III)-modifikovanog zeolita kao potencijalnog prečišćivača otpadnih voda, a radi poređenja rezultata urađeno je paralelno ispitivanje i na prirodnom zeolitu. Eksperiment je urađen sa otpadnom vodom iz flotacije rude olova i cinka u Leposaviću, koja je sastavni deo rudnika Trepča. Uzorak otpadne vode uzet je iz izlazne cevi flotacijskog postrojenja na jalovištu u Leposaviću. Uzorak je sa izabrane lokacije uzet u skladu sa odgovarajućim standardom (SRPS ISO 5667-10:2007, DEO 10: Kvalitet vode. Uzimanje uzoraka. Deo 10: Smernice za uzimanje uzoraka otpadnih voda). Po donošenju u laboratoriju, uzorak je ostavljen da odstoji do potpunog odvajanja taloga, a nakon toga odliven bistri deo, koji je profiltriran kroz kvalitativan filter papir kako bi se odstranile krupne nečistoće. Ispitivanja su rađena na tako dobijenom filtratu. Ovakav postupak je primenjen, kako bi se imitirali uslovi u jalovištu, a adsorbenti ispitani kao materijali koji bi se potencijalno mogli koristiti za proizvodnju filtera postavljenih na prelivnim kolektorima jalovišta. Eksperiment je rađen u odnosu čvrsto-tečne faze, 1000 mg/50 cm³, u toku 24 h, na 25 °C, pH=3,6 i pri istoj brzini

mešanja kao i u prethodnim eksperimentima. Nakon završenog reakcionog perioda, i razdvajanja tečne i čvrste faze, određene su koncentracije analiziranih elemenata (koji se očekuju o ovakvoj otpadnoj vodi kao i elementi koji se potencijalno mogu otpustiti sa oba adsorbenta) na masenom spektrometru sa induktivno spregnutom plazmom i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 27.

Tabela 27. Rezultati preliminarnog ispitivanja prečišćavanja otpadne vode.

Ispitivani element	OV*	PZ**	FeZ***
Si, mg/dm ³	13,4	16,4	15,6
Al, mg/dm ³	<0,1	<0,1	<0,01
Na, mg/dm ³	30,5	68,25	31,0
Mg, mg/dm ³	150,0	155,0	163,0
Ca, mg/dm ³	875,0	925,0	925,0
K, mg/dm ³	21,2	10,5	164,0
Pb, mg/dm³	0,333	0,009	<d.g****
Fe, mg/dm³	20,6	8,89	0,047
Zn, mg/dm ³	2,51	2,52	0,619
Cu, mg/dm ³	0,191	0,117	0,025
Cd, mg/dm³	0,005	0,004	0,0011
Co, mg/dm ³	0,045	0,026	0,019
Ni, mg/dm ³	0,182	0,147	0,137
Ag, mg/dm ³	0,01	0,009	0,001

*OV-sadržaj ispitivanih elemenata u polaznoj otpadnoj vodi

**PZ-sadržaj ispitivanih elemenata nakon tretmana otpadne vode sa PZ

***FeZ- sadržaj ispitivanih elemenata nakon tretmana otpadne vode sa FeZ

****d.g.-detekciona granica instrumenta

Kao što se iz rezultata prikazanih u tabeli 27 može videti, nakon završenog reakcionog vremena sadržaj promenljivih katjona (natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma) se povećava nakon tretmana sa FeZ, dok se nakon tretmana sa PZ povećava sadržaj svih promenljivih katjona osim kalijuma, što je i bilo očekivano obzirom da je kalijum veoma jakim silama vezan za strukturu prirodnog zeolita i nije u lako promenljivom položaju. Takođe, sadržaj silicijuma, gvožđa i aluminijuma u otpadnoj vodi se ne menja značajnije nakon tretmana sa PZ i FeZ, što ukazuje da su oba

adsorbenta, a naročito FeZ stabilni i mogu se koristiti u ovu svrhu. Sadržaji ostalih elemenata koji se nalaze u ovoj otpadnoj vodi, osim srebra, bakra i cinka je veoma visok i opasan po zdravlje ljudi i životinja. Na primer, sadržaj olova je 33 puta veći od dozvoljene vrednosti za pijaću vodu, dok je sadržaj nikla 9, gvožđa 69 puta, a kobalta 45 puta veći od dozvoljene vrednosti.

Nakon tretiranja otpadne vode sa prirodnim i Fe(III)-modifikovanim zeolitom, smanjuje se sadržaj svih teških metala u njoj, pri čemu je Fe(III)-modifikovani zeolit pokazao znatno veću efikasnost u odnosu na prirodni. Tako se sadržaj olova nakon tretmana sa prirodnim zeolitom smanjio na $0,009 \text{ mg/dm}^3$ što je gornja granica dozvoljene koncentracije koja nije štetna po ljude, dok je tretmanom sa Fe(III)-modifikovanim zeolitom olovo potpuno uklonjeno iz otpadne vode. Sadržaj kadmijuma je takođe nakon tretmana otpadne vode sa Fe(III)-modifikovanim zeolitom u granicama neškodljivosti za ljude, dok tretmanom sa PZ koncentracija je smanjena ali je ipak iznad dozvoljene granice. Sadržaj gvožđa se nakon tretmana sa FeZ smanjuje tako da ne predstavlja opasnost po zdravlje ljudi, dok se nakon tretmana sa PZ sadržaj ovog elementa smanjuje ali je i dalje iznad maksimalno dozvoljene vrednosti. Takođe, sadržaji cinka, kobalta, bakra i nikla u otpadnoj vodi se znatno više smanjuju nakon tretmana sa FeZ nego sa PZ. Prema tome, sadržaj olova, što je za ovu tezu i najbitnije, ali i kadmijuma i gvožđa se nakon tretiranja otpadne vode sa Fe(III)-modifikovanim zeolitom smanji tako da sa aspekta ovih teških metala otpadna voda zadovoljava uslove ispravnosti pijaće vode. Ovi rezultati ukazuju da Fe(III)-modifikovani zeolit može biti materijal koji bi našao potencijalnu praktičnu primenu u proizvodnji filtera prelivnih kolektora na jalovištima, ali je svakako neophodno uraditi i dodatna ispitivanja koja bi potvrdila ove rezultate.

Ako se zna da Fe(III)-modifikovani zeolit ima kapacitet vezivanja jona olova $133 \text{ mgPb}^{2+}/\text{g}$, i ako se uzme da je sadržaj olova u ovoj otpadnoj vodi $0,333 \text{ mg/dm}^3$ zaključuje se da je 1 g Fe(III)-modifikovanog zeolita, dovoljan za prečišćavanje 400 dm^3 otpadne vode kontaminirane ovim teškim metalom, dok je 1 g prirodnog zeolita (maksimalno dobijen kapacitet vezivanja jona olova $66 \text{ mgPb}^{2+}/\text{g}$) dovoljan za prečišćavanje 200 dm^3 ove otpadne vode, što Fe(III)-modifikovani zeolit svrstava u znatno ekonomičnije i za ovu namenu visoko efikasne adsorbente.

6. ZAKLJUČAK

Podaci u literaturi su pokazali da i gvožđe oksidi i prirodni zeolit dobro uklanjaju jone teških metala i da je modifikacijom prirodnog zeolita jonima gvožđa moguće povećati efikasnost zeolita prema određenim katjonima (bakar, mangan, cink). U ovoj doktorskoj disertaciji je modifikacija prirodnog zeolita izvedena kombinacijom metoda za dobijanje getita i gvožđe prekrivenog zeolita u baznoj sredini, pri čemu je dobijen kompozit prirodnog zeolita i getita sa značajno poboljšanim adsorpcionim osobinama prema jonima olova iz vodenih rastvora. Proces sinteze ovog kompozita, kao i njegova visoka efikasnost u uklanjanju jona olova iz vodenih rastvora predstavljaju novinu u nauci o materijalima.

Polazeći od prirodnog zeolita kod kojeg je $\text{Si/Al}=4,2$ i koji je višekatjonska forma (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+}) sa sadržajem izmenljivih katjona: $\text{Ca}^{2+}=2,50\%$, $\text{Mg}^{2+}=0,24\%$, $\text{K}^+=0,95\%$ i $\text{Na}^+=0,80\%$, i sadržajem $\text{Fe}^{3+}=1,58\%$, sintetisan je kompozit (Fe(III)-modifikovani zeolit) sa $\text{Si/Al}=4,4$ i sadržajem izmenljivih katjona $\text{Ca}^{2+}=2,10\%$, $\text{Mg}^{2+}=0,13\%$, $\text{K}^+=1,86\%$ i $\text{Na}^+=0,35\%$, kao i sadržajem $\text{Fe}^{3+}=2,77\%$. Radi poređenja rezultata sintetisan je i čist getit kombinacijom gore opisane dve procedure bez dodatka zeolita.

Uzorci su okarakterisani određivanjem hemijskog sastava, kapaciteta katjonske izmene, tačke nultog naelektrisanja, rendgenskom difrakcionom analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energijsko-disperzivnom rendgenskom spektroskopskom analizom, određivanjem teksturalnih osobina, termijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom i transmisijom elektronskom mikroskopijom. Pri tome je pokazano da se modifikacijom ne menjaju kristalna struktura minerala klinoptilolita, Si/Al odnos, morfološke osobine, kao ni termijske i strukturne osobine u odnosu na polazni uzorak. Međutim u značajnoj meri je povećan kapacitet katjonske izmene, dok su SEM-EDS ispitivanja pokazala da se sadržaji gvožđa i kalijuma na površini modifikacijom značajno povećavaju, a sadržaji natrijuma i kalcijuma smanjuju. Tačka nultog naelektrisanja se povećava nakon modifikacije sa 6,8 na 7,5, tako da je između pH_{pzc} getita i prirodnog zeolita što ukazuje da je došlo do stvaranja mešanog sistema prirodnog zeolita i gvožđa oksida getitne strukture. Znatno uži dobijeni plato ukazuje da je površina modifikovanog znatno više negativno naelektrisana u širem opsegu pH

vrednosti u odnosu na prirodni zeolit. Nakon modifikacije prirodnog zeolita jonima gvožđa dolazi do značajnog povećanja specifične površine (S_{BET}) sa 30,2 m²/g na 52,5 m²/g kod gvožđe modifikovane forme tako da je ona skoro jednaka specifičnoj površini čistog getita (55,5 m²/g). Takođe, modifikacijom su povećane i zapremine mikro- i mezopora, kao i ukupna zapremina pora. TEM ispitivanja su pokazala da je dobijeni Fe(III)-modifikovani zeolit nano-kompozit zeolita i gvožđe oksida getitne strukture, na čijoj se površini nalaze i amorfni agregati gvožđa, što do sada nije bilo opisano u literaturi.

Prirodni i Fe(III)-modifikovani zeolit su ispitivani kao potencijalni materijali za vezivanje jona olova iz kiselih rastvora (pri pH 4,2), što je približno uslovima u kojima se joni olova uglavnom nalaze u otpadnim vodama. Takođe, pri ovom pH izbegnuto je formiranje hidroksida olova na površinama adsorbenata, tako da je olovo pri ispitivanjima bilo u katjonskom i dominantno u Pb²⁺ obliku.

Ispitivanjem adsorpcije jona olova pri različitim uslovima kao što su početni pH, koncentracija jona olova, veličina čestica adsorbenata, temperatura, masa adsorbenata, vreme je utvrđeno da se, iako prirodni zeolit vezuje značajnu količinu jona olova (64 meq/100 g), modifikacijom jonima gvožđa u jako baznoj sredini adsorpcioni kapacitet može znatno povećati (128 meq/100 g). Takođe, vezivanje jona olova na oba adsorbenta se odvija jonskom izmenom (koja je dominantna pri nižim polaznim koncentracijama jona olova) i hemisorpcijom (koja je dominantna pri višim polaznim koncentracijama jona olova) pri čemu je, pri nižim polaznim koncentracijama, vezivanje jona olova praćeno i kompetitivnim vezivanjem jona vodonika iz rastvora. Kod prirodnog zeolita se procesom jonske izmene joni olova najvećim delom izmenjuju sa jonima kalcijuma, dok se kod modifikovanog najviše izmenjuju sa jonima kalijuma. Udeo specifično vezanih jona olova kod modifikovanog zeolita je veći u odnosu na prirodni, što potvrđuje da gvožđe prisutno na površini u obliku amorfni agregata i kristalnih nano-klastera ima važnu ulogu u vezivanju i da je odgovorno za hemisorpciju jona olova. Takođe, znatno niže vrednosti standardne Gibsove slobodne energije i standardne entalpije ukazuju da je vezivanje jona olova na Fe(III)-modifikovanom zeolitu energetski znatno povoljnije nego na prirodnom, kao i da je energija aktivacije za vezivanje jona olova na modifikovanom ($E_a=8,5$ kJ/mol) znatno niža u odnosu na

prirodni zeolit ($E_a=13,5$ kJ/mol). Takođe je pokazano i da je Fe(III)-modifikovani zeolit znatno efikasniji adsorbent u čitavom ispitivanom pH intervalu (2,2-5,1). Pokazano je i da dobijeni kompozitni materijal ima znatno razvijeniju površinu, odnosno znatno veći broj dostupnih aktivnih centara za vezivanje jona olova u odnosu na prirodni zeolit, kao i da je, iako vezuje veću količinu jona olova, zbog većeg broja i dostupnosti aktivnih centara adsorpcija jona olova znatno brža i energetski povoljnija nego na prirodnom zeolitu. Pokazano je i da se joni olova znatno jačim silama vezuju za površinu modifikovanog u odnosu na prirodni zeolit kao posledica čega je i stabilnost ovog adsorbenta kontaminiranog jonima olova veća nego prirodnog.

Budući da je visoko efikasan adsorbent, Fe(III)-modifikovani zeolit, dobijen jednostavnom metodom koja je po prvi put opisana u ovoj tezi, može se zaključiti da bi bio i vrlo efikasan u uklanjanju jona olova iz otpadnih voda, što je i potvrđeno u ispitivanjima uklanjanja jona teških metala iz otpadne vode flotacijskog postrojenja u Leposaviću rudnika olova i cinka Trepča.

Razvijena metoda dobijanja ovog materijala se sastoji od mešanja 50 g prirodnog zeolita sa 25 cm³ 10% rastvora gvožđe hlorida i 700 cm³ 0,1 mol/ dm³ rastvora kalijum hidroksida (pH ~10), stajanja 20 dana na sobnoj temperaturi i na kraju filtriranja i ispranja destilovanom vodom do negativne reakcije na kalijum i hloride, na osnovu čega se može razviti jednostavan tehnološki postupak proizvodnje ovog proizvoda.

7. LITERATURA

- [1] F. Fu, Q. Wang, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418.
- [2] M. Hamidpour, M. Kalbasib, M. Afyunib, H. Shariatmadarib, P.E. Holmc, H.C.B. Hansenc, *Journal of Hazardous Materials* 181 (2010) 686-691.
- [3] S. Bailey, T. Olin, R. Bricka, D. Adrian, *Water Research* 33 (1999) 2469-2479.
- [4] V.J. Inglezakis, M.A. Stylianou, D. Gkantzou, M.D. Loizidou, *Desalination* 210 (2007) 248-256.
- [5] R. Naseem, S.S. Tahir, *Water Research* 35 (2001) 3982-3986.
- [6] C. Weng, *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004) 262-270.
- [7] D. Xu, X.L. Tan, C.L. Chen, X.K. Wang, *Applied Clay Science* 41 (2008) 37-46.
- [8] A.J.H.X. Stouthart, F.A.T. Spanings, R.A.C. Locks, S.E.W. Bonga, *Aquatic Toxicology* 30 (1994) 137-151
- [9] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije, Službeni list SRJ broj 42/98 i 44/99.
- [10] Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje“ Republike Srbije (Sl. Glasnik RS broj 67/2011 i 48/2012).
- [11] Pollutants in urban waste water and sewage sludge, European Commission, Luxembourg, 2001.
- [12] J. Rubio, M.L. Souza, R.W. Smith, *Minerals Engineering* 15 (2002) 139-155.
- [13] E. Katsou, S. Malamis, M. Tzanoudaki, K.J. Haralambous, M. Loizidou, *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 773-786.
- [14] S.O. Lesmana, N. Febiana, F.E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji, *Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 19-41.
- [15] J.T. Matheickal, Q. Yu, *Bioresource Technology* 69 (1999) 223-229.

- [16] M.I. Panayotova, Waste Management 21 (2001) 671-676.
- [17] M.N. Rashed, The Environmentalist 21 (2001) 187-195.
- [18] M. Panayotova, B. Velikov, Journal of Environmental Science and Health, Part A 37 (2002) 139-147.
- [19] N. Vukojević Medvidović, M. Trgo, Separation and Purification Technology 49 (2006) 237-244.
- [20] A. Cincotti, N. Lai, R. Orrù, G. Cao, Chemical Engineering Journal 84 (2001) 275-282.
- [21] Izveštaj o stanju zivotne sredine u Republici Srbiji za 2007, Agencija za zaštitu životne sredine, Republika Srbija, Beograd, 2008.
- [22] D. Atanasijević, N. Lukić, V. Pocajt, A. Perić-Grujić, M. Ristić, Hemijska Industrija 65 (2011) 187-196.
- [23] G. Tamasi, R. Cini, Science of The Total Environment, 327 (2004) 41-51.
- [24] M. Soylak, F. Armagan Aydin, S. Saracoglu, L. Elci, M. Dogan, Polish Journal of Environmental Studies 11 (2002) 151-156.
- [25] M.R. Lasheen, G. El-Kholy, C.M. Sharaby, I.Y. Elsherif, S.T. El-Wakeel, Environmental Quality Management 19 (2008) 367-376.
- [26] P. Jain, J.D. Sharma, D. Sohu, P. Sharma, International Journal of Environmental Science and Technology 2 (2006) 373-379.
- [27] D. Knežević, D. Vučinić, Tehnika-Rudarstvo, geologija i metalurgija 58 (2007) 1-8.
- [28] B. Dalmacija, M. Bečelić, I. Ivančev-Tumbas, D. Krčmar, V. Pešić, Izvori zagađenja voda, poglavlje u knjizi: Zagađujuće materije vodenom ekosistemu i remedijacioni procesi, Ur: B. Dalmacija, Iagbaba, Prirodno matematički fakultet, departman za hemiju, Novi Sad, 2008, 66-139.

- [29] Organization for Security and Co-operation in Europe, OSCE Mission in Kosovo, Background Report, Lead contamination in Mitrovice/Mitrovica affecting the Roma community, February, 2009 .
- [30] M. J. Brown, ScD, RN, Chief, Lead Poisoning Prevention Branch, U.S. Centers for Disease Control and Prevention Atlanta, GA, January, 2011.
- [31] Kosovo: Poisoned by Lead; A Health and Human Rights Crisis in Mitrovica's Roma Camps, Human Rights Watch, U.S.A., New York, June, 2009.
- [32] M. Granda Valdés, A.I. Péres Cordoves, M.E. Díaz-García, Trends in Analytical Chemistry 25 (2006) 24-30.
- [33] D. Gvozdić, V. Stojić, H. Šamanac, N. Fratrić, I. Vujanac, Veterinarski glasnik, 57 (2003), 299-312.
- [34] A. Daković, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2001. god.
- [35] V. Inglezakis, A. Zopras, Natural zeolites structure and porosity in: Handbook of natural zeolites, V. Inglezakis, A. Zopras (Eds.) Bentham ebooks, 2012, p.p. 133-135
- [36] D.G. Shulze, An Introduction to Soil Mineralogy. In: Minerals in Soil Environments, J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), SSSA, Medison, Wisconsin USA, 1989, p.p. 1-34.
- [37] D.W. Ming, F.A. Mumpton, Zeolites in Soils, In: Minerals in Soil Environments, J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), SSSA, Medison, Wisconsin USA, 1989, 873-906.
- [38] P. Cappelletti, A. Langella, G. Cruciani, European Journal of Mineralogy 11 (1999) 1051-1060.
- [39] E.L. Uzinova, H. Mikosch, Microporous Mesoporous Materials 177 (2013) 113-119.
- [40] K. Koyama, Y.Z. Takéuchi, Kristallogr 145 (1977) 216-239.

- [41] V.Inglezakis, A. Zopras, General introduction in: Handbook of natural zeolites, V. Inglezakis, A. Zopras (Eds.) Bentham ebooks, 2012, p.p. 3-5.
- [42] C. Costa, P. Savva, A. Zorpas, Catalytic properties of zeolites in: Handbook of natural zeolites, V. Inglezakis, A. Zopras (Eds.) Bentham ebooks, 2012, p.p. 103-105.
- [43] A. Daković, M. Kragović, G.E. Rottinghaus, Ž. Sekulić, S. Milićević, S.K. Milonjić, S. Zarić, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 76 (2010) 272-278.
- [44] D. Krajišnik, A. Daković, A. Malenović, Lj. Djekić, M. Kragović, V. Dobričić, J. Milić, Microporous Mesoporous Materials 167 (2013) 94-101.
- [45] M. Ulmanu, I. Anger, Physical and chemical properties in: Handbook of natural zeolites, V. Inglezakis, A. Zopras (Eds.) Bentham ebooks, 2012, p.p. 70-72.
- [46] M. Doula, Water Research 40 (2006) 3167-3176.
- [47] R. P. Han, W. H. Zou, H. K. Li, Y. H. Li, J. Shi, Journal of Hazardous Materials 137 (2006) 934-942.
- [48] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lu, Q. Zhang, Journal of Hazardous Materials 211-212 (2012) 317-331.
- [49] A.L. Willis, N.J. Turro, S. O'Brien, Chemistry of Materials 17 (2005) 5970–5975.
- [50] P.R. Grossl, D.L. Sparks, C.C. Ainsworth, Environmental Science & Technology 28 (1994) 1422–1429.
- [51] M. Fan, T. Boonfueng, Y. Xu, L. Axe, T.A. Tyson, Journal of Colloid and Interface Science 281 (2005) 39-48.
- [52] J. Hu, G. Chen, I.M.C. Lo, Water Research 39 (2005) 4528-4536.
- [53] A.R. Mahdavian, M.A.S. Mirrahimi, Chemical Engineering Journal 159 (2010) 264-271.
- [54] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, Journal of Colloid and Interface Science 349 (2010) 293-299.

- [55] A. Badruddoza, A. Tay, P. Tan, K. Hidajat, M. Uddin, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 1177-1186.
- [56] J.E. Macdonald, J.G.C. Veinot, *Langmuir* 24 (2008) 7169-7177.
- [57] E.A. Deliyanni, N.K. Lazaridis, E.N. Peleka, K.A. Matis, *Environmental Science and Pollution Research* 11 (2004) 18-21.
- [58] T. Stanić, A. Daković, A. Živanović, M. Tomašević –Čanović, V. Dondur, S. Milićević, *Environmental Chemistry Letters* 7 (2009) 161–166.
- [59] M. Doula, *Water Research* 43 (2009) 3659-3672.
- [60] M. Doula, *Chemosphere* 67 (2007) 731–740.
- [61] B. Doušová, D. Koloušek, F. Kovanda, V. Machovič, M. Novotna, *Applied Clay Science* 28 (2005) 31-42.
- [62] M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, R. Wennrich, P. Morgenstern, *Microporous Mesoporous Materials* 46 (2001) 277-286.
- [63] P. Castaldi, L. Santona, C. Cozza, V. Giualiano, C. Abbruzzese, V. Nastro, P. Melis, *Journal of Molecular Structure* 734 (2005) 99-105.
- [64] E.M. El-Malki, R.A. Van Santen, W.M.H. Sachtler, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4611-4622.
- [65] J. Pérez-Ramirez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, A.R. Overweg, A. Doménech, A. Ribera, I.W.C.E. Arends, *Journal of Catalysis* 207 (2002) 113-126.
- [66] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Water Research* 36 (2002) 2784–2792.
- [67] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namieśnik, *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 21–28.
- [68] O. Oter, A. Akcay, *Water Environment Research* 79 (2007) 329-335.
- [69] L. Ćurković, Š. Cerjan–Stefanović, T. Filipan, *Water Research* 31 (1997) 1379 – 1382.

- [70] A.A. Ponizovsky, C.D. Tsadilas, *Geoderma* 115 (2003) 303–312.
- [71] A. Ali, R. El-Bishtawi, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 69 (1997) 27–34.
- [72] N. Bektaş, S. Kara, *Separation and Purification Technology* 39 (2004) 189–200.
- [73] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 362–371.
- [74] J. Perić, M. Trgo, N.V. Medvidović, *Water Research* 38 (2004) 1893–1899.
- [75] V.J. Inglezakis, N.A. Diamandis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Journal of Colloid and Interface Science* 215 (1999) 54–57
- [76] W. Mozgawa, T. Bajda, *Physics and Chemistry of Minerals* 31 (2005) 706 – 713.
- [77] E. Malliou, M. Loizidou, N. Spyrellis, *The Science of the Total Environment* 149 (1994) 139–144.
- [78] A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, B. Gennaro, M. Gennaro, C. Colella, *Microporous and Mesoporous Materials* 37 (2000) 337 – 343.
- [79] M. Çulfaz, M. Yağız, *Separation and Purification Technology* 37 (2004) 93 – 105.
- [80] M.M. Llanes-Monter, M.T. Olguin, M.J. Solache-Rios, *Environmental Science and Pollution Research* 14 (2007) 397–403.
- [81] J. Zhu, M. Pigna, V. Cozzolino, A. Giandonato Caporale, A. Violante, *Geoderma* 159 (2010) 409–416.
- [82] S.M. Garman, M.J. Eick, M. Beck, *Soil Science* 172 (2007) 177-188.
- [83] D. Kovačević, A. Pohlemeier, G. Özbaş, H.D. Narres, M.J.N. Kallay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166 (2000) 225-233.
- [84] M. Müller, L. Sigg, *Journal of Colloid and Interface Science* 148 (1992) 517-532.

- [85] M. Villalobos, A. P. Gallegos, *Journal of Colloid and Interface Science* 326 (2008) 307-323.
- [86] M. Mohapatra, K. Rout, S. Anand, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009a) 417–423.
- [87] E. Eren, H. Gumus, *Desalination* 273 (2011) 276-284.
- [88] Z. Li, J.S. Jean, W.T. Jiang, P.H. Chang, C.J. Chen, L. Liao, *Journal of Hazardous Materials* 187 (2011) 318–323.
- [89] M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, J. Mattusch, P. Morgenstern, M.A. Pérez-Cruz, Y. Reyes-Ortega, R. Wennrich, H. Yee-Madeira, *Journal of Colloid and Interface Science* 322 (2008) 527-536.
- [90] M.J. Jiménez-Cedillo, M.T. Olguín, C. Fall, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 939-945.
- [91] M. Baskan, A. Pala, *Desalination* 281 (2011) 396-403.
- [92] A. Dimirkou, *Water Research* 41 (2007) 2763-2773.
- [93] A. Dimirkou, M. Doula, *Desalination* 224 (2008) 280-292.
- [94] M. Doula, A. Dimirkou, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 738-745.
- [95] I. Voinovitch, J. Debrad-Guedon, J. Louvrier, *The Analysis of Silicates*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1966.
- [96] G. Mustafa, B. Singh, R. Kookana, *Chemosphere* 57 (2004) 1325-1333.
- [97] C. Jeon, K. Baek, J. Park, Y. Oh, S. Lee, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 804-808.
- [98] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, V. Dondur, D. Stojšić, Rottinghous (2001a) In G, Galarneau A, Renzo F Di, Fajula F, Vedrına J (Eds) *Zeolites and Mesoporous Materials, at the Dawn of the 21st century*, Proceedings of the 13th International Conference, Montpellier, France, 8-13 July 2001, *Studies in Surface Science and Catalysis* 135 (2001) 5276-5283.

- [99] J.J. Gulicovski, Lj.S. Červić, S.K. Milonjić, *Materials and Manufacturing Processes* 23 (2008) 615-619.
- [100] S.K. Milonjić, A. Ruvarac, M. Šušić, *Thermochimica Acta* 11 (1975) 261- 266.
- [101] H.M. Rietveld, *Applied Crystallography* 2 (1969) 65–71.
- [102] A.F. Gualtieri, *Applied Crystallography* 33 (2000) 267-278.
- [103] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos: National Laboratory Report LAUR, 2004. p.p. 86-748.
- [104] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *Journal of Applied Crystallography* 20 (1987) 79–83.
- [105] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, London: Academic Press; 1982. p.p. 35-120.
- [106] M.M. Dubinin, *Physical adsorption of gases and vapors in microspores*. In: Cadenhead DA, editor. *Progress in Surface and Membrane Science*, 9. New York: Academic Press; 1975. p.p. 1–70.
- [107] D. Dollimore, G.R. Heal, *Journal of Applied Chemistry* 14 (1964) 109–114.
- [108] L. Chen, Z. Huan, L. Huan, B. Liu, G. Wang, S. Yu, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 290 (2011) 675-684.
- [109] S. Svilović, D. Rušić, A. Bašić, *Desalination* 259 (2010) 71-75.
- [110] M. Hamidpour, M. Afyuni, M. Kalbasi, A.H. Khoshgoftarmanes, V.J. Inglezakis, *Applied Clay Science* 48 (2010) 342-348.
- [111] A. Vujaković, M. Djuričić, M. Tomašević-Čanović, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 63 (2001) 161-172.
- [112] N. Fiol, I. Villaescusa, *Environmental Chemistry Letters* 7 (2009) 79-84.
- [113] M. Kragović, A. Daković, S. Milićević, Ž. Sekulić, S. Milonjić, *Hemijska industrija* 63 (2009) 325-330.

- [114] M. Kragović, A. Daković, Ž. Sekulić, M. Trgo, M. Ugrina, J. Perić, D.G. Gatta, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3667-3673.
- [115] C.Y. Tang, F.Q. Shiang, D. Gao, C.S. Criddle, J.O. Leckie, *Water Research* 44 (2010) 2654–2662.
- [116] E. Basaldella, R. Torres Sánchez, J. Tara, *Clays and Clay Minerals* 46 (1998) 481-486.
- [117] B. Babić, S. Milonjić, M. Polovina, S. Čupić, B. Kaluđerović, *Carbon* 40 (2002) 1109–1115.
- [118] S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, Dj. Janačković, R. Petrović, *Applied Clay Science* 37 (2007) 47-57.
- [119] Lj. Čerović, S. Milonjić, M. Todorović, M. Trtanj, Y. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, E. Levashov, *Colloids Surfaces A* 297 (2007) 1-6.
- [120] V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Jokić, Đ. Janačković, R. Petrović, *Applied Clay Science* 80-81 (2013) 202-210.
- [121] M. Kragović, A. Daković, M. Marković, J. Krstić, D.G. Gatta, N. Rotiroti, *Applied Surface Science* 283 (2013) 764-774.
- [122] P. Trivedi, J.A. Dyer, D.L. Sparks, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 908-914.
- [123] S. Serrano, P.A. O'Day, D. Vlassopoulos, M.T. Garcia-Gonzalez, F. Garrido, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 543-558.
- [124] S.M. Lee, C. Laidawngliana, D. Tiwari, *Chemical Engineering Journal* 195-196 (2012) 103-111.
- [125] P. Lu, N.T. Nuhfer, S. Kelly, Q. Li, H. Konishi, E. Elswick, C. Zhu, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (2011) 4547-4561.
- [126] K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 54 (1982) 2201-2218.

- [127] M.J. Jiménez-Cedilo, M.T. Olguín, C. Fall, A. Colín, *Applied Clay Science* 54 (2011) 206-216.
- [128] Y. Markus, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87(1991) 2995-2999.
- [129] R.C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis*, Academic press, London, New York, Vol 1, 1970.
- [130] R.C. Mackenzie, *Mineralogical Magazine* 32 (1959)153-165.
- [131] A. Vujaković, M. Tomašević-Čanović, A. Daković, V. Dondur, *Applied Clay Science* 17 (2000) 265-277.
- [132] S. Milošević, M. Dumić, M. Tomašević-Čanović, O. Vukićević, V. Živanović, *Obtaining, Valolization and Application of Natural Zeolites in Yugoslavia, EEC, CI1-0323-I(A)*, 1991.
- [133] Y. Kocak, E. Tasci, U. Kaya, *Construction and Bulding Materials* 47 (2013) 720-727.
- [134] H. Lin, Q. Liu, Y. Dong, Y. Chen, H. Huo, S. Liu, *Journal of Materials Science Research* 2 (2013) 37-44.
- [135] M. Alvarez, E.H. Rueda, E.E. Sileo, *Chemical Geology* 231 (2006) 288-299.
- [136] H. Liu, T. Chen, C. Quing, Q. Xie, R. Frost, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 116 (2013) 154-159.
- [137] E.A. Urquieta-Gonzáles, L. Martins, R.P.S. Peguin, M.S. Batista, *Journal of Materials Research* 5 (2002) 321–327.
- [138] M. Karatas, *Journal of Hazardous Materials* 199-200 (2012) 383-389.
- [139] M. Mohapatra, K. Rout, B.K. Mohapatra, S. Andad, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1506-1513.
- [140] M. Trgo, J. Peric, *Journal of Colloid and Interface Science* 260 (2003) 166-175.

- [141] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Journal of Colloid Interface Science* 261 (2003) 49–54.
- [142] J.H. Potgieter, S.S. Potgieter-Vermaak, P.D. Kalibantonga, *Minerals Engineering* 19 (2006) 463–470.
- [143] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 21–32.
- [144] S.V. Padmavathy, P. Vasudevan, S.C. Dhingra, *Process Biochemistry* 38 (2003) 1389.
- [145] M.K. Doula, A. Ioannou, *Microporous Mesoporous Materials*. 58 (2003) 115–130.
- [146] W. Mozgawa, M. Król, T. Bajda, *Journal of Molecular Structure* 924–926 (2009) 427–433.
- [147] E. Erdem, N. Karapınar, R. Donat, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- [148] K.B. Payne, T.M. Abdel-Fattah, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 39 (2004) 2275–2291.
- [149] R. Petrus, J. Warchoń, *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 137–146.
- [150] C. Coles, R. Yong, *Engineering Geology* 85 (2006) 19–25.
- [151] A.E. Turkman, S. Aslan, I. Ege, *Fresenius Environmental Bulletin* 13 (2004) 574–580.
- [152] A. Cincotti, A. Mameli, A. Locci, R. Orru, G. Cao, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 1074–1084.
- [153] A. Buasri, N. Chaityunt, K. Phattarasirichot, P. Zongbut, *Chaing Mai Journal of Science* 25 (2008) 447–456.

- [154] K. Margeta, N. Logar Zabukovec, M. Šiljeg, A. Farkas, Natural zeolite in water treatment in: Water treatment, W. Elshorbagy and R.K. Chowdhuru (Eds.), InTech, 2013, p.p. 81-112.
- [155] H. Zhang, L. Chen, D.C. Zhang, S.S. Lu, X.J. Yu, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 380 (2011) 16-24.
- [156] J.X. Li, S.Y. Chen, G.D. Sheng, J. Hu, X.L. Tan, X.K. Wang, Chemical Engineering Journal 166 (2011) 551-558.
- [157] W. Zou, R. Han, Z. Chen, Z. Jinghua, J. Shi, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 279 (2006) 238-246.
- [158] W. Cheung, Y. Szeto, G. McKay, Bioresource Technology 98 (2007) 2897-2904.
- [159] Z. Aksu, Process Biochemistry 38 (2002) 89–99.
- [160] F.A. Vega, E.F. Covelo, M.I. Andrade, Journal of Colloid and Interface Science 331 (2009) 312-317.
- [161] B. Chefetz, Y. Bilkis, T. Polubesova, Water Research 38 (2004) 4383–4394.
- [162] M. Shirivani, M. Kalbasi, H. Shariatmadari, F. Nourbakhsh, B. Najafi, Chemosphere 65 (2006) 2178-2184.
- [163] D.A. Laird, P.Y. Yen, W.C. Koskinen, T.R. Steinheimer, Environmental Science and Technology 28 (1994) 1054-1061.

8. OBJAVLJENI REZULTATI KOJI ČINE DEO DOKTORSKE DISERTACIJE

Rad u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja M₂₁

1. **M. Kragović**, A. Daković, Ž. Sekulić, M. Trgo, M. Ugrina, J. Perić, G. Diego Gatta, *Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite*, Applied Surface Science, 258 (2012), 3667–3673.
2. **M. Kragović**, A. Daković, M. Marković, J. Krstić, G. Diego Gatta, N. Rotiroti, *Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite*, Applied Surface Science, 283 (2013), 764-774.

Rad u međunarodnom časopisu M₂₃

1. **M. M. Kragović**, A. S. Daković, S. Z. Milićević, Ž. T. Sekulić, S. K. Milonjić: *Uticaj sorpcije organskog katjona na tačku nultog naelektrisanja prirodnog zeolita*. Hemijska industrija, 63 (2009), 325-330.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M₃₃

1. **M. Kragović**, A. Daković, S. Milićević, Ž. Sekulić, M. Trgo, J. perić, N. Vukojević-Medvidović, M. Ugrina, I. Nuić, *Immobilization of lead from aqueous solutions using the natural and iron (III) modified zeolite*, 3rd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Croatia, Trogir, September 16-17, 2010, 89-92.
2. **M. Kragović**, A. Daković, S. Milićević, Ž. Sekulić, M. Trgo, M. Ugrina, N. Vukojević-Medvidović, *Sorption of lead by natural and its iron (III) modified zeolite*, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspect of Physical Chemistry, Serbia, Belgrade, September 21-24, 2010, 588-590.
3. **M. Kragović**, A. Daković, M. Marković, Ž. Sekulić, *Kinetic of sorption of lead on natural and iron(III)-modified zeolite*, 5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Serbia, Zlatibor, May 30- June 2, 2013, 53-56.
4. A. Daković, S. Milićević, **M. Kragović**, Ž. Sekulić, J. Stojanović, J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević-Medvidović, I. Nuić: *Adsorption of toxic metals by iron (III) modified clinoptilolites*, 2nd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites, Slovenia, Ljubljana, October 1-2, 2009, 83-86

Rad saopšten na međunarodnom naučnom skupu štampan kao izvod M₃₄

5. **M. Kragović**, S. Milićević, A. Daković, J. Perić, M. Trgo, N. Vukojević Medvidović, M. Ugrina, Ž. Sekulić, I. Nuić: *Removal of copper and lead by clinoptilolite and clinoptilolite-iron system*, 8th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Bulgaria, Sofia, July 10-18, 2010, 149-150.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini M₆₃

6. **M. Kragović**, S. Milićević, A. Daković, J. Stojanović, S. Mihajlović, *Adsorpcija olova na prirodnom zeolitu*, IV Simpozijum Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Srbija, Kladovo, novembar 3-6, 2009, 367-371.
7. A. Daković, **M. Kragović**, M. Marković, T. Stanić, S. Zildžović, *Nemetalične mineralne sirovine-potencijal za razvoj materijala primenljivih u zaštiti životne sredine*, III Simpozijum sa međunarodnim učešćem "Rudarstvo", Srbija, Zlatibor, 7-10. Maj, 2012, 507-511.
8. A. Daković, **M. Kragović**, Ž. Sekulić, S. Milićević, S. Matijašević, M. Stojanović, *Primena prirodnih zeolita u zaštiti životne sredine*, I međunarodni simpozijum Savremene tehnologije u rudarstvu i zaštiti životne sredine, Srbija, Tara, 24-26. maj 2010, 498-503

9. BIOGRAFIJA

Milan (Milomir) Kragović, rođen je 24.06. 1983. god. Osnovnu školu završio je u Leposaviću, dok je srednju Medicinsku školu završio u Kosovskoj Mitrovici. Osnovne studije Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, upisao je 2002. god., gde je diplomirao 2008. god. odbranivši diplomski rad pod nazivom: “Jodidne perturbacije Bray-Liebhaufsky reakcije u predoscilatornom i postoscilatornom periodu”. Iste, 2008. godine, je upisao i završio master studije (naziv master rada: “Ertl-ova istraživanja kompleksnih procesa i samoorganizacionih pojava na granici faza”) i upisao doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju.

Od 09. 06. 2008. god. je zaposlen u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS), u Beogradu, u laboratoriji za fizičko-hemijska istraživanja, gde radi na radnom mestu istraživača saradnika. U ITNMS-u je uključen u istraživanja koja se odnose na fizičko-hemijska ispitivanja nemetaličnih mineralnih sirovina (zeolita, bentonita, kaolina, krečnjaka, itd.) i njihovih modifikacija sa ciljem dobijanja materijala koji imaju primenu u prečišćavanju voda (uklanjanje toksičnih metala – olovo, bakar, cink, itd. ili neorganskih anjona – hromati, fosfati, itd.) i/ili dekontaminaciji stočne hrane zagađene mikotoksinima.

U periodu 2008 – 2010. učestvovao je na projektima MPNTR: projektu tehnološkog razvoja TR 19022: „Razvoj materijala – akceptora, donora i nosača aktivnih materija na bazi zeolita, bentonita i krečnjaka“ i bilateralnom projektu sa Republikom Hrvatskom: „Razvoj i primena novog Fe(III)-modifikovanog prirodnog zeolita u zaštiti životne sredine. Od 2011. učesnik je na dva projekta koje finasira MPNTR: projekat osnovnih istraživanja ON 172018: „Porozni materijali na bazi oksida u zaštiti životne sredine od genotoksičnih supstanci“, i projekat tehnološkog razvoja TR34013: „Osvajanje tehnoloških postupaka dobijanja ekoloških materijala na bazi nemetaličnih mineralnih sirovina“.

Odlukom Veća naučnih oblasti prirodnih nauka, na sednici održanoj 27. juna 2013. godine, a na zahtev Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu (589/1 od 13. jna 2013. godine), data mu je saglasnost na predlog teme za izradu doktorske disertacije pod nazivom: *Uklanjanje jona olova iz vodenih rastvora upotrebom prirodnog i Fe(III)- modifikovanog zeolita*, mentora dr Vere Dondur, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Kandidat je koautor 36 rada od čega 6 u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije M21, 4 u međunarodnim časopisima kategorije M23. Kandidat je koautor i 1 rada u časopisu nacionalnog značaja (kategorija M52), 1 rada u naučnom časopisu (kategorija M53), 18 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima (kategorije M33 i M34), 5 saopštenja na domaćim naučnim skupovima (kategorija M63) i jednog tehničkog rešenja (kategorija M81).

10. PRILOZI

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани _____ Милан Краговић _____

број индекса _____ 311/08 _____

Изјављујем

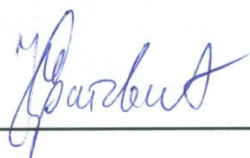
да је докторска дисертација под насловом

Уклањање јона олова из водених раствора употребом природног и Fe(III)-модификованог 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, _____ 14. 3. 2014. _____

 _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора _____ Милан Краговић _____

Број индекса _____ 311/08 _____

Студијски програм _____

Наслов рада Уклањање јона олова из водених раствора употребом природног
и Fe(III)-модификованог зеолита

Ментор редовни професор др Вера Дондур

Потписани _____ Милан Краговић _____

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, _____ 14. 3. 2014. _____



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Уклањање јона олова из водених раствора употребом природног и Fe(III)-модификованог 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, _____ 14. 3. 2014. _____

