

PA 21762

ID=40670735  
00, R5, 800, 0

Univerzitet u Beogradu  
Hemijski fakultet

**Nataša P. Jović–Jovičić**

Sinteza, karakterizacija i sorpciona  
svojstva bentonita modifikovanih  
tetraalkilamonijum jonima

Doktorska disertacija



Beograd, 2010

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА  
"СВЕТОЗАР ЊАКОВИЋ" БЕОГРАД  
И. Бр. 170 R3

170 R3

Универзитет у Београду  
Хемички факултет

Nataša P. Jović-Jovičić

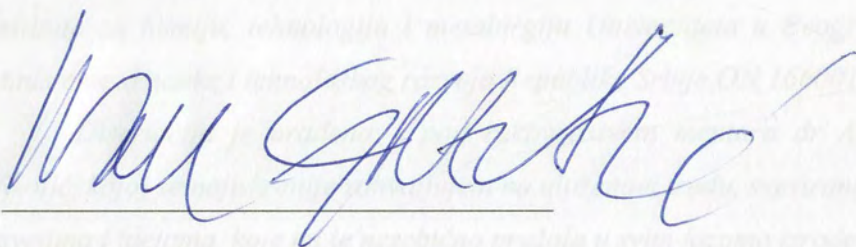
Sinteza, karakterizacija i sorpciona  
svojstva bentonita modifikovanih  
tetraalkilamonijum jonsima



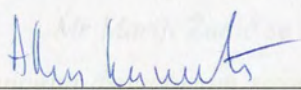
Београд, 2010



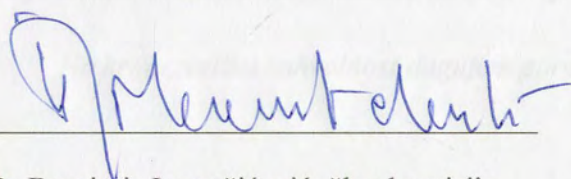
**Članovi komisije:**



Dr Ivan Gržetić, mentor  
redovni profesor  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.



Dr Aleksandra Milutinović-Nikolić, mentor  
naučni savetnik  
NU IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu.



Dr Branimir Jovančičević, član komisije  
redovni profesor  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.

*Ova doktorska disertacija je urađena u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu u sklopu projekta Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije ON 166001.*

*Disertacija je urađena pod rukovodstvom mentora dr Aleksandre Milutinović-Nikolić, kojoj se najiskrenije zahvaljujem na uloženom trudu, svestranoj pomoći, dragocenim savetima i idejama koje mi je nesebično pružala u svim fazama izrade ovog rada.*

*Mentoru prof. dr Ivanu Gržetiću se zahvaljujem na savetima i sugestijama koji su doprineli da se iz eksperimentalnih rezultata dobije maksimum informacija i da oni dobiju istinski značaj, kao i na strpljenju i podršci u momentima kada je ona bila najpotrebnija.*

*Mr Mariji Žunić se zahvaljujem na pomoći pri izvođenju adsorpcionih eksperimenata i mnogim dragocenim savetima. Pored Marije, kolegama Peđi, Ani i Zorici se najiskrenije zahvaljujem na svakodnevnoj prijateljskoj podršci i korisnim stručnim sugestijama .*

*Rukovodiocu projekta, dr Dušanu Jovanoviću se zahvaljujem na svakoj vrsti pomoći koja je izradu ove disertacije učinila lakšom i efikasnijom.*

*Na kraju, veliku zahvalnost dugujem porodici na beskrajnom strpljenju i podršci.*



## Sadržaj

IZVOD .....	I
ABSTRACT .....	IV
.....	.....
UVOD .....	1
TEORIJSKI DEO SA LITERATURNIM PREGLEDOM .....	3
1. PROBLEM ZAGAĐENJA ŽIVOTNE SREDINE AZO BOJAMA I TEŠKIM METALIMA .....	4
1.1. Teški metali .....	4
1.1.1. Sudbina teških metala u životnoj sredini .....	4
1.1.2. Olovo .....	5
1.1.2.1. Toksokinetika olova .....	5
.....	.....
1.1.3. Kadmijum .....	7
1.1.3.1. Toksokinetika kadmijuma .....	7
1.1.4. Nikl .....	8
1.1.4.1. Esencijalnost i toksičnost nikla .....	8
1.2. Azo boje .....	10
1.2.1. Sudbina boja u životnoj sredini .....	10
1.2.2. Toksičnost boja .....	11
1.2.2.1. Mutagenost .....	12
1.2.2.2. Kancerogenost .....	12
1.2.3. Kompleksnost otpadnih voda tekstilne industrije .....	14
1.3. Metode uklanjanja boja i teških metala iz životne sredine .....	15
1.3.1. Biološki tretman otpadnih voda .....	15
1.3.2. Hemijske metode .....	16
1.3.3. Fizičko hemijske metode .....	16
1.3.3.1. Adsorpcione metode .....	17
.....	.....
2. BENTONITI .....	19
2.1. Struktura i osobine smektita .....	20
2.1.1. Osobine smektita .....	21
2.2. Interakcije glinenih minerala i organskih supstanci .....	25
2.2.1. Reakcije 2:1 tipa minerala .....	26
2.2.1.1. Bentoniti modifikovani alkilamonijum jonima .....	29
2.3. Primena bentonita u procesu zaštite životne sredine .....	32
2.3.1. Bentoniti kao adsorbensi katjona metala .....	34
2.3.1.1. Mehanizmi adsorpcije katjona metala na glinenim mineralima .....	34
2.3.1.2. Relativni afinitet glinenih minerala prema teškim metalima .....	36
2.3.2. Bentoniti kao adsorbenti organskih supstanci .....	37
2.3.2.1. Uticaj dužine ugljovodoničnog lanca kvaternarnog amonijum jona na adsorpciju organskih supstanci .....	39
2.3.2.2. Uticaj količine organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju na adsorpciju organskih supstanci .....	40
2.3.3. Bentoniti kao adsorbenti neorganskih i organskih zagađivača .....	41
3. CILJ RADA .....	43



EKSPERIMENTALNI DEO .....	44
4. MATERIJAL .....	45
5. MODIFIKACIJA .....	48
5.1. Na-izmena bentonita .....	48
5.2. Organo-modifikacija bentonita .....	48
6. PLAN RADA .....	50
7. METODE KARAKTERIZACIJE UZORAKA .....	52
8. ADSORPCIONI EKSPERIMENTI I METODE U PRAĆENJU ADSORPCIJE .....	54
REZULTATI I DISKUSIJA .....	55
9. KARAKTERIZACIJA .....	56
9.1. Rezultati hemijske analize .....	56
9.2. Rezultati rendgeno-difrakcione analize .....	59
9.3. Infracrvena spektroskopija .....	65
9.4. Rezultati određivanja teksturalnih svojstava .....	69
9.5. Rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja .....	73
9.6. Rezultati SEM i EDS analize .....	76
10. ADSORPCIONI EKSPERIMENTI .....	79
10.1. Uticaj pH na adsorpciju .....	81
10.2. Adsorpcija zagađivača iz jednokomponentnih i dvokomponentnih rastvora .....	83
10.2.1. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju $Pb^{2+}$ jona .....	84
10.2.1.1. <i>Kinetička studija za adsorpciju <math>Pb^{2+}</math> jona</i> .....	86
10.2.2. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje AO 10 .....	88
10.2.2.2. <i>Kinetička studija za adsorpciju AO 10</i> .....	92
10.2.3. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje AO 10 i $Pb^{2+}$ jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora .....	94
10.2.3.1. <i>Kinetička studija za adsorpciju AO 10 i <math>Pb^{2+}</math> jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora</i> .....	97
10.2.4. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju AY 99 .....	100
10.2.4.1. <i>Kinetička studija za adsorpciju AY 99</i> .....	102
10.2.5. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje AY 99 i $Pb^{2+}$ jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora .....	103
10.2.5.1. <i>Kinetička studija za adsorpciju AY 99 i <math>Pb^{2+}</math> jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora</i> .....	105
10.2.6. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju RB 5 .....	108
10.2.6.1. <i>Kinetička studija za adsorpciju RB 5 iz jednokomponentnog rastvora</i> .....	109
10.2.7. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje RB 5 i $Pb^{2+}$ jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora .....	111
10.2.7.1. <i>Kinetička studija za adsorpciju RB 5 i <math>Pb^{2+}</math> jona iz dvokomponentnog rastvora</i> .....	114





## IZVOD

Ovaj rad je posvećen sintezi organobentonita (OB) dobijenih modifikacijom kvaternim alkilamonijum katjonima (KAAK), karakterizaciji dobijenih uzoraka, ispitivanju njihovih adsorpcionih svojstava prema organskim i neorganskim zagađivačima prisutnim u otpadnim vodama tekstilne industrije, kao i utvrđivanju multifunkcionalnog adsorbensa koji bi usled posedovanja i hidrofilne i organofilne površine uspešno mogao biti upotrebljen prilikom tretmana otpadnih voda kompleksnog sastava.

Sintetisani OB dobijeni su od bentonitne gline sa lokaliteta Bogovina (Srbija). Polazni uzorak frakcije  $<74\mu\text{m}$  je najpre Na-izmenjen (Na-B), a zatim modifikovan KAAK jonima. Modifikacijom su dobijene dve serije organobentonita. U prvoj seriji je korišćen heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA) bromid, pri čemu količina odgovara vrednostima  $K_{izm}=0,2-3,0$  (gde je  $K_{izm}$  broj koji pokazuje odnos KAAK jona prema vrednosti kapaciteta katjonske izmene). Druga serija je dobijena modifikacijom bentonita KAAK različite dužine alkil niza: HDTMA bromidom, dodeciltrimetilamonijum (DDTMA) bromidom i tetrametilamonijum (TMA) bromidom, pri čemu je  $K_{izm}=2,0$ . Dobijeni uzorci su označeni kao 0,2 HDTMA-B, 0,5 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B, 2,0 HDTMA-B, 3,0 HDTMA-B, 2,0 DDTMA-B, 2,0 TMA-B.

Ispitivan je uticaj modifikacije na strukturu, teksturalna i adsorpciona svojstva bentonita. Hemijski sastav polaznog bentonita i Na-B je određen standardnom silikatnom analizom, dok je procena udela organske faze kod OB izvršena žarenjem uzoraka na  $800^{\circ}\text{C}$ , čime je potvrđeno prisustvo organske faze čiji udeo raste sa porastom  $K_{izm}$  i sa porastom dužine alkil niza KAAK. Fazni sastav, teksturalna i morfološka svojstva Na-B i uzoraka OB određeni su korišćenjem XRD analize, IC analize, metodom fizisorpcije  $\text{N}_2$  i SEM mikroskopije. Utvrđeno je da primenjeni postupci modifikacije dovode isključivo do izmene katjona u međulamelarnom sloju smektita, dok modifikacija ne deluje na druge prateće minerale u bentonitu (kvarc, kalcit, feldspat). Kod uzoraka 0,2, 0,5 i 1,0 HDTMA-B na osnovu vrednosti  $d_{001}$  utvrđeno je da dolazi do formiranja monosloja, dvosloja i pseudotrimolekulskog sloja HDTMA katjona, dok kod uzoraka sa  $K_{izm}=1,0-3,0$  HDTMA-B unutar međusloja dolazi do formiranja organske faze za koju je pretpostavljeno da je delimično sastavljena od parafinskih slojeva. IC spektri uzoraka OB ukazuju na prisustvo tri nove trake koje potiču od vibracija metilenske grupe, što je još jedna potvrda ugradnje



KAAK. Kod svih OB osim 2,0 TMA–B, utvrđeno je da sa povećanjem  $K_{izm}$  i dužine alkil niza KAAK dolazi do značajne promene teksturalnih svojstava u odnosu na polazni Na–B. Uočen je pad specifične površine materijala i prelazak mikro i mezoporoznog materijala u gotovo potpuno neporozan. Sa druge strane, 2,0 TMA–B i Na–B imaju slične teksturalne osobine, što je posledica ugradnje karatkolančanog katjona TMA u obliku „pilara” a posledica je stvaranje mikroporoznog materijala. Analizom SEM mikrofotografija snimljenih uzoraka analizirane HDTMA serije uočava se da svi uzorci zadržavaju slojevitou strukturu filossilikta. Prvi deo adsorpcionih ispitivanja obuhvatala su adsorpciju tekstilnih boja Acid Orange 10 (AO 10), Acid Yellow 99 (AY 99) i Reactiv Black 5 (RB 5) iz jednokomponentnih rastvora boja i iz njihove smeše sa jonima olova na obe serije organobentonita. Utvrđeno je da količina adsorbovane boje raste sa povećanjem  $K_{izm}$  i sa povećanjem alkil niza KAAK upotrebljenog za modifikaciju, dok adsorpcija jona  $Pb^{2+}$  prati suprotan trend. Pored toga, uočeno je da je količina adsorbovane boje veća iz rastvora smeša u odnosu na jednokomponentne rastvore, što ukazuje na interakciju između boja i  $Pb^{2+}$ . Za sve ispitane sisteme izračunato je da prate kinetiku pseudo-drugog reda.

Adsorpcija smeše boja ispitana je na 2HDTMA–B, 1 HDTMA–B i 0,5 HDTMA–B, a adsorpcija smeše metalnih jona ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$ ) na Na–B, 0,5 HDTMA–B i 1 HDTMA–B. Ispitani adsorbensi imaju najveći afinitet prema AY 99 boji i jonima  $Ni^{2+}$ . Adsorpcija šestokomponentne smeše sastavljene od svih ispitanih adsorbata (AO 10, AY 99, RB 5/ $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) izvedena je na OB za koji je pretpostavljeno da je najuspešniji multifunkcionalni adsorbens – 1,0 HDTMA–B, pri čemu je utvrđeno da je adsorpcija smeše boja mnogo uspešnija u prisustvu metalnih jona.

Desorpciona studija je za desorpcioni sistem AO10, AY 99, RB 5/2,0 HDTMA–B je ukazala na jaku interakciju između boje i adsorbensa, usled čega je desorpcija neefikasna, te regeneracija adsorbensa putem desorpcije ne bi bila prihvatljiva u tehnološkom smislu.

Adsorpciona efikasnost adsorbensa 2,0 HDTMA-B koji pokazuje najveći afinitet prema bojama AO 10, AY 99 i RB 5 je upoređena sa efikasnošću dva komercijalna aktivna uglja (Kemika i Vulkan). Utvrđeno da je količina adsorbovanih boja najveća na 2,0 HDTMA–B.

**Ključne reči:** adsorpcija, karakterizacija, bentonit, kvaternerni alkilamonijum joni, tekstilne boje, teški metali, kinetika, multifunkcionalni adsorbens.

The bentonite adsorbents were obtained by modification with quaternary alkylammonium cations (QAAC) their characterization and evaluation of their efficiency as adsorbents for organic and inorganic aqueous pollutants was investigated in this work. Particular attention was dedicated to the removal of pollutants from textile industry effluents, and obtention of a multifunctional adsorbent that incorporates both hydrophilic and hydrophobic surfaces, which can be successfully applied in the purification of wastewaters with complex composition.

The synthesized OBs were obtained from smectite containing clay bentonite from Bogovina basin (Serbia). The starting material, consisted of particles with diameter of up to 74µm, was subjected to Na-exchange (Na-B) and subsequent modification with QAAC ions. Two series of OBs were obtained in this manner. The first series was obtained using hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) bromide. The amount of introduced HDTMA was expressed as  $K_{QAAC} \times 0,2 - 2,0$ , where the value of  $K_{QAAC}$  represents the ratio between QAAC ions and the cation exchange capacity of the clay. The second series was obtained by the bentonite modification using QAACs ( $K_{QAAC} < 2,0$ ) with different alkyl chain lengths: HDTMA bromide, dodecyltrimethylammonium (DDTMA) bromide and tetrapropylammonium (TMA) bromide. The samples were denoted as 0,2 HDTMA-B, 0,5 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B, 2,0 HDTMA-B i 3,0 HDTMA-B, 2,0 DDTMA-B, 2,0 TMA-B.

The influence of the modification on the structural, textural and adsorption properties of bentonite was investigated. The chemical compositions of the starting and Na-exchanged bentonite were determined by standard inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, and the fraction of the organic phase in the samples was estimated after calcination at 800°C. The increasing presence of the organic phase with increased  $K_{QAAC}$  or QAAC alkyl chain length was confirmed. The phase composition, textural and morphological properties of the Na-B and OB samples were determined by XRD and IR analysis,  $N_2$  physisorption and SEM microscopy. It was found that the applied modification procedures resulted in the exclusive exchange of cations from the smectite interlayer region, with no impact on the accompanying minerals present in bentonite (quartz, calcite, feldspar). In the case of 0,2, 0,5 i 1,0 HDTMA-B samples, it was concluded from the  $d_{001}$  values that the consequence of the modification was the formation of mono-, bi- or trimolecular HDTMA layers. As for the 1,0-2,0 HDTMA-B samples it is



## ABSTRACT

The synthesis of organo-bentonites (OB) obtained by modification with quaternary alkylammonium cations (QAAC), their characterization and evaluation of their efficiency as adsorbents for organic and inorganic aqueous pollutants was investigated in this work. Particular attention was dedicated to the removal of pollutants from textile industry effluents, and obtainment of a multifunctional adsorbent that incorporates both hydrophilic and hydrophobic surfaces, which can be successfully applied in the purification of wastewaters with complex composition.

The synthesized OBs were obtained from smectite containing clay bentonite from Bogovina basin (Serbia). The starting material, consisted of particles with diameters of up to 74 $\mu\text{m}$ , was submitted to Na-exchange (Na-B), and subsequent modification with QAAC ions. Two series of OBs were obtained in this manner. The first series was obtained using hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) bromide. The amount of introduced HDTMA was expressed as  $K_{exch}=0,2-3,0$ , where the value of  $K_{exch}$  represents the ratio between QAAC ions and the cation exchange capacity of the clay. The second series was obtained by the bentonite modification using QAACs ( $K_{exch}=2,0$ ) with different alkyl chain lengths: HDTMA bromide, dodecyltrimethylammonium (DDTMA) bromide and tetramethylammonium (TMA) bromide. The samples were denoted as 0,2 HDTMA-B, 0,5 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B, 2,0 HDTMA-B i 3,0 HDTMA-B, 2,0 DDTMA-B, 2,0 TMA-B.

The influence of the modification on the structural, textural and adsorption properties of bentonite was investigated. The chemical compositions of the starting and Na-exchanged bentonite were determined by standard silicate analysis, and the fraction of the organic phase in the samples was estimated after calcination at 800°C. The increasing presence of the organic phase with increased  $K_{exch}$  or QAAC alkyl chain length was confirmed. The phase composition, textural and morphological properties of the Na-B and OB samples were determined by XRD and IR analyses,  $\text{N}_2$  physisorption and SEM microscopy. It was found that the applied modification procedures resulted in the exclusive exchange of cations from the smectite interlamellar region, with no impact on the accompanying minerals present in bentonite (quartz, calcite, feldspar). In the case of 0,2, 0,5 i 1,0 HDTMA-B samples, it was concluded from the  $d_{001}$  values that the consequence of the modification was the formation of mono-, bi- or pseudotrimolecular HDTMA layers. As for the 1,0-3,0 HDTMA-B samples it is



presumed that the formation of organic phase occurred within the interlamellar region, which is probably partially consisted of paraffin layers. The IR spectra of the OBs exhibited the occurrence of three new bands corresponding to methyl group vibrations, which is another proof of the incorporation of QAACs. For all OB samples, except for the 2,0 TMA-B, was established that the increase in the  $K_{exch}$  values and alkyl chain lengths lead to significant changes in the textural properties comparing to those of the starting Na-B material. The decrease in the specific surface was observed, and the starting micro/mesoporous material was turned almost completely nonporous. On the other hand, the 2,0 TMA-B and Na-B exhibited similar textural properties, which is a consequence of the incorporation of short-alkylchained TMA cations in the form of pillars resulting in a microporous material. The analysis of the SEM micrographs of the HDTMA sample series it was observed that all the samples retained characteristic phyllosilicate layered structure. The first stage of the adsorption investigation consisted of the application of both series of OBs in the adsorption of textile dyes – Acid Orange 10 (AO 10), Acid Yellow 99 (AY 99) i Reactiv Black 5 (RB 5) – from their monocomponent, as well as bicomponent lead containing solutions. It was shown that the amount of adsorbed dyes increases with increasing  $K_{exch}$  and alkyl chain length of the incorporated QAAC, while the  $Pb^{2+}$  adsorption followed the opposite trend. In addition, it was observed that the amount of dyes adsorbed from the bicomponent solutions was greater in reference to the monocomponent ones, implying the existence of interactions between dye molecules and  $Pb^{2+}$ . Applied calculations showed that all investigated systems obey pseudosecond order kinetics.

The adsorption of dyes (AO 10, AY 99 and RB 5) from their mixtures was investigated on the 2,0 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B and 0,5 HDTMA-B, and the adsorption of metallic ions ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) from their mixtures, on the Na-B, 0,5 HDTMA-B and 1,0 HDTMA-B. The used adsorbents showed the highest affinity to AY 99 dye and  $Ni^{2+}$  ions. The adsorption from a hexacomponent mixture of all investigated adsorbates (AO 10, AY 99, RB 5,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) was carried out on the presumably most efficient multifunctional OB adsorbent – 1,0 HDTMA. It was concluded that the dye adsorption was more efficient in the presence of the metallic ions.

The adsorption efficiency of the adsorption of 2,0 HDTMA-B, whose affinity to AO 10, AY 99 and RB 5 dyes was the highest, was compared to that of two commercial active



carbons (Kemica and Vulcan). It was found that the adsorption of the dyes on the 2,0 HDTMA-B was the highest.

Desorption studies for the desorption system AO10, AY 99, RB 5/2 HDTMA-B indicated strong interactions between dyes and adsorbent resulting in low desorption. Therefore the adsorbent regeneration by desorption would not be feasible from the technological aspect.

**Keywords:** adsorption, characterization, bentonite, quaternary ammonia ions, textile dyes, heavy metals, kinetics, multifunctional adsorbent.

## UVOD

Bogatstvo boja čini lepšim svaki prirodni i urbani prostor. Unošenjem sintetskih boja u procese bojenja industrijskih proizvoda istovremeno sa estetskim poboljšanjem dolazi i do potencijalnog narušavanja kvaliteta životne sredine izbacivanjem nedovoljno prečišćenih otpadnih voda u prirodne recipijente. Izvor najvećeg zagađenja prirodnih vodenih resursa bojama predstavljaju otpadne vode industrija u kojima se primenjuje proces bojenja, a na prvom mestu je tekstilna industrija. Otpadne vode tekstilne industrije su izuzetno kompleksnog sastava, jer pored tekstilnih boja, često sadže i teške metale koji najčešće vode poreklo od pigmenata za bojenje u čiji sastav ulaze. Od tekstilnih boja najveći problem predstavljaju azo boje jer one čine približno 90% boja koje su u upotrebi. Istovremeno, azo boje su najtoksičnije među komercijalno primenjivim bojama.

Otpadne vode koje sadrže boje je teško tretirati, jer su mnoge od njih rezistentne prema uticaju svetlosti, toplote i oksidujućih agenasa [1,2]. Biološki tretman je najekonomičniji metod, međutim njegova primena često je tehnički ograničena veličinom prostora za bioremedijaciju; sa druge strane, mnogi sintetički organski molekuli neće podleći biodegradaciji usled kompleksne hemijske strukture [2] i ksenobiotičke prirode. Azo boje su u velikoj meri rezistentne prema ovom tipu degradacije i zbog toga biološke metode ne mogu efikasno da se primenjuju na njih. Među brojnim tehnikama za uklanjanje boja, adsorpcija daje najbolje rezultate i može biti upotrebljena za uklanjanje različitih tipova obojenih materijala [3]. Sa druge strane, poslednjih nekoliko decenija u literaturi je prisutan veliki broj publikacija [4] koji govori o adsorpciji teških metala iz otpadnih voda tekstilne industrije na prirodnim materijalima kao što su glineni minerali. Ukoliko je adsorpcioni sistem dobro dizajniran, otpadne vode će biti visoko kvalitetno tretirane, pa se velika pažnja poklanja pronalaženju kvalitetnog i jeftinog adsorbensa koji bi mogao da zameni aktivni uglj – trenutno preporučen za prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije od Američke agencije za zaštitu životne sredine (US Environmental Protection Agency) [3], ali malo primenjivan zbog visoke cene.

Glineni minerali usled svoje hidrofilne površine i nekompenzovanog naelektrisanja predstavljaju vrlo uspešan adsorbens metalnih jona, ali istovremeno adsorpcija organskih jedinjenja na njima je izuzetno slaba. Međutim, ovi materijali na vrlo jednostavan način podležu procesu organske modifikacije, čime njihova



površina može biti prevedena u potpuno organofilnu, te postaju veoma efikasni u adsorpciji organskih zagađivača. Delimična modifikacija, dovodi do istovremenog zadržavanja hidrofilne površine, ali i nastajanja dela površine sposobne za adsorpciju organskih jedinjenja. Zbog toga je predmet ovog istraživanja sinteza jeftinog multifunkcionalnog adsorbensa na kojem istovremeno dolazi do adsorpcije neorganskih i organskih zagađivača, a namenjenog prečišćavanju otpadnih voda tekstilne industrije, njegova karakterizacija, ispitivanje njegovih adsorpcionih svojstava i poređenje njegove efikasnosti sa efikasnošću aktivnog uglja. Literaturni podaci ukazuju na primenjivost organomodifikovanih glina u ove svrhe.

Pri izboru odgovarajućeg adsorbensa vodilo se računa da se iskoriste prirodni neiskorišćeni resursi u Srbiji, pa je kao polazna sirovina upotrebljen bentonit iz rudnika mrkog uglja i bentonita Bogovina.

## TEORIJSKI DEO SA LITERATURNIM PREGLEDOM

# 1. PROBLEM ZAGAĐENJA ŽIVOTNE SREDINE AZO BOJAMA I TEŠKIM METALIMA

## 1.1. Teški metali

Teški metali su prirodne komponente Zemljine kore i ne mogu biti degradirani ili uništeni. Teški metali su, između ostalog, utisnuti na osnovu njihove atomske mase, atomskog broja, hemijske reaktivnosti i toksičnosti [5].

Izvori zagađenja voda teškim metalima mogu se podeliti na:

- prirodne (volkanske erupcije i zemljotresi, klimatske promene, prodor podzemnih dubinskih voda u površinske vode, šumski požari itd.)

- veštačke (antropogene), pri čemu se najviše radi o komunalne i industrijske otpadne vode koje se ispuštaju u prirodne recipiente, ali značajan je i doprinos atmosferske precipitacije teških metala (dospeli u vazduh iz antropogenih izvora). Količina teških metala koji se nalaze u prirodnim recipientima daleko prevazilaze doprinos veštačkih izvora.

## TEORIJSKI DEO SA LITERATURNIM PREGLEDOM

### 1.1.1. Sudbina teških metala u životnoj sredini

Dospivanje otpadnih voda koje sadrže teške metale u prirodne recipiente može da proizvede mnogobrojne fizičke, hemijske i biološke promene u vodenoj sredini. Ove promene mogu se svrstati u dve kategorije: 1) promene vezane za uticaj uslova životne sredine na ponašanje metala; 2) promene vezane za uticaj metala na stanje životne sredine.

U prvom slučaju najveći značaj imaju faktori koji mogu da utiču na izmenu oblika nastajanja i toksičnost metala. Biološke reakcije koje se javljaju usled uticaja teških metala na životnu sredinu veoma su raznolike. Na primer, u zavisnosti od uslova životne sredine, može doći do izmene gustine, raznolikosti, grupne strukture i vrstnog sastava populacije. Karakter i stepen ovih izmena zavise uglavnom od nivoa sadržaja i oblika nastajanja metala u vodi i sedimentima. Prema tome, fizički hemijski procesi u opadnim prirodnim sredinama izazivaju veliki, mada posredan uticaj na karakter bioloških promena.

Redukcija i migracije metala u prirodnim vodama u značajnoj meri zavise od kombinacije fizičko-hemijskih parametara same vode: sadržaja suspendovanih materija, koloidni sastava, srednjeg i maksimalnog turgora, oksidno-redukcionih uslova, stepena nicanja vode, gustine naseljenosti živih organizama u vrstičnom



# 1. PROBLEM ZAGAĐENJA ŽIVOTNE SREDINE AZO BOJAMA I TEŠKIM METALIMA

## 1.1. Teški metali

Teški metali su prirodne komponente Zemljine kore i ne mogu biti degradirani ili uništeni. Teški metali su, takođe, definisani na osnovu njihove atomske masa, atomskog broja, hemijske reaktivnosti i toksičnosti [5].

Izvori zagađenja voda teškim metalima mogu se podeliti na:

- prirodne (vulkanske erupcije i zemljotresi, klimatske promene, prodor podzemnih dubinskih voda u površinske vode, šumski požari itd.).
- veštačke (antropogene), pri čemu se najviše ističu komunalne i industrijske otpadne vode koje se ispuštaju u prirodne recipijente, ali značajan je i doprinos atmosferske precipitacije teških metala (dospelih u vazduh iz antropogenih izvora). Količine teških metala koji se nalaze u prirodnim recipijentima daleko prevazilaze doprinos iz prirodnih izvora [6].

### 1.1.1. Sudbina teških metala u životnoj sredini

Dospevanje otpadnih voda koje sadrže teške metale u prirodne recipijente može da prouzrokuje mnogobrojne fizičke, hemijske i biološke promene u vodenim sredinama. Ove promene mogu se svrstati u dve kategorije: 1) promene vezane za uticaj uslova životne sredine na ponašanje metala; 2) promene vezane za uticaj metala na stanje životne sredine.

U prvom slučaju najveći značaj imaju faktori koji mogu da utiču na izmenu oblika nalaženja i toksičnost metala. Biološke reakcije koje se javljaju usled uticaja teških metala na životnu sredinu veoma su različite. Na primer, u zavisnosti od uslova životne sredine, može doći do izmene gustine, raznovrsnosti, grupne strukture i vrstnog sastava populacije. Karakter i stepen ovih izmena zavise uglavnom od nivoa sadržaja i oblika nalaženja metala u vodi i sedimentima. Prema tome, fizičko-hemijski procesi u otpadnim prirodnim vodama ispoljavaju veliki, mada posredan uticaj na karakter bioloških promena.

Raspodela i migracija metala u prirodnim vodama u značajnoj meri zavise od kombinacije fizičko-hemijskih parametara same vode: sadržaja suspendovanih materija, koloidnih čestica, prirodnih i sintetičkih liganada, oksido-redukcionih uslova, stepena mešanja voda, gustine naseljenja živih organizama u vertikalnom



profilu. Akumulacija metala u sedimentima vodenih sistema javlja se usled njihovog vezivanja sa suspendovanom supstancom i taloženja. Prirodni i sintetički organski ligandi i hloridni kompleksi metala slabe adsorpciju i povećavaju vreme njihovog nalaženja u vodenom sloju. U suštini, oblici nalaženja metala opredeljeni su životnom sredinom.

Budući da prirodni i antropogeni faktori utiču na formiranje specifičnosti aktivnih delova sedimenata i vodene mase u kojoj se prenose teški metali, vodeni sistemi karakterišu se velikom raznolikošću i specifičnošću raspodele i migracije metala [7].

### **1.1.2. Olovo**

Dugogodišnja i rasprostranjena upotreba olova čine ga jednim od najčešće prisutnih toksičnih metala u životnoj sredini. Olovo se upotrebljava prvenstveno u industriji akumulatora, zatim industriji olovnih boja, za oblaganje električnih kotlova, u štampariji za dobijanje olovnih slova, kao dodatak benzinu radi povećavanja oktanskog broja i u drugim industrijama u manjoj meri. Jedinjenje olova koje ima najveću primenu je olovo oksid (PbO), koje se koristi kao zaštitni sloj za premazivanje gvozdениh konstrukcija, za pravljanje različitih glazura, itd. Olovo je najzastupljeniji toksični metal na zemlji i prema podacima Američke agencije za životnu sredinu, druga je hazardna supstanca na *Nacionalnoj prioritetnoj listi* [8]. Brojna su naučna istraživanja koja ukazuju na negativne zdravstvene efekte do kojih dolazi usled akutne ili hronične izloženosti ovom metalu [9,10].

#### ***1.1.2.1. Toksokinetika olova***

Olovo se može uneti u organizam inhalaciono – preko respiratornog sistema, ingestijom – preko organa za varenje ili apsorpcijom – preko kože. Najopasniji način predstavlja inhalaciono unošenje jer resorpcija počinje već u gornjim respiratornim putevima. Olovo uneto preko organa za disanje kvantitativno ulazi u cirkulaciju, za razliku od onog koje je ušlo preko organa za varenje i koje se najvećim delom eliminiše iz organizma [11].

Najveći deo resorbovanog olova cirkuliše u krvi u obliku sitno raspoređenih čestica koloidnog fosfata. Transformacija olova u olovno-fosfat u koloidnom obliku vezana je za mnoge faktore: koncentraciju fosfatnih jona, maseni procenat kiseonika i



dr. Ako se apsorbuje veća količina olova ono se odmah raspoređuje po tkivima izazivajući simptome akutnog trovanja. Olovo se iz krvotoka fiksira za pojedine organe (izuzev jetre), a ovaj metal ispoljava i izraziti afinitet prema koštanom tkivu gde se deponuje najveća količina olova prisutnog u telu. Deponovanje se vrši u obliku fosfata, što predstavlja mehanizam odbrane organizama od toksičnog dejstva. Deponovanje nastaje ako je pH vrednost krvi od 7,4 – 7,8 jer metabolizam olova prati i metabolizam kalcijuma. To znači da ono što favorizuje deponovanje kalcijuma u kostima utiče i na fiksaciju olova. Olovo u kostima izaziva smanjenje depozicije minerala, porast aktivnosti osteo–klasta, izaziva oštećenje mitohondrija i različitih enzimskih sistema [9,12]. Sigurno se zna da jedino olovo koje se nalazi i cirkuliše u krvi izaziva patološke promene, dok fiksirano olovo samo u izuzetnim slučajevima (kao što je stres i naglo mršavljenje) prelazi u krv i toksično deluje [9].

Olovo se izlučuje preko kože, mlečnih žlezda i urina. Poslednjih decenija dolazi do naglog opadanja profesionalnih trovanja zbog povećane primene odgovarajućih mera zaštite. Međutim i pored toga postoji veliki broj hroničnih i akutnih trovanja. Profesionalna trovanja su hroničnog karaktera i javljaju se posle izloženosti u periodu od nekoliko nedelja do nekoliko godina.

Nema sigurnih dokaza o kancerogenom delovanju olova na čoveka. Međutim, postoje podatci da olovo i njegova jedinjenja (olovno-fosfat) mogu izazvati maligne tumore bubrega, pri dugotrajnoj ekspoziciji životinja [10]. Žene u reproduktivnom periodu osetljivije su na delovanje olova od muškaraca. Opisane su pojave steriliteta, zatim porast spontanih pobačaja i veći broj nedonoščadi. Efekti trovanja olovom ispoljavaju se na oštećenje ploda zbog prolaza olova kroz placentu [13].

Pojava „olovnog ruba” predstavlja nataloženi olovni sulfid u tkivu desni i nastaje najverovatnije spajanjem olova iz cirkulacije i sumpor–vodonika koji difunduje kroz sluzokožu iz usne duplje. Dobra rastvorljivost u mastima omogućava i apsorpciju preko kože. U krvi se najveći deo alkil–olova veže za lipidnu frakciju, čak tri puta brže u odnosu na neorgansko olovo. Zbog velike rastvorljivosti u mastima ova jedinjenja se najviše akumuliraju u nervnom sistemu [11,12].



### 1.1.3. Kadmijum

U zemljinoj kori nalaze se relativno male količine kadmijuma, uglavnom u vidu minerala glinokita. Tokom procesa prženja rude i redukcije njegovih oksida, javlja se velika količina dima i prašine bogate kadmijumom. Najveći deo kadmijumovih jedinjenja koristi se za zaštitu od korozije i proizvodnju Ni – Cd baterija i akumulatora. Čist ili u legurama, upotrebljava se kao pigment u proizvodnji boja, stakla, keramike i emajla, u proizvodnji plastičnih masa, u industriji pesticida (ulazi u sastav fungicida i insekticida), za proizvodnju fluorescentnih ekrana i u nuklearnoj industriji (kao apsorber neutrona u reaktorima). Glavni izvor ekspozicije stanovništva jeste kontaminirana hrana i voda (žitarice i pirinač koji potiču iz kontaminiranih područja) [14].

#### 1.1.3.1. Toksokinetika kadmijuma

Kadmijum se u krvi raspoređuje između eritrocita i plazme. Najznačajniji depoi kadmijuma u organizmu čoveka jesu bubrezi, jetra i mišići. Po prestanku izloženosti, kadmijum postepeno prelazi iz depoa jetre u bubrežne depoe, tako da se posle nekoliko godina u bubrezima nalazi i do 50 % ukupne količine kadmijuma u organizmu. U tkivima se kadmijum vezuje za proteine, a eliminiše se iz organizma preko organa za varenje i urinom. Procenjuje se da je biološki poluživot kadmijuma u ljudskom organizmu između 15 i 30 godina [15].

Kadmijum kao i ostali teški metali ima veliki afinitet prema određenim grupama kao što su tiolne grupe proteina. Pri vezivanju kadmijuma nastaju promene u tercijarnoj strukturi proteina. Takođe postoji antagonizam između cinka i kadmijuma. Pri ekspoziciji visokim koncentracijama, kadmijum potiskuje cink iz različitih enzima u kojima se nalazi [15].

Međunarodna organizacija za istraživanje raka (International Agency for Research on Cancer – IARC), svrstala je kadmijum u prvu grupu humanih kancerogena [16]. Pojava kancera na plućima i prostati može se povezati sa profesionalnom izloženosti kadmijumu. Najčešće pojave kancera povezuju se sa inhalacijom prašine tokom proizvodnje kadmijuma i Ni–Cd akumulatora [17].





#### **1.1.4. Nikl**

Niklova jedinjenja su veoma važna u modernoj industriji i koriste se u elektrooblaganju, za proizvodnju nikl–kadmijumskih baterija i električne opreme. Niklove legure (nerđajući čelik) koriste se u proizvodnji alata, mašina i armature, a koristi se i za izradu metalnog novca, nakita i medicinskih proteza. Izvori zagađenja niklom su proizvodnja i procesuiranje samog nikla do proizvoda, kao i ponovna prerada proizvoda koji sadrže nikl i njegovo odlaganje u vidu otpadnog materijala.

##### ***1.1.4.1. Esencijalnost i toksičnost nikla***

Esencijalnost nikla u višim organizmima se dosta razmatra. Nije poznat ni jedan enzim, kao ni jedan kofaktor koji sadrži nikl i koji se nalazi u višim organizmima. Međutim, objavljeno je da je nedostatak nikla kod pacova rezultirao povećanim perinatalnim mortalitetom, kao i poremećajima u ponašanju, smanjenom rastu i razvoju jetre. Uticaj nikla na rast bio je značajniji u drugoj generaciji. Druga generacija pacova je pokazivala anemiju koja se manifestovala u smanjenju hemoglobina i hematokrita [18]. Deficijencija nikla za rezultat daje smanjenje specifične aktivnosti pojedinih enzima uključenih u karbohidratni i aminokiselinski metabolizam. Promene izazvane u serumu i jetrinim lipidima su slične onima koje se razvijaju nakon deficijencije gvožđa. Nikl je uključen u CO<sub>2</sub>–fiksaciji za propionil–CoA da bi se stvorila forma D–metilmalonil–CoA [19]. Dijeta bez nikla, takođe, ukazuje da je nikl uključen u lipidni metabolizam, naročito u sintezi fosfolipida [20].

S druge strane, postoje podaci i o neželjenim uticajima nikla na organizam čoveka. Nefrotoksični efekti, kao što su edem sa hiperemijom i parenhimatoznom degeneracijom, nađeni su kod bolesnika koji su slučajno pili vodu kontaminiranu nikl sulfatom i nikl hloridom. Takođe je postojalo povećanje koncentracije albumina u urinu (68, 40, i 27 mg/g kreatinina) koji se normalizovao nakon pet dana od dana ekspozicije. Nalazi govore o srednjoj prolaznoj nefrotoksičnosti. Imunološke reakcije rađene u serumu osoba koje su bile izložene niklu i kobaltu pokazale su da dolazi do promene koncentracije serumskih imunoglobulina, IgG, IgA i IgM, serumskih proteina,  $\alpha$ -2-makroglobulina (A2M), transferina (TRF),  $\alpha$ -1–antitripsina (A1AT), ceruloplazmina (CPL), i lizozima (LYS) [21].

Na osnovu brojnih studija koja se bave proučavanjem kancerogenih efekata kod eksperimentalnih životinja, IARC ukazuje na opasnost od jedinjenja nikla koja

daju  $Ni^{2+}$  jon, kao što su nikel-sulfat i kombinacija nikel-sulfida i oksida. Trenutno ne postoje očigledni dokazi koji bi ukazivali na kancerogenost metalnog nikla ili Ni-legura. Na osnovu ovoga, jedinjenja nikla su svrstana u I grupu kancerogenih supstanci – dakle pouzdano su kancerogena za čoveka, dok su metalni nikel i njegove legure svrstane u II grupu i predstavljaju potencijalne kancerogene [22].

### 1.2.1. Stabilizir boje u životnoj sredini

Glavni put kojim boje doprevaju u životnu sredinu su proizvodne otpadne vode prvenstveno tekstilne industrije, a u manjoj mjeri industrije kože [24]. Trenutna istraživanja pokazuju da je odoš boja u otpadnim vodama drugih industrija (papira, plastičnih masa, boja i emulzija) vrlo mali u odnosu na količinu i koncentraciju boja koje potiču iz otpadnih voda tekstilne industrije. Ovaj udeo je još manji kada se u pitanju sve boje. Zbog toga je u ovoj mjeri najveća pažnja posvećena upravo tekstilnoj, a to bojanje koje istovremeno najrasprostranjenijim i najekskluzivijim zagadivajućim vodu bojanja.

Nastajanje mulj iz otpadnih voda nastao nakon tretmana tekstilne industrije (brička-benzolna) procesima može da sadrži značajnu količinu tekstilnih boja ili proizvoda umnožene degradacije. Odlaganjem ovakvog nepreciđenog mulja, može doći do sekundarnog zagadjenja podzemnih voda uslijed migracije boja i njihovih proizvoda degradacije kroz zemlju [25].

Da bi tekstilne boje bile uporabljive za bojenje tekstila, pored ostalih zahtjeva, moraju da imaju visok stepen hemijske i fotokemijske stabilnosti. Stabilizir boje prema mikrobiološkim izgradnjim također je prihvatljiva u tehnološkom smislu, jer se na taj način proizvodi životni vek proizvoda na koje su ove boje primenjene [26, 27].



## **1.2. Azo boje**

Boje predstavljaju obojena organska jedinjenja koje imaju svojstvo da se lako vezuju za materijal koji boje, pri čemu se tekstilne boje dobro vezuju za vlaknaste materijale [23]. Istraživanja su pokazala da postoji veza između hemijske građe obojenih materija i njihove sposobnosti da daju odgovarajuće obojenje vlaknima. Molekuli boje sadrže nezasićene atomske grupe koje imaju svojstvo da selektivno apsorbuju svetlosne zrake vidljivog dela spektra. Te nezasićene grupe u molekulima boje izazivaju pojavu obojenosti i nazvane su hromoforne grupe (grčki: hromos – boja, foreo – teret). Obojenost jedinjenja koje ima hromoforne grupe je identična boji reflektovanih zraka, a naziv jedinjenja koje ih sadrži je hromogen. Veliki broj hromogena, iako su obojeni, nema potreban afinitet prema vlaknastom materijalu, te se oni ne mogu upotrebljavati za bojenje tekstila. Uvođenjem tzv. auksohromnih grupa (grčki: aukso – povećati) hromogen postaje tekstilna boja, jer dobija sposobnost da se zadrži na vlaknastom materijalu i oboji ga.

### **1.2.1. Sudbina boja u životnoj sredini**

Glavni put kojim boje dospevaju u životnu sredinu su proizvodne otpadne vode prvenstveno tekstilne industrije, a u manjoj meri industrije kože [24]. Trenutna istraživanja pokazuju da je udeo boja u otpadnim vodama drugih industrija (papira, plastičnih masa, boja i štamparija) vrlo mali u odnosu na količinu i koncentraciju boja, koje potiču iz otpadnih voda tekstilne industrije. Ovaj udeo je još manji kada su u pitanju azo boje. Zbog toga je u ovom radu najveća pažnja posvećena upravo tekstilnim azo bojama kao istovremeno najrasprostranjenijim i najtoksičnijim zagađivačima među bojama.

Nataloženi mulj iz otpadnih voda nastao nakon tretmana tekstilne industrije fizičko-hemijskim procesima može da sadrži značajnu količinu tekstilnih boja ili proizvoda njihove degradacije. Odlaganjem ovakvog neprečišćenog mulja, može doći do sekundarnog zagađenja podzemnih voda usled migracije boja i njihovih proizvoda razgradnje kroz zemljište [25].

Da bi tekstilne boje bile upotrebljive za bojenje tekstila, pored ostalih zahteva, treba da imaju visok stepen hemijske i fotolitičke stabilnosti. Stabilnost boja prema mikrobiološkoj razgradnji takođe je poželjna u tehnološkom smislu, jer je na taj način produžen životni vek proizvoda na koje su ove boje primenjene [26, 27].



I pored velike stabilnosti azo boja, u vodenoj sredini može da dođe do njihove *fotolitičke redukcione degradacije* do hidrazina ili amina. Međutim, ovaj proces je veoma spor (osim u vodama izuzetno bogatim kiseonikom), jer su azo boje vrlo stabilne prema zračenju svetlosti u vidljivoj i UV oblasti. U prisustvu huminskih supstanci ovaj proces postaje nešto brži, jer se oksidacija tada najverovatnije vrši pomoću atomskog kiseonika ili hidroksilnih radikala [28].

Kisele anjonske boje u površinskim vodama mogu da reaguju sa kalcijumom i magnezijumom, pri čemu nastaju nerastvorne soli boja, pa dolazi do njihovog taloženja.

Različiti mikroorganizmi (gljive, bakterije, alge) u stanju su da u određenoj meri *biodegradiraju* azo boje u aerobnoj sredini, a do dalje degradacije metabolita može da dođe i u anaerobnoj sredini. Prvi korak pri biodegradaciji predstavlja reduktivno cepanje azo veze, a nakon toga slede procesi acetilacije i karboksilacije. Priroda supstituenta na azo bojama u velikoj meri utiče na biodegradaciju; na pr. jonske azo boje koje sadrže hidroksilne ili amino grupe podložnije su biodegradaciji u odnosu na one boje koje kao supstituente imaju metil, metoksi, sulfo ili nitro grupe. U zavisnosti od fizičko hemijskih osobina boje, biodegradacioni proces može da traje od nekoliko sati do nekoliko meseci. Povećanje veličine molekula boje smanjuje verovatnoću i nivo mikrobiološke degradacije [29].

### 1.2.2. Toksičnost boja

Azo boje predstavljaju najtoksičniji tip tekstilnih boja, zbog čega je pažnja mnogih studija bila usmerena ka toksičnom potencijalu ovih jedinjenja.

Akutna toksičnost za većinu azo boja je prilično niska i definisana je kriterijumima Evropske unije za klasifikaciju opasnih supstanci. Informacije o akutnoj oralnoj toksičnosti dostupne su za veliki broj komercijalnih boja u vidu podataka o bezbednosti materijala. Samo nekoliko boja ima  $LD_{50}$ \* ispod 250 mg/kg telesne težine. Za većinu komercijalnih boja ove vrednosti leže između 250 i 2000 mg/kg [29].

Međutim, u svim komercijalnim bojama prisutne su nečistoće, kao što su aromatični amini iz kojih su boje nastale. Aromatični amini mogu dospeti u komercijalne boje i tokom skladištenja – procesom fotodegradacije azo boja. Poznato je

---

\*  $LD_{50}$  (letalna doza za 50% ispitanika) je standardna mera za izražavanje i poređenje toksičnosti hemikalija





da sunčeva svetlost može prouzrokovati otpuštanje 1–aminonaftalena iz azo boja koje u svojoj strukturi imaju pomenuto jedinjenje [29].

Osim toga, do nastanka aromatičnih amina može doći i metaboličkim putem: azo–reduktaze (enzimi koji katalizuju cepanje azo veze) su prisutne u srcu, jetri, bubrezima, plućima, mozgu, slezini i mišićnoj muskulaturi. Najveću enzimsku aktivnost poseduju azo–reduktaze jetre i bubrega. Nakon redukcije dvostruke azo veze, komponente aromatičnih amina se, u zavisnosti od polarnosti, bioakumuliraju u organizmu, ili se izbacuju iz organizma putem mokraće [29].

Zahvaljujući prisustvu aromatičnih amina (kao intermedijera ili kao proizvoda cepanja azo boja), izloženost azo bojama ima za posledicu i istovremenu izloženost aromatičnim aminima.

Izloženost aromatičnim aminima (anilinske boje) može prouzrokovati *methemoglobinemiju*. Amini oksiduju gvožđe – Fe (II) u hemoglobinu u Fe (III), koji ne može da interaguje sa kiseonikom. Dakle, methemoglobin je oblik hemoglobina koji ne može da prenosi kiseonik. Karakteristični simptomi ovog oboljenja su cijanoza usta i nosa, slabost i nesvestica [29].

#### **1.2.2.1. Mutagenost**

Većina azo boja, ukoliko su visoko prečišćene i ukoliko ne podležu metaboličkoj aktivnosti, daju negativan rezultat na testove mutagenosti *in vitro*. Međutim, degradabilne azo boje, pod dejstvom enzima *in vivo* daju odgovarajuće aromatične amine, koji pokazuju mutagenu aktivnost u testovima *in vitro*. Mnoge komercijalne boje dostupne na tržištu, zahvaljujući aromatičnim aminima, pokazuju mutagenu aktivnost.

#### **1.2.2.2. Kancerogenost**

Prvi izveštaji o povezanosti aromatičnih amina i pojavi kancerogenih oboljenja datiraju još iz 1895. godine i odnose se na pojavu kancera bešike, nazvanog "anilinski kancer" kod radnika koji su bili izloženi aromatičnim aminima (2–naftil–amin ili benzidin). Povezanost između raka bešike i aromatičnih amina dovela je do iscrpnog istraživanja mogućnosti da se isti vid kancera razvije i kod eksperimentalnih životinja izloženih aromatičnim aminima. Eksperimenti pokazuju da izloženost



prouzrokuje tumore jetre, creva i bešike. Kod eksperimentalnih pacova došlo je do razvijanja tumora mlečnih žlezda i kože[30].

Kancerogeni potencijal aromatičnih amina varira u zavisnosti od molekulske strukture:

- Aromatični amini koji sadrže dva ili više konjugovanih aromatičnih prstenova imaju visok kancerogeni potencijal. Aromatični amini sa jednim aromatičnim prstenom ili ne-konjugovanim prstenovima mogu takođe biti kancerogeni, ali im je potencijal nizak.
- Supstitucija aril prstena neosporno ima veliki uticaj na kancerogeni potencijal. Aromatični prstenovi supstituisani u para- položaju prema azo grupi generalno su mnogo kancerogeniji nego odgovarajući nesupstituisani prstenovi. Supstitucija metil ili metoksi grupom u para-položaju prema amino grupi često pojačava kancerogeni potencijal, dok sulfonovani derivati ne pokazuju mutagenu ili kancerogenu aktivnost.

Kancerogeni aromatični amini, uobičajeni u industrijski važnim azo bojama, sadrže i manje količine anilina, toluena, benzidina, naftalena. Povezanost između izloženosti aromatičnim azo bojama koje sadrže pomenute nečistoće i kancera kod ljudi/eksperimentalnih životinja dovelo je do ograničavanja njihove proizvodnje i upotrebe.

Za adsorpcionu studiju izabrana su tri različita tipa tekstilnih boja: kisela boja- Acid Orange 10, reaktivna boja- Reactive Black 5 i hromna boja - Acid Yellow 99 [31]. Od svih korišćenih boja jedino za Acid Orange 10 postoje podaci o ispitanoj toksičnosti, dok za preostale dve boje takve studije nisu rađene. S obzirom da sve ispitane boje pripadaju azo bojama za sve njih važe opšti podaci o toksičnosti azo boja koja je prethodno navedena. Acid Orange 10 prema Američkom programu za toksikologiju (US National Toxicology Program) je boja koja pokazuje genotoksičnost prema Albino miševima, iako njeno toksično dejstvo prema ljudima nije sa sigurnošću dokazano [29]. Od oktobra 1996. upotreba Acid Orange10 je zabranjena u kozmetičke svrhe, ali se i dalje u velikoj meri upotrebljava kao tekstilna boja za bojenje vune i svile. Zbog svega navedenog, postepeno se uvode ograničenja i zabrane upotrebe pojedinih azo boja, pre svega u industrijski razvijenim zemljama.



### 1.2.3. Kompleksnost otpadnih voda tekstilne industrije

Otpadne vode ove industrijske grane su izuzetno kompleksne i visko zagađene, a karakteristični parametri zagađenja su: visoka temperatura, velika količina suspendovanih materija (tekstilna vlakna), slabo biodegradabilne supstance (boje, aditivi, detergentski, surfaktanti, kiseline i baze), teški metali (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr), sulfidi, fenoli, ulja, masti...Zbog prisustva kiselina i baza, pH vrednost ovih otpadnih voda fluktuiraju. Takođe, COD i BOD vrednosti ovih efluenta se jako razlikuju usled različitiog sadržaja organskih kontaminanata.

Poznato je da na javnu svest o kvalitetu vode u velikoj meri utiče njena obojenost. Obojenost je prvi parametar koji je prepoznat kao zagađenje u otpadnim vodama pomenutih industrija [24]. Prisustvo veoma malih količina boje u vodi (manje od 1 ppm za neke boje) je veoma vidljivo i krajnje nepoželjno[24].

Obojenost pored estetskog efekta prouzrokuje znatno otežanu apsorpciju sunčeve svetlosti i atmosferskih gasova ( $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$ ). U ovakvim uslovima proces fotosinteze u vodenoj sredini je praktično u potpunosti onemogućen, što u velikoj meri utiče na biološku aktivnost vodenih organizama. Sa druge strane, sav dostupan kiseonik se troši na proces degradacione oksidacije prisutnih organskih supstanci, pa ovakva sredina vrlo brzo postaje anaerobna.

U svetu se u upotrebi nalazi preko 100.000 komercijalno dostupnih boja, pri čemu njihova godišnja proizvodnja iznosi više od  $7 \cdot 10^8$  kg . Indikator značaja ovog problema je činjenica da od ukupne količine proizvedenih sintetičnih boja za godinu dana, dva a direktno biva izliveno u vodene recipijente [32]. Zahvaljujući strogim ograničenjima u pogledu sadržaja organskih jedinjenja u industrijskim efluentima, neophodno je eliminisati boje iz otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u životnu sredinu. Mnoge od ovih boja su visoko toksične (neke su čak i kancerogene) i predstavljaju ozbiljnu opasnost za vodene organizme [33]. Međutim, postoji ozbiljan problem pronalaženja odgovarajućeg metoda za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže boje, jer su mnoge boje rezistentne prema aerobnoj digestiji, utičaju svetlosti i toplote, ali i prema oksidujućim agensima [26, 29] .



### ***1.3. Metode uklanjanja boja i teških metala iz životne sredine***

Postoje brojni načini za uklanjanje boja i jona teških metala iz industrijskih otpadnih voda. Tehnologije prečišćavanja mogu biti podeljene u tri kategorije: biološke, hemijske i fizičko hemijske [34]. Usled visoke cene i složenosti procesa, mnoge od ovih metoda za tretman otpadnih voda tekstilne industrije nisu u širokoj upotrebi [35].

Trenutno ne postoji jedan sveobuhvatan i adekvatan tretman koji bi mogao biti primenjen na kompleksne efluente koji istovremeno sadrže različite tipove zagađivača [36, 37]. U praksi se često koristi kombinacija različitih procesa kako bi se nakon tretmana postigao željeni kvalitet vode, ali na najekonomičniji način. Literaturni pregled ukazuje na to da se u poslednje vreme velika pažnja posvećuje adsorpcionim i biodegradacionim metodama.

#### **1.3.1. Biološki tretman otpadnih voda**

Biološki tretman je često najekonomičnija alternativa fizičkim i hemijskim procesima. Mnogi mikroorganizmi, kao što su bakterije, kvasci, alge i gljive, degradiraju različite zagađivače iz industrijskih otpadnih voda [24, 38]. U ovu svrhu, najčešće se primenjuju biodegradacione metode kao što je dekolizacija pomoću gljiva i mikroba, ali i bioremedijacione tehnike. Biološki tretman zavisi od mnogih faktora: temperature i pH vrednosti efluenta, sunčeve svetlosti, oksidacionih osobina sredine, prisustva nutrienata, toksina, itd. Međutim, upotreba ovakvih metoda prečišćavanja često je tehnički ograničena potrebom za velikom količinom prostora koju zahteva izvođenje bioremedijacije; sa druge strane, mnogi sintetički organski molekuli neće podleći biodegradaciji usled kompleksne hemijske strukture [39] i ksenobiotičke prirode. Azo boje su u velikoj meri rezistentne prema ovom tipu degradacije, pa usled toga biološke metode nisu dovoljno efikasne u tretmanu otpadnih voda tekstilne industrije. Pored toga, kako otpadne vode ove industrije neizostavno sadrže i određenu koncentraciju jona teških metala. Brojni naučni radovi ukazuju na inhibirajuće dejstvo jona teških metala na mikroorganizme koji vrše biodegradaciju [40], pa je kompleksnost otpadnih voda još jedan razlog zbog čega biološki tretman otpadnih voda nije dovoljno efikasan za prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije.



### 1.3.2. Hemijske metode

Hemijske metode koje se koriste za degradaciju organskih supstanci u najvećem broju slučajeva podrazumevaju oksidacione metode i elektrohemijske procese. Oksidacione metode su visoko efikasne u uklanjanju zagađivača, a najpoznatije su:

1. Oksidacija ozonom, koji je dobro oksidaciono sredstvo; pošto se primenjuje kao gas, ne dolazi do povećavanja zapremine otpadne vode. Međutim, ovakvi tretmani su skupi, pa nisu u široj upotrebi [41].
2. Oksidacija Fentonovim reagensom ( $H_2O_2$  – Fe(II) soli) – upotrebljava se za tretman efluenata rezistentnih prema biodegradaciji ili toksičnih prema mikroorganizmima[42]. Upotrebom ovog reagensa dolazi do produkcije veće količine taloga ili mulja, što predstavlja dodatni problem.
3. Foto–hemijska oksidacija: molekul boje se oksiduje pomoću hidroksilnih radikala nastalih dejstvom ultraljubičastog zračenja na  $H_2O_2$  [43]. Međutim, u zavisnosti od polaznog materijala može doći do produkcije neorganskih kiselina ili jona metala.
4. Prilikom elektrohemijske degradacije nema upotrebe hemikalija [44] i ne dolazi do produkcije mulja, ali je ovakav tretman u ekonomskom smislu neprihvatljiv.

### 1.3.3. Fizičko hemijske metode

U širokoj su upotrebi različite fizičko hemijske metode koje uključuju koagulaciju ili flokulaciju kombinovanu sa flotacijom i filtracijom. Pored toga koriste se i precipitacija sa flokulacijom pomoću Fe(II)/Ca(OH)<sub>2</sub>, elektroflotacija i elektrokinetička koagulacija [25]. Međutim, najviše su u upotrebi adsorpcija i membranska filtracija[43] (nanofiltracija, reversna osmoza i elektrodijaliza).

Metoda *hemijske precipitacije* je najčešće primenjivanja u procesu obrade industrijskih otpadnih voda koje sadrže jone metala. Metalni katjoni kao što su: Fe, Cu, Zn, Ni, Be, Ti, Al, Pb, Hg, Cr, Cd, Ni najčešće se talože u određenoj oblasti pH [45].

Membranski procesi su efikasni u tretmanu efluenata – nakon procesa boje su u potpunosti uklonjene, ali zahtevaju visok pritisak i periodičnu zamenu zasićenih membrana, što ih čini ekonomski nedostupnim [25]. Pred toga, ove metode su



praktično neupotrebljive kada je potrebno prečistiti velike količine otpadnih voda tekstilne industrije.

### ***1.3.3.1. Adsorpcione metode***

U literaturi su veoma zastupljeni radovi koji obrađuju *adsorpcione metode* za prečišćavanje otpadnih industrijskih voda. Ukoliko je adsorpcioni sistem u tehnološkom smislu dobro dizajniran, adsorpcioni procesi omogućavaju visoko kvalitetan tretman efluenata. Ove metode su naročito pogodne ukoliko je adsorbent jeftin, lako dostupan i ukoliko ne zahteva zahtevan tretman pre upotrebe. Zbog svega toga dolazi se do zaključka da je u poslednje vreme prednost data adsorpcionim metodama kao najperspektivnijim [25].

Adsorpcija mehanizmom jonske izmene se koristi za prečišćavanje vode od elektrolita, a ova metoda se najčešće primenjuje kada postoji potreba za uklanjanjem niskih koncentracija jona koji predstavljaju izrazito štetne zagađujuće supstance, kao što su na primer, joni teških metala.

Od komercijalnih adsorbenata, kao adsorbent za uklanjanje boja iz otpadnih voda najviše se koristi aktivni ugalj. Zahvaljujući strukturnim karakteristikama i poroznoj teksturi aktivni ugalj ima jako razvijenu površinu koja je dostupna za adsorpciju. Američka agencija za zaštitu životne sredine (US Environmental Protection Agency) predlaže adsorpciju aktivnim ugljem, kao jednu od najboljih, trenutno dostupnih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije i drugih industrija čije optadne vode sadrže sintetičke boje [46, 47]. Međutim, primena aktivnog uglja u ove svrhe ima i određenih mana: cena aktivnog uglja je utoliko veća što je on kvalitetniji; regeneracija zasićenog aktivnog uglja je takođe skupa i u određenoj meri rezultira gubitkom adsorbenta.

Kako je cena jedan od najvažnijih parametara u odabiru adsorpcionog materijala, pažnja je usmerena ka pronalasku jeftinih alternativnih adsorbenata za uklanjanje boja iz otpadnih voda. U tom smislu, pažnja je posvećena u najvećoj meri različitim prirodnim adsorbentima.

Prema nekim autorima [48] u pogodne adsorbente spadaju:

- jeftini prirodni materijali
- materijali koji predstavljaju sporedan proizvod ili otpadni materijal nakon nekog tehnološkog procesa u industriji ili poljoprivredi



Poslednjih nekoliko godina povećano je interesovanje za upotrebu minerala (bentonita, kaolinita i diatomita) kao adsorbenata, zbog njihove sposobnosti da adsorbuju ne samo neorganske, već i organske molekule. Pored pomenutih minerala, od prirodnih materijala koriste se i granularni  $\text{SiO}_2$ , alunit, perlit i dolomit. Njihova porozna tekstura, visoko razvijena površina i mehanička stabilnost čine ih atraktivnim adsorbentima [49, 50]. Zeoliti su takođe našli primenu kao adsorbenti, jer imaju visoke vrednosti kapaciteta katjonske izmene, relativno razvijenu površinu, a pokazali su se kao pogodni adsorbenti za metale i neke vrste boja [51]. Od ostalih prirodnih materijala, kao adsorpciona sredstva za uklanjanje boja koriste se i biopolimeri: hitin i hitozan [52, 53]. Brojne studije su potvrdile da su ovi biosorbenti vrlo efikasni i da imaju izuzetno visok afinitet prema mnogim klasama boja, ali je njihova upotreba veoma ograničena usled neotpornosti biopolimera na niske vrednosti pH.

Adsorpcija je superiorna u odnosu na ostale tehnike iz nekoliko razloga: pristupačne cene, jednostavno rukovanje adsorpcionim sistemom, neosetljivost na prisustvo toksičnih zagađivača, kao i činjenica da u adsorpcionom procesu ne dolazi do produkcije štetnih i zagađujućih supstanci. Međutim, detaljnim pregledom literature uočen je nedostatak postojanja i primene materijala koji bi predstavljao multifunkcionalni adsorbens, odnosno, na kojim bi u toku adsorpcionog procesa simultano dolazilo do adsorpcije i organskih i neorganskih supstanci. Primena ovakvog adsorbenta u velikoj meri bi pojednostavila procese prečišćavanja industrijskih voda kompleksnog sastava, koje istovremeno sadrže i organske i neorganske zagađujuće supstance.

## 2. BENTONITI

Bentonitne gline (bentoniti) – slika 2.1., danas imaju široku upotrebu u zaštiti životne sredine, što se ogleda u njihovoj primeni u zaštiti zemljišta od erozije, stabilizaciji i rekultivaciji neplodnih zemljišta i deponija, zaštiti zemljišta od zagađenja, detoksikaciji vode za piće, prečišćavanju otpadnih voda i sl. [54].



Slika 2.1. Izgled sirove bentonitne gline

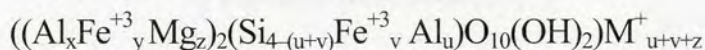
Bentonit je dobio ime po mestu Fort Benton u SAD-u, savezna država Vajoming, gde je prvi put pronađeno veliko nalazište ove sirovine. To je uobičajeni naziv za glinoviti sediment sa visokim sadržajem minerala *smektita*. Prirodni bentoniti pored smektita sadrže i druge minerale. Od pratećih minerala javljaju se ilit (liskun), kaolinit, kvarc, kalcit, gips, plagioklasi (feldspati) i drugi.



## 2.1. Struktura i osobine smektita

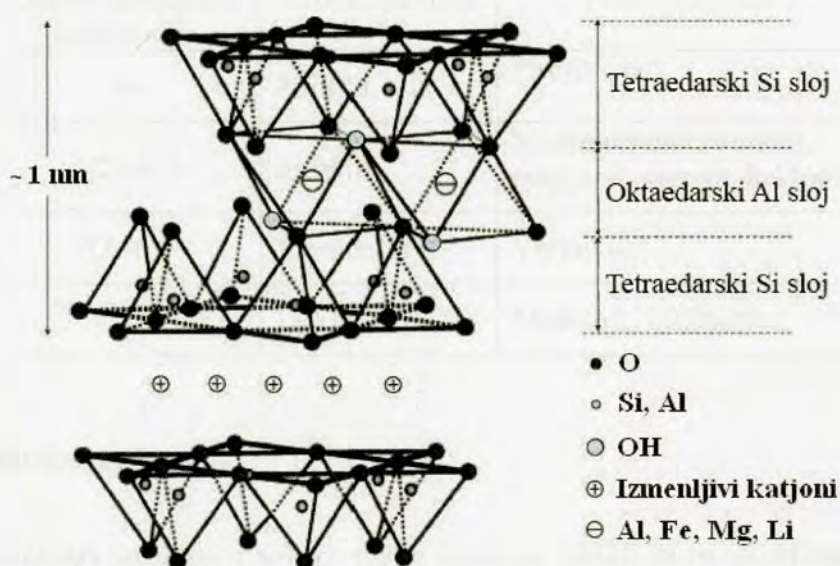
Smektiti su glineni minerali troslojnog tipa (2:1 filosilikati) [55], u kojima se između dva tetraedarska sloja sastavljena od  $[\text{SiO}_4]$  – tetraedara, nalazi intermedijalno, slično sendviču, jedan oktaedarski sloj  $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ , gde su M (Al, Fe, Mg, Ca i dr.). Od pratećih minerala javljaju se još i ilit (liskun), kaolinit, hidrobiolit, kvarc, kalcit, plagioklasi (feldspati) i drugi.

Opšta formula smektita se može prikazati kao:



pri čemu je  $(u+v+z)$  u rasponu od 0,25 do 0,60.

Idealna struktura smektita sa prostornim rasporedom tetraedarskih i oktaedarskih slojeva prikazana je na slici 2.2. Kristalna struktura smektita se označava kao struktura tetraedar – oktaedar – tetraedar (TOT) [56, 57] .



Slika 2.2. Idealna kristalna struktura smektita [57] sa Al i Si slojevima čiji je višak negativnog naelektrisanja kompenzovan izmenjivim katjonima.

U tetraedarskom sloju  $\text{Si}^{4+}$  katjoni i u oktaedarskom  $\text{Al}^{3+}$  mogu biti izomorfno supstituisani katjonima niže valence. U tetraedarskom sloju katjoni  $\text{Si}^{4+}$  se najčešće zamenjuju sa katjonima  $\text{Al}^{3+}$ , a u oktaedarskim slojevima izomorfna supstitucija katjona  $\text{Al}^{3+}$  vrši se sa katjonima  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , a ređe drugim dvovalentnim katjonima – slika 2.3. Na taj način se u slojevitoj strukturi permanentno stvara negativno

naelektrisanje, koje se kompenzuje sa alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima lokalizovanim u prostoru između dva TOT sloja.



Slika 2.3. Izomorfna supstitucija u a) oktaedarskom sloju  
b) tetraedarskom sloju [53].

Filosilikati 2:1 tipa mogu se klasifikovati, prema stepenu izomorfne supstitucije: na neutralne kristalne strukture, nisko naelektrisane (0,25–0,9) i visoko naelektrisane strukture (0,9–1,0), kao što je prikazano u tabeli 2.1.

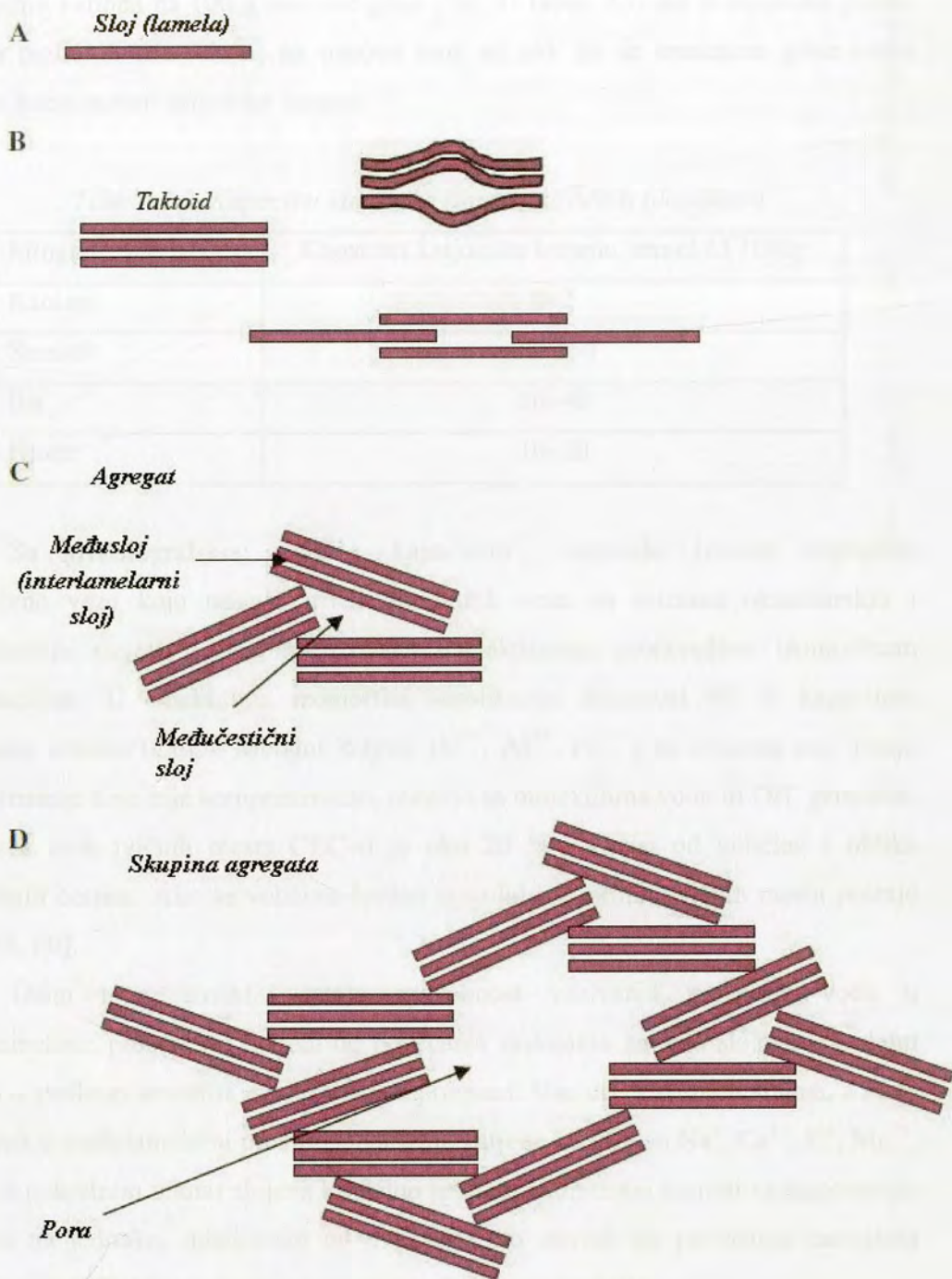
Tabela 2.1. Klasifikacija 2:1 filosilikata po stepenu izomorfne supstitucije [58].

Stepen izomorfne supstitucije	Grupa minerala	Naziv minerala
0	Pirofilit, talk	Pirofilit, talk
0,25–0,6	Smektit	Montmorijonit, bajdelit, nontronit, saponit, hektorit
0,6–0,9	Vermikulit	Vermikulit
1	Liskun	Muskovit, ilit, biotit

### 2.1.1. Osobine smektita

Struktura smektita u suvom stanju može se opisati sa tri strukturne jedinice koje imaju svoj karakterističan raspored u prostoru [59], kako je prikazano na slici b4. Najjednostavnija jedinica je *lamela* – slika 2.4.A, koju čine jedan oktaedarski sloj između dva tetraedarska sloja. Druga strukturna jedinica je *taktoid* – slika 2.4.B koji sadrži šest do deset naslaganih lamela povezanih Van der Valsovim privlačnim silama, koje su dovoljno jake da sprečavaju razdvajanje slojeva. Treća strukturna jedinica je *agregat* koja nastaje od taktoida koji se slažu na različite načine – slika 2.4.C.





Slika 2.4. Način formiranja porozne strukture filossilikata.

Smektitni imaju negativno naelektrisanje kompenzovano izmenljivim katjonima koji su slabo vezani tako da lako podležu reakciji jonske izmene. Reakcija jonske izmene se odigrava dejstvom vodenog rastvora određenog katjona na smektite. Kapacitet katjonske izmene (*Cation Exchange Capacity* - CEC) predstavlja meru sposobnosti određene gline da vrši katjonsku izmenu i izražava se milimolovima

izmenjenih katjona na 100 g osušene gline [58]. U tabeli 2.2. dat je uporedni prikaz CEC-a različitih filosilikata, na osnovu koje se vidi da se smektitne gline ističu velikim kapacitetom katjonske izmene.

*Tabela 2.2. Kapacitet katjonske izmene različitih filosilikata*

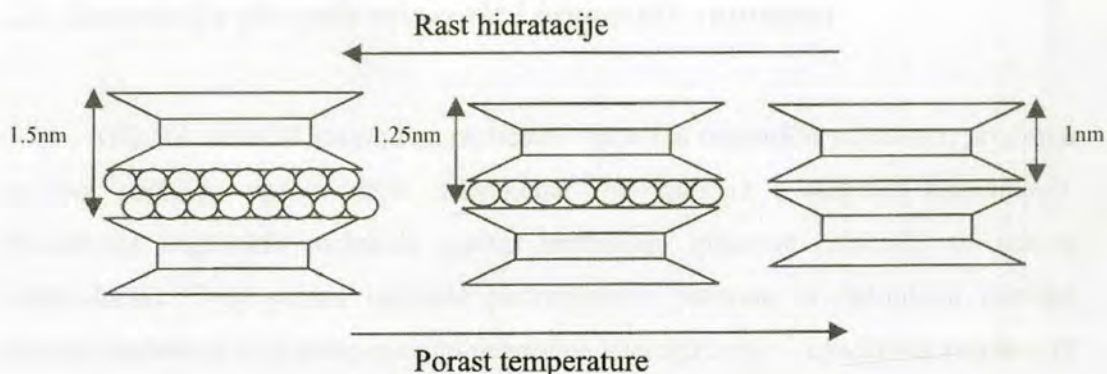
Mineral	Kapacitet katjonske izmene, mmol M <sup>+</sup> /100g
Kaolinit	0–2
Smektit	80–150
Ilit	10–40
Hlorit	10–20

Sa kristalografskog aspekta, kapacitetu katjonske izmene doprinose nezasićene veze koje nastaju usled prekinutih veza na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva i nekompenzovana naelektrisanja proizvedena izomorfnom supstitucijom. U smektitima izomorfna supstitucija doprinosi 80 % kapacitetu katjonske izmene (CEC). Metalni katjoni (Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) na ivicama koji imaju naelektrisanje koje nije kompenzovano, reaguju sa molekulima vode ili OH<sup>-</sup> grupama. Doprinos ovih ivičnih mesta CEC-u je oko 20 % i zavisi od veličine i oblika smektitnih čestica. Ako se veličina čestica smanjuje, doprinos ivičnih mesta postaje veći [58, 60].

Osim toga, smektiti imaju sposobnost vezivanja molekula vode u međulamelarni prostor što dovodi do povećanja rastojanja između slojeva. Paralelni slojevi u strukturi smektita međusobno su povezani Van der Valsovim silama, a voda ugrađena u međulamelarni prostor solvatizuje katjone kao što su Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, i čini ih pokretnim unutar slojeva kristalne rešetke. Hidratirani katjoni se raspoređuju u ravni na jednakoj udaljenosti od dva sloja što dovodi do povećanja rastojanja između njih [57]. Ova pojava je poznata kao bubrenje smektita.

Rastojanje između dva TOT sloja u smektitu i vermikulitu je obično ~1 nm. Ovo rastojanje je promenljivo i zavisi od veličine izmenljivog katjona kao i broja slojeva vode unutar međulamelarnog prostora. Adsorpcija molekula vode može biti u monosloju ili bisloju sloju tako da se rastojanje između slojeva povećava na 1,25 nm, odnosno na 1,5 nm, što je šematski prikazano na slici 2.5.





Slika 2.5. Raspored slojeva vode u međuslojnom prostoru smektita [57].

Stepen hidratacije smektita u vodenoj suspenziji se povećava sa povećanjem veličine izmenljivog katjona ( $K^+ > Na^+$ ) i sa porastom naelektrisanja izmenljivog katjona ( $Ca^{2+} > Na^+$ ).

Važno svojstvo minerala iz grupe smektita jeste kiselost njihove površine. Kod dioktaedarskih smektita kiseli centri su prisutni na ivicama kristala i predstavljaju spoljašnje  $OH^-$  grupe. Kiselost površine se smanjuje sa povećanjem količine rezidualne vode i vezana je za prirodu izmenljivih katjona što je veoma značajno za  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ .

Kao posledica kristalografskih i hemijskih svojstava, sledeće osobine se izdvajaju kao presudne za posebnost smektita kao materijala [54]:

- čestice koloidnih dimenzija,
- visok stepen neuređenosti slaganja slojeva i širok opseg prečnika pora,
- velika specifična površina,
- gustina naelektrisanja u slojevima u sredini opsega,
- visok kapacitet katjonske izmene skoro nezavisan od pH vrednosti okoline,
- mali kapacitet anjonske izmene koji zavisi od pH vrednosti okoline,
- velika moć razdvajanja slojeva usled vlage, kao i bubrenje u vodi koje pri određenim uslovima može dovesti do delaminacije,
- mogućnost interkalacije različitih supstanci uključujući i organska jedinjenja, makromolekule, polihidroksi-katjone itd.

Sve ovo smektite čini podložnim modifikacijama u cilju dobijanja materijala definisanog faznog i hemijskog sastava, kao i teksturalnih i adsorpcionih svojstava.

## 2.2. Interakcije glinenih minerala i organskih supstanci

Glineni minerali reaguju sa različitim tipovima organskih supstanci, pri čemu su dva najčešća tipa ovakvih interakcija: *interkalacija* i reakcija *kalemljenja*. Penetracija organskih molekula unutar međusloja glinenog minerala se naziva *interkalacija*. Ovaj proces najčešće podrazumeva potpunu ili delimičnu zamenu katjona međusloja koji kompenzuju negativno naelektrisanje – *izmenjivih katjona*, ili pak određenu vrstu interakcije izmenjivog katjona i organske supstance. Molekuli vode unutar prostora međusloja glinenih minerala tipa 2:1 (smektita ili vermikulita) takođe mogu biti zamenjeni velikim brojem polarnih organskih molekula, dok neutralni organski ligandi mogu da formiraju komplekse sa izmenjivim katjonima unutar međusloja. Interkalirani molekul, odnosno *molekul gost* dalje može biti zamenjen drugim molekulima.

Drugi vid interakcije između glinenog minerala i organskih supstanci su takozvane *reakcije kalemljenja*, koje podrazumevaju formiranje kovalentne veze između reaktivnih površinskih grupa i organskih jedinjenja u celini ili delova njihove strukture. Ovakave interakcije predstavljaju značajan korak u procesu hidrofobizacije površine glinene čestice [54].

Najširu primenu u procesu organske modifikacije glinenih minerala našli su pre svega *kvaternerni alkilamonijum katjoni* (KAAK), a ako je alkil niz ovih katjona dugačak, onda oni predstavljaju katjonske surfaktante. Za procese organske modifikacije značajno je pomenuti i katjonske boje, katjonske komplekse i polimerna jedinjenja (uključujući i biopolimere: polipeptide i proteine)[54].

Reakcije glinenih minerala i organskih supstanci najčešće se koriste za identifikaciju kaolina i glinenih minerala tipa 2:1, za modifikaciju površinskog karaktera glinenih čestica i koloidnih svojstava glinenih suspenzija, a sve radi njihove primenljivosti u industrijske svrhe.



### 2.2.1. Reakcije 2:1 tipa minerala

Adsorpcija *organskih molekula* na smektite je posledica različitih hemijskih interakcija: vodoničnih veza, jon–dipol interakcija, koordinativnih veza, kiselo – baznih reakcija, procesa prenosa naelektrisanja i Van der Valsovih privlačnih sila [54,60-65]. Polarni molekuli karboksilnih kiselina, alkohola, amina, amida, aldehida, ketona i nitrila formiraju interkalacione komplekse unutar smektitih struktura [66]. Interkalacija molekula gosta može da se vrši iz gasovite, tečne ili čvrste faze. Ukoliko se radi o interkalaciji iz rastvora, molekuli rastvarača su najčešće koadsorbovani u prostoru međusloja.

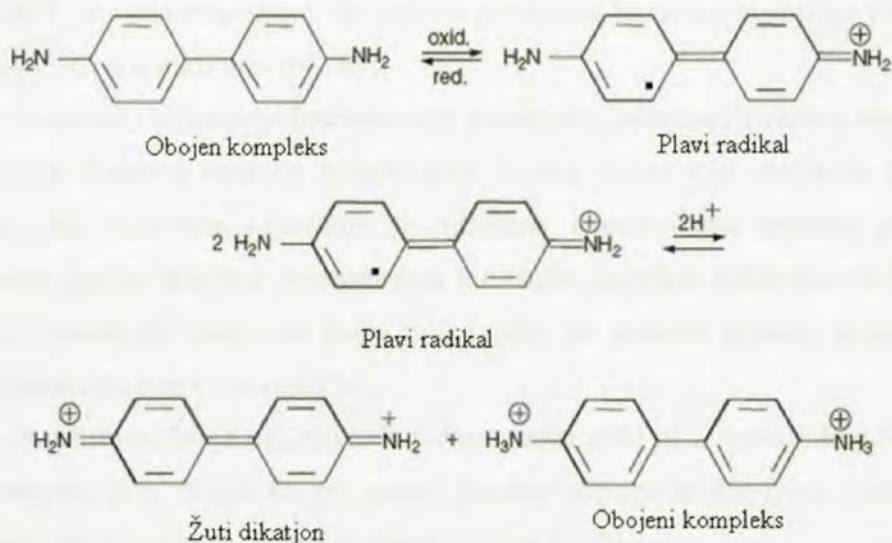
Molekuli gosta mogu biti interkalirani u suv glineni mineral ili mogu zameniti molekule vode hidratizanih smektita i vermikulita. Zamena međulamelarnih molekula vode zavisi od karaktera izmenjivog katjona [67] i interagujućih funkcionalnih grupa molekula gosta. Molekuli vode koji okružuju alkalne i zemnoalkalne katjone kao što su  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  mogu biti zamenjeni jedino hidrokslinom ili karbonilnom funkcionalnom grupom, ali ne i amino grupom. Međutim, amini mogu zameniti molekule vode koji hidratišu izmenjive katjone kao što su  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  [67].

Mnoge organske molekule zbog njihovih dimenzija nije moguće interkalirati direktno, već se oni uvode u međulamelarin prostor postepenom ekspanzijom međulamelarnog sloja – tzv. *propping–open* procedurom. Na primer, najpre se uvodi etanol koji pravi interkalacioni kompleks sa  $\text{Ca}^{2+}$ –montmorijonitom, a koji se zatim koristi kao polazni materijal za interkalaciju butanola ili heksanola. Interkalacioni kompleks heksanola predstavlja bazu za dalju interkalaciju dužih alkohola – do oktadekanola [68]. Masne kiseline od 18 C atoma su interkalirane u  $\text{Ca}^{2+}$ –montmorijonit tako što je prethodno izvršena interkalacija heksanola ili oktanol. Niže masne kiseline sa manje od 10 C atoma mogu biti direktno interkalirane [69].

Pronađeno je postojanje kompleksa koji nisu stabilni u homogenim rastvorima, ali su stabilni u prostoru međusloja glinenih minerala. Pare benzene reaguju sa  $\text{Cu}^{2+}$ –montmorijonitom i hektoritom zamenjujući deo hidratizane vode. Na taj način nastaje žuti kompleks, pri čemu  $\pi$ –elektroni interaguju sa jonima dvovalentnog bakra. Kompletno uklanjanje međulamelarne vode dovodi do nastanka crvenih kompleksa usled transfera elektrona sa benzene na međulamelarni katjon i do nestanka aromatičnosti. Uočeno je da ovakve komplekse formiraju i druga aromatična jedinjenja kada su kao katjoni međusloja prisutni  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{VO}^{2+}$  [70, 71].



Poznata su i organska jedinjenja kao što su benzidin, tetracijanoetilen, aromatični diamini, a koja podležu transferu elektrona na sam glineni mineral. Transferom elektrona sa aromatičnih diamina na glineni mineral nastaje plavi monovalentni katjon radikal [72] slika 2.6, pri čemu su akceptori elektrona Luisove kiseline unutar glinenog minerala (najčešće  $\text{Fe}^{3+}$  jon ili oktaedarski koordinisan aluminijum na ivicama gline, ali samo u slučaju kada su koordinovane grupe  $\text{OH}_2$  desorbovane kao voda).



Slika 2.6. Shematski prikaz interakcije aromatičnih diamina unutar međulamelnog sloja montmorijonita.

Katjon radikal, koji je nestabilan u homogenim rastvorima, stabilizovan je interakcijom sa  $p$ -elektronima atoma kiseonika iz silikatnog sloja [73]. Kada je pH suspenzije  $\sim 2$ , plavi radikal katjon se disproporcioniše u žuti divalentni katjon i bezbojni benzidinium dikatjon [74,75]. Hendricks i Alexander su predložili upotrebu ove reakcije kao dokazne reakcije za prisustvo montmorijonita [76].

Raspored i orijentacija interkaliranih molekula unutar minerala tipa 2:1 ne zavisi samo od tipa vezivanja (indirektno za jon-dipol interakcije, direktno za sve ostale tipove koordinativnih veza), polarizacije moći katjona, npr. veličina i naelektrisanje, osobina molekula gosta, nego i od asocijativnih tendencija organskih molekula i Van der Valsovih sila koje ovi molekuli uspostavljaju sa silikatnim slojem. Struktura interkaliranog jedinjenja je često izvedena na osnovu veličine i oblika molekula gosta i međuravanskog rastojanja. Orijetacija nekoliko interkaliranih



jedinjenja (piridina i benzonitrila) je izvedena na osnovu anizotropnih infracrvenih spektara [77,78].

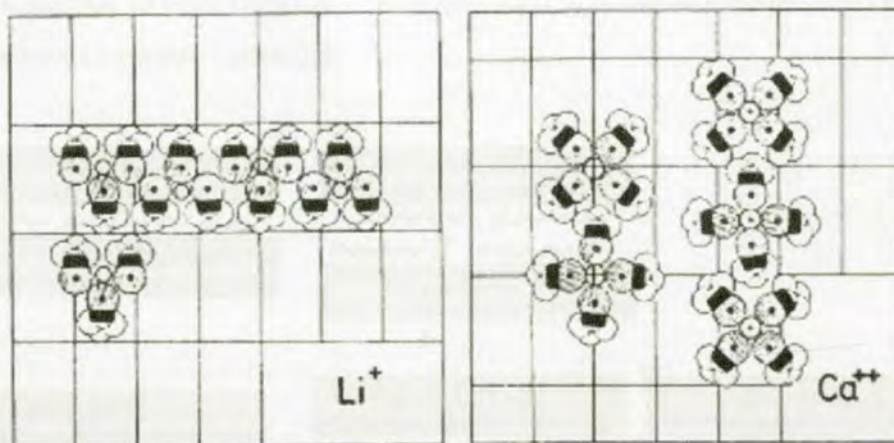
Proučavanje homologih serija adsorbata kao što su alkanol i alkilamini, ukazuje na to da se raspored interkaliranih molekula može odrediti na osnovu promene međuravanskog rastojanja sa promenom dužine alkil lanca adsorbata. Linearno povećanje međuravanskog rastojanja sa dužinom alkil niza uočeno je kod *n*-alkohola i *n*-alkilamina. Ovakav raspored se interpretira formiranjem monosloja, dvosloja i parafinskih slojeva, dok se prosečan ugao koji formira adsorbat u odnosu na silikatni sloj minerala izvodi na osnovu povećanja bazalnog rastojanja po svakoj dodatnoj C–C vezi alkil niza [68, 69].

Raspored i orijentacija interkaliranih alifatičnih jedinjenja u velikoj meri zavisi od Van der Valsove energije između alkil nizova. Orijetacija molekula gosta sa kratkim alkil nizovima uglavnom je određena interakcijama polarne grupe sa silikatnim slojem, dok kod interkaliranih molekula dugačkih alkil nizova Van der Valsove interakcije mogu da budu toliko jake da pomere polarne grupe izvan optimalne pozicije za vezivanje [54].

Povećanjem broja ugljenikovih atoma unutar alkil niza dovodi do prelaska iz jedne orijentacije u drugu, na pr. masne kiseline prelaze iz *flat-lying* formacije u parafinsku strukturu kada je broj C atoma veći od 9 [69].

Intralamelarna adsorpcija metanola na  $\text{Li}^+$  ili  $\text{Ca}^{2+}$ -montmorijonit ilustruje ulogu *jon-dipol* interakcija između molekula alkohola i izmenjivih katjona, pri čemu dolazi do asocijacije alkoholnih molekula [79]. U prisustvu litijumovih jona, raspored molekula metanola u *cik-cak* lancu je sličan strukturi tečnog metanola – slika 2.7., dok jača polarizaciona moć kalcijumovog jona sprečava asocijaciju molekula metanola i vodi ka formiranju jako solvatisanih katjona.





Slika 2.7. Idealizovan raspored molekula metanola u međulamelarnom prostoru:  
 a)  $\text{Li}^+$ -montmorijonita b)  $\text{Ca}^{2+}$ -montmorijonita [79].

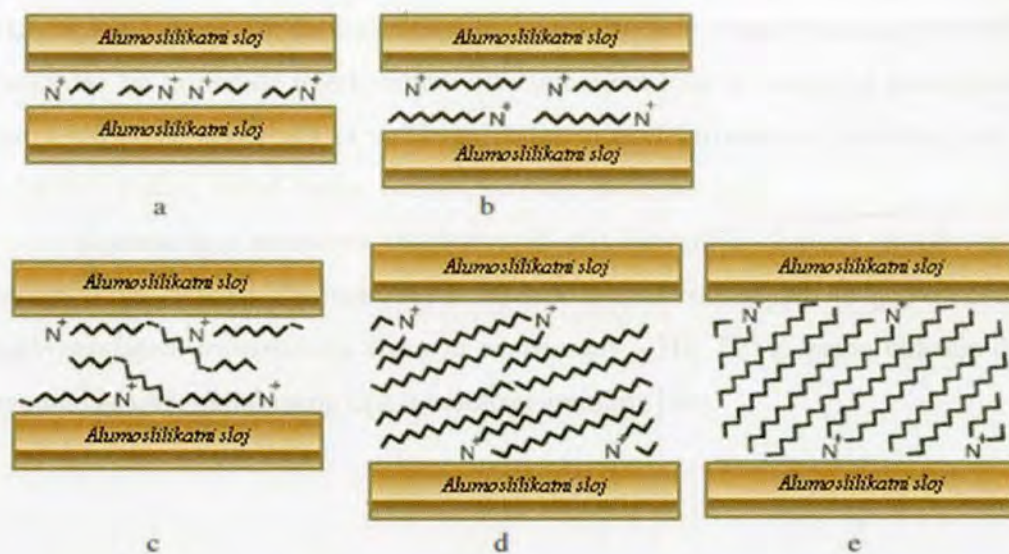
Adsorpcija organskih molekula kompleksnije strukture zavisi od tipa glinenog minerala i njegove strukture (tip i stepen izomorfni zamena – naročito  $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ , raspodele naelektrisanja unutar slojeva, prirode izmenjivog katjona), stepena čistoće, veličine čestica, stepena suspendovanosti minerala. Ukoliko se radi o adsorpciji iz rastvora, veliku ulogu imaju pH vrednost rastvora, temperatura, jonska sila, a ukoliko se radi o adsorpciji iz gasovite faze bitan je pritisak gasa [80].

### 2.2.1.1. Bentoniti modifikovani alkilamonijum jonima

Izmenjivi katjoni međusloja smektita mogu biti zamenjeni organskim ili organometalnim katjonima, pri čemu reakcija interkalacije može da se vrši iz rastvora ili iz čvrstog stanja. Reakcije katjonske izmene se najčešće izvode mešanjem vodene suspenzije glinenog minerala i rastvora orgaño-amonijum soli. Proizvodi reakcije se odvajaju centrifugiranjem ili filtracijom, nakon koje sledi proces ispiranja kako bi se uklonio višak organskog katjona, a zatim se dobijena organogлина suši do konstantne mase na temperaturi na kojoj je dobijeni proizvod stabilan [81–83]. Jonska izmena može da se vrši i u bezvodnoj sredini – mešanjem suvog glinenog minerala i organoamonijum-soli u avanu [84]. Da bi se obezbedila kvantitativna zamena izmenjivog katjona smektita, potrebno je da količina KAAK katjona kojim se vrši modifikacija prevazilazi CEC vrednost u značajnom višku [54]. Strukture koje se mogu dobiti pri interkalaciji zavise od količine nekompenzovanog naelektrisanja



alumosilikatnog slojeva smektita i od dužine alkil niza interkaliranih alkil amonijum katjona zavisi katjona – slika 2.8.



Slika 2.8. Shematski prikaz uticaja količine alkilamonijum jona na njihov raspored u prostoru međusloja smektita (a) monosloj (b) dvosloj (c) pseudo-trimolekulski sloj (d,e) raspored parafinskog tipa dialkilamonijum jona sa različitim uglovima između alkil nizova [54].

KAAC kratkog niza su raspoređeni u vidu monosloja. KAAC dužih nizova nalaze se u dvostrukim slojevima, ali zauzimaju takvu orijentaciju pri kojoj su slojevi smektita paralelni alkil nizovima interkaliranih katjona. Međuravansko rastojanje za monosloj je  $\sim 1,4$  nm, dok je za dvosloj  $\sim 1,8$  nm. Monosloj može da se preorijentiše u dvostruki sloj kada površina koju zauzima KAAC (koji je horizontalno orijentisan) bila veća od dostupne. Struktura pseudo-trimolekulskog sloja je primećena kod visoko naelektrisanih smektita i/ili kod KAAC dugačkog alkil niza. Ovakav pseudo-trimolekularni raspored zahteva međuravansko rastojanje  $\sim 2$  nm. Termin *pseudo* se koristi jer pozitivno naelektrisane grupe alkilamonijum katjona su u interakciji sa silikatnim slojem, dok je alkil niz u uvijenoj formaciji, pridružen nizovima drugih katjona – slika 2.8c. Raspored parafinskog tipa je predstavljen na slici 2.8.d, a pretpostavlja međuravansko rastojanje  $> 2,2$  nm. Do ovakve orijentacije dolazi u dva slučaja: (a) kada je količina KAAC dugačkog niza višestruko veća u odnosu na katjonski kapacitet izmene; (b) kada se u prostoru međusloja smektita interkaliraju alkilamonijum katjoni sa dva dugačka alkil niza (dialkilamonijum katjoni).

Postojanje parafinskog tipa rasporeda je takođe uočeno u vermikulitima sa visokim stepenom nekompenzovanog naelektrisanja  $\geq 0.8 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$ , dok oni sa niskim nekompenzovanim naelektrisanjem  $\leq 0.6 \text{ eq}/(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}$  interkaliraju alkilamonijum jone u vidu monosloja, dvosloja i pseudo-trimolekularnog rasporeda. Parafinski tip rasporeda interkaliranih alkilamonijum jona je uočen još kod nekoliko tipova slojevitih materijala sa visokom gustinom naelektrisanja u slojevima, kao što su M(IV)-fosfati, niobil-fosfat, titanati, biobati, molibdati [85].

Orjentacija i mobilnost interkaliranih alkilamonijum katjona proučavana je infracrvenom spektroskopijom [86] i  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopijom [87]. Pored toga, *High-resolution transmission electron microscopy* – HR TEM, jasno ukazuje da je raspored KAAK parafinskog tipa u montmorijonitima [88].



### ***2.3. Primena bentonita u procesu zaštite životne sredine***

Potreba da se razviju tehnologije koje koriste glinene minerale, a koje su primenjive u procesu zaštite od zagađenja je razvijena tek u poslednje vreme. Ovo je rezultat porasta svesti o efektima zagađenja na ljudsko zdravlje i dugovečnost, kao i na krhkost zemljinog ekosistema. Zbog toga ne iznenađuje činjenica da gline nisu korišćene u ovu svrhu u bilo kojem značajnijem obimu sve do nedavno. Možemo pomenuti da su korišćene u svega nekoliko situacija kontrole zagađenja: prilikom odlaganja radioaktivnog otpada i za prečišćavanje voda [89].

Korišćenje glinenih minerala u procesu zaštite od zagađenja proizilazi iz istih karakteristika zbog kojih se gline koriste kako u industrijske, tako i u sve ostale svrhe već mnogo vekova [90]. U tabeli 2.3. data je primena glinenih minerala u procesu zaštite životne sredine i opisana su svojstva glina koja ih čine odgovarajućim za datu primenu. Takođe, u kratkim crtama je naznačen predtretman odnosno modifikacija koju je potrebno izvršiti da bi se postigla visoka efikasnost primenjenog postupka za svaki pojedinačni slučaj. U tabeli 2.3. navedene su značajne karakteristike glina kao što su njihovo naelektrisanje, sposobnost adsorpcije, visoko–razvijena površina, kapacitet bubrenja, itd. Gline su primamljive u poređenju sa drugim materijalima jer su široko rasprostranjene, uglavnom se do njih lako dolazi (u smislu iskopavanja) i relativno su jeftine. Gline su takođe prirodno zastupljeni materijali, netoksični i imaju značajan kapacitet adsorpcije.

Tabela 2.3. Primena bentonita u procesu zaštite životne sredine [67]

Zagađivači	Status primene: Aktivna/potencijalna	Potrebna modifikacija gline	Značajna svojstva gline za datu primenu
Katjoni metala i toksičnih metala	U primeni ali pasivno. Kao komponenta zemljišta i obloga deponija.	Nije potrebna modifikacija	Naelektrisanje, specifična površina, reaktivne površinske grupe; Hidrofilnost površine
Organski i biološki katjoni	Potencijalna primena za tretman vode, otpadnih voda, kontrolu pesticida	Bez modifikacije ili organska modifikacija	Naelektrisanje, specifična površina – naročito međusloja
Nejonski organski molekuli	Aktivna primena, za tretman vode i otpadnih voda. Potencijalna primena za kontrolu zagađenja pesticidima; obloga deponija	Katjonska saturacija – organska ili neorganska modifikacija	Naelektrisanje
Anjoni	U primeni, za tretman voda i otpadnih voda; potencijalna, za kontrolu pesticida	Odgovarajuća organska modifikacija	Naelektrisanje
Mutnoća	U primeni, za tretman pijaće vode, otpadnih i kanizacionih voda	Nije potrebna priprema	Koloidnost, veličina čestica i naelektrisanje, specifična površina
Izluživanje	U primeni, kao obloge u gradskim, industrijskim i radioaktivnim deponijama	Katjonska saturacija	Bubrenje, naelektrisanje, specifična površina, reaktivne površinske grupe

Usled nekompenzovanog naelektrisanja, gline su po prirodi hidrofilne, pa ipak, njihova visoka specifična površina i porozna struktura, omogućavaju adsorpciju i organskih supstanci. Međutim, u svom prirodnom okruženju – u prisustvu vode, gline u maloj meri adsorbuju organska jedinjenja. Veliki broj skorašnjih istraživanja je usmeren u pravcu modifikacije glina kako bi se dobili materijali hidrofobne površine, primenjivi u procesima prečišćavanja, ali i u oblasti medicine i farmacije.

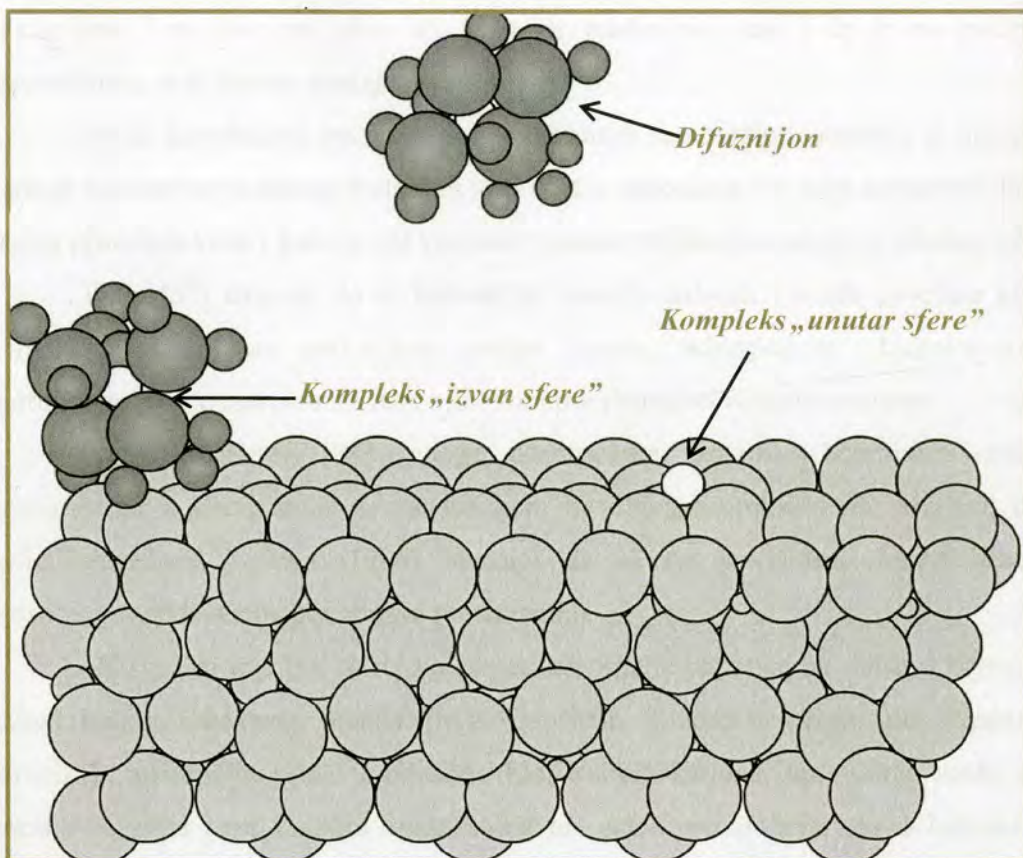


### **2.3.1. Bentoniti kao adsorbensi katjona metala**

Kao katjonski izmenjivači, glineni minerali su efikasni adsorbenti teških i toksičnih metala u procesu zaštite životne sredine. Kada adsorpcija podrazumeva mehanizam izmene katjona unutar međulamelarnog sloja, efikasnost je uslovljena postizanjem ravnoteže izmene između jona iz rastvora i onih u međulamelarnom sloju. Usled toga, najveći stepen uklanjanja jona toksičnih metala iz rastvora se postiže kada mehanizam adsorpcije ne obuhvata samo katjonsku izmenu.

#### ***2.3.1.1. Mehanizmi adsorpcije katjona metala na glinenim mineralima***

Kada se radi o uklanjanju tragova katjona teških metala pomoću glinenih minerala, zaključeno je da ovi minerali imaju jak afinitet prema teškim metalima, jači nego prema jonima alkalnih i zemnoalkalnih metala [54]. Adsorpcija teških metala je kompleksan proces koji se ogleda u njihovoj jakoj tendenciji vezivanja za glineni mineral [91]. Šire gledano, adsorpcija nije samo jednostavna funkcija CEC vrednosti glinenih minerala, jer process adsorpcije uključuje mnoštvo drugih procesa, kao što je površinska kompleksacija, jednostavna jonska izmena i površinska precipitacija [91, 92]. Površinska kompleksacija može biti direktna – tz. unutar sferna, ili indirektna – izvan sferna [93]. Na slici 2.9. predstavljen je pomenuti mehanizam površinske kompleksacije na dodirnoj površni mineral/rastvor jona teških metala.



Slika 2.9. Površinska kompleksacija: unutar–sferni i izvan–sferni mehanizam kompleksacije metalnog jona [93].

Površinska kompleksacija, koja čini specifičnu adsorpciju, zastupljena je na ivici čestice glinenog minerala. Uključuje formiranje direktnih veza između metalnog katjona i površinskih OH grupa ili atoma O, koji međusobno formiraju vezu koja je po jačini između jonske i kovalentne [91,92]. Adsorpcija jona teških metala može se dešavati na različitim mestima alumosilikatne strukture [94], a adsorpciona mesta mogu se razlikovati za svaki pojedinačni teški metal. Na osnovu adsorpciono–desorpcionog modela bakra i kadmijuma na montmorijonitu, Undabetya i saradnici [95,96] su pronašli da ovi metalni joni mogu biti adsorbovani i unutar izmenjivog međusloja, ali i na centrima koji se nalaze na ivicama lamela. Favorizovana mesta za adsorpciju za svaki metalni jon zavise od faktora kao što su jonska jačina, pH, prisustvo anjona u rastvoru.. Kadmijum se uglavnom adsorbuje kao nekompleksiran katjon unutar međulamelnog sloja pri širokom opsegu koncentracija [95]. Sa druge strane, na adsorpciju bakra velik uticaj ima pH vrednost rastvora i prisustvo hloridnih jona jer vrlo lako dolazi do formiranja  $\text{CuCl}^+$  jona [96]. Za razliku od  $\text{Cd}^{2+}$ , desorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  pokazuje histerezis. Ovakvo ponašanje indikuje da je adsorpcija



zastupljena i na ivicama gline ali i unutar međusloja, kao i da je na početku ireverzibilna, dok kasnije postaje reverzibilna.

Metal–hidroksidni jon može da se precipitira na površinu minerala, a naročito kada je koncentracija teškog metalnog jona viša u odnosu na onu koja je zastupljena u većini prirodnih voda i kada je pH vrednost rastvora bliska neutralnoj ili alkalnoj [91].

Tiller [97] ukazuje da se interakcija jona iz rastvora i čvrste površine gline najbolje može opisati reakcijama jonske izmene, adsorpcijom hidroksi–jona, hidrolizom jona u rastvoru a zatim njihovom površinskom kompleksacijom.

Prema McBride [98] mnoge adsorpcione izoterme kombinuju efekte hemisorpcije i precipitacije sa nukleacijom metalnog hidroksida na površini, dok Scheidegger and Sparks (1996) ukazuju da se na površinsku kompleksaciju (adsorpcije) nadovezuje površinska precipitacija.

pH sredine ima jak uticaj na stepen adsorpcije jer utiče na oblik u kojem se nalazi katjon toksičnog metala [91]. Uopšteno govoreći, visoke pH vrednosti favorizuju adsorpciju preko produkcije hidroksilnih katjona, npr. olovo može biti vezano za glinu i pri visokim vrednostima pH usled precipitacije olovo–hidroksida [99], dok u slučaju žive, porast vrednosti pH sredine prouzrokuje opadanje adsorpcije [100]. Visoke vrednosti pH mogu takođe rezultovati većom specifičnošću glinenih minerala prema jonima teških metala u odnosu na zemnoalkalne jone, najverovatnije usled mnogo veće tendencije teških metala da hidrolizuju [98].

U poslednjih nekoliko godina, studije dobijene korišćenjem sinhrotrona, obezbedile su razumevanje i rasvetljavanje procesa površinske kompleksacije i reakcija precipitacija, mehanizama u kojima površinska precipitacija dovodi do formiranja više faza, uključujući okside, dvoslojne hidrokside i nove filosilikate [54].

### ***2.3.1.1. Relativni afinitet glinenih minerala prema teškim metalima***

Afinitet glinenih minerala prema adsorpciji jona teških metala mehanizmom katjonske izmene se smanjuje sledećim redosledom  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$  [101]. Pregledom literature Tiller [97] je zaključio da relativne energije vezivanja uobičajenih minerala i nekoliko uobičajenih teških metala slede redosled:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Mn}^{2+}$ , sa aproksimacijom da je hidroliza konstantna za sve ispitane jone. Ovo ukazuje da značajnu ulogu igra adsorpcija hidroksi–katjona. Međutim, Tiller je takođe uočio da pomenuti redosled nije nepromenljiv, odnosno da



$\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  mogu promeniti mesta u pomenutom redosledu afiniteta ka adsorpciji. Jakson je pregledom literature koja se odnosi na relativne afinitete različitih glinenih minerala prema dvovalentnim katjonima, uočio sledeći redosled [91]:

montmorijonit:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$

ilit:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

kaolinit:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

Na osnovu ovakve sekvence afiniteta prikazanih glinenih minerala prema izabranim dvovalentnim metalnim katojonima, uočava se da afinitet glinenog minerala prema određenom katjonu ne mora obavezno da sledi CEC vrednost gline. Takođe je uočeno da relativni afiniteti zavise i od koncentracije metalnih katjona u rastvoru iz kojeg se vrši adsorpcija. Na primer, ilit je efikasniji od montmorijonita u adsorpciji visokih koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  jona, ali je manje efikasan pri niskim koncentracijama  $\text{Cu}^{2+}$  [92].

Za sam montmorijonit, selektivnost prema jonima teških metala varira sa saturacijom katjona. Selektivnost montmorijonita prema katjonima pre svega zavisi od ograničenja međulamelarnog sloja prema ekspanziji [101], koja je minimalna kod natrijumskih montmorijonita. Metwally i saradnici [102] su pronašli da je paligorskit efikasniji od montmorijonita, a naročito kaolinita, kada se radi o uklanjanju  $\text{Zn}^{2+}$  jona pod ispitanim eksperimentalnim uslovima (pH 4,5–7).

Glineni minerali su visoko efikasan material i kada se radi o uklanjanju radioaktivnih metala iz radioaktivnog otpada. Komarneni je sa saradnicima [103] ispitao adsorpciju  $^{90}\text{Sr}$  i jona radijuma na Na-liskunu, sintetisanom od kaolinita. Neke prirodne gline takođe pokazuju visokou selektivnost ka radioaktivnim elementima, na pr. paligorskit prema radioaktivnom  $\text{Cs}^+$  [104].

### 2.3.2. Bentoniti kao adsorbensi organskih supstanci

Sposobnost glina da adsorbuju organske supstance povećava se u velikoj meri kada se glineni minerali modifikuju organskim katjonima, postižući na taj način hidrofobnost i organofilnost. U tom smislu, najviše se koriste KAAK, koji mogu lako zameniti neorganske katjone izmenjivog sloja glinenog minerala [54]. Zamena neorganskih katjona međusloja smektita katjonskim surfaktantima menja hidrofилnu silikatnu površinu gline u hidrofobnu. Hidrofilno/hidrofobni balans zavisi od dužine i gustine pakovanja alkil lanaca [54]. Stepem postignute hidrofobnosti organogлина je



ključan za efikasnost uklanjanja organskih supstanci, a zavisi od količine i prirode KAAK upotrebljenog za modifikaciju.

Adsorpcija iz vodenih rastvora se najčešće određuje dodavanjem vodenog rastvora organskog jedinjenja u suspendovani organo–glineni mineral, mešanjem 12–24h, centrifugiranjem i određivanjem količine organskog jedinjenja zaostalog u rastvoru, najčešće metodom Uv–vis spektroskopije i/ili gasne hromatografije[54].

Postoje brojne naučne publikacije koje proučavaju adsorptivne osobine organoglina. Cowan and White [105] su izveli sistematsku studiju o uklanjanju fenola iz vode primenom montmorijonita modifikovanim različitim KAAK, pri čemu su se kao najefikasniji adsorbenti pokazali montmorijoniti sa alkilamonijum katjonima čiji niz sadrži od 2 do 18 C atoma. Ova studija je ukazala da najveći adsorpcini kapacitet prema fenolu imao organo–montmorijonit sa dužinom alkil niza od 12 C atoma (dodecilamonijum–bentonit). Street and White [106] pokazali su da je moguće uklanjanje širokog opsega organskih supstanci pomoću dodecilamonijum–montmorijonita, pri čemu količina adsorbovane organske supstance varira i zavisi od prirode organske supstance.

Sve dok alkilamonijum joni leže ravno između silkatnih slojeva, mali molekuli, kao što su niži alkoholi, formaldehid, dimetil–sulfoksid i voda, adsorbuju se unutar pora između alkilamonijum jona, pri čemu ne dolazi ili dolazi u vrlo maloj meri do povećanja međuravanskog rastojanja (najviše 0.01 nm). Duži alkilamonijum joni  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  gde je  $n$  – broj ugljenikovih atoma, pri čemu je  $n > 8$  [54] se pomeraju od ležećeg položaja do vertikalne orijentacije pa se zapremina raspoloživa za adsorpciju znatno povećava.

Uklanjanje organskih supstanci koje potiču iz fosilnih goriva, pre svega alkil–benzena: toluen, etilbenzen i ksilen takođe privlači veliku pažnju. Mortland i saradnici [107] su pokazali da smektiti modifikovani sa KAAK dugog niza imaju visok afinitet ka adsorpciji fenola, trihlorfenola i pentahlorfenola iz vodenih rastvora, dok oni sa kraćim alkil nizovima nisu efikasni adsorbenti. Smektiti modifikovani sa KAAK kratkog niza pokazuju značajnu selektivnost prema molekulima adsorbata. Lee i saradnici [108] ukazuju da kada se radi o adsorpciji organskih supstanci na smektitu koji je modifikovan KAAK kratkog alkil niza – tetrametilamonijum (TMA) jonom, onda količina adsorbovane supstance zavisi od njene prirode – pre svega od oblika molekula adsorbata i njegove veličine. Veliki molekuli, kao što su molekuli pesticida lindana ne mogu biti adsorbovani na TMA–smektitima [108].



### 2.3.2.1. Uticaj dužine ugljovodoničnog lanca kvaternarnog amonijum jona na adsorpciju organskih supstanci

Količina KAAK vezanih za glineni mineral zavisi od količine nekompenzovanog negativnog naelektrisanja gline – sa porastom količine naelektrisanja raste i količina amonijum katjona koju je glina sposobna da veže. Kao što je već do sada pomenuto, pri adsorpciji organskih supstanci, bilo da se radi o adsorpciji iz vodenih rastvora ili gasovite faze, veliku ulogu ima dužina alkil niza, odnosno broj C atoma koje sadrži amonijum katjon koji je upotrebljen za modifikaciju [109]. Pored toga, adsorpcija organskih supstanci na glinenim mineralima modifikovanim kratkolančanim KAAK pokazuju krivolinijske izoterme, koje ukazuju na prisustvo visokoenergetskih i niskoenergetskih mesta za adsorpciju [108], dok bentoniti modifikovani dugolančanim KAAK daju linearne izoterme koje ukazuju na to da su sva adsorpciona mesta jednake energije [110].

Objašnjenje različitih adsorpcionih osobina leži u mehanizmu formiranja strukture kratolančanih i dugolančanih KAAK u glinenom mineralu. Kratkolančani kvaternarni amonijum katjoni formiraju “pilare” u intralamelarnom sloju gline pri čemu nastaju pore – dostupna mesta za adsorpciju organskih supstanci – slika 2.10., dok dugolančani KAAK formiraju „organsku fazu” na kojoj dolazi do adsorpcije organskih supstanci, kao što je prikazano na slici 2.8 .



Slika 2.10. Shematski dijagram formiranja “pilara” od TMA jona u prostoru međusloja smektita.

Postoji detaljna studija o uklanjanju osam aromatičnih organskih supstanci pomoću sedam različitih glinenih minerala (smektiti, vermikuliti, iliti, kaoliniti) modifikovanih heksadeciltrimetilamonijum katjonima [109]. U ovoj studiji autori su utvrdili da normalizovani adsorpcioni koeficijenti ispitanih organskih supstanci  $K_{OM}$ , izraženi kao logaritmi za svaki adsorbent/adsorbat par su proporcionalni particionim koeficijentima za sistem oktanol–voda za odgovarajuću organsku supstancu, što potvrđuje da je raspodela organske supstance između organofilnog sloja i gline dominantan mehanizam uklanjanja u ispitanim sistemima. Verodostojnost studije je



potvrđena istraživanjem druge grupe autora [111] koji ukazuju na to da se radi o mehanizmu *adsorpcije* ukoliko alifatični lanac KAAK ima manje od 8 C atoma, a da je mehanizam *raspodele* organske supstance unutar mikroskopske „organske faze” (formirane unutar međusloja gline) dominantan ukoliko KAAK ima više od 14 C atoma.

### **2.3.2.1. Uticaj količine organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju na adsorpciju organskih supstanci**

Količina organske supstance adsorbovana na glinenom mineralu koji je modifikovan dugolančanim KAAK raste sa povećanjem debljine sloja „organske faze” formirane u izmenjivom međusloju. Ovo može biti postignuto povećanjem količine KAAK upotrebljenog za modifikaciju [110], korišćenjem visoko-naelektrisanih glinenih minerala [109] ili povećanjem dužine alifatičnog niza KAAK [106].

Kod smektita i verimikulita način „pakovanja” i orijentacija velikih kvaternernih amonijum katjona u prostoru međusloja su promenjivi i zavise od naelektrisanja sloja minerala, jer količina interkaliranih katjona mora da zadovolji katjonski kapacitet izmene minerala [112].

Promena načina pakovanja i orijentacije KAAK dovodi i do promene međuravanskog rastojanja organo–gline. Uopšteno govoreći, interkalirani organski katjoni imaju tendenciju da ostvare maksimalni kontakt sa silikatnom površinom, tako da međuravansko rastojanje raste sa povećanjem količine kvaternarnih amonijum katjona koji su smešteni u međuravanski prostor [54]. Kod nisko-naelektrisanih smektita kvaternerni amonijum katjoni, kao što je HDTMA, mogu da se interkaliraju u vidu monosloja (međuravansko rastojanje  $\sim 1,37$ ), dok bi povećanje naelektrisanja sloja dovelo do preorijentacije katjona i do formiranja: najpre dvosloja ( $d_{001}=1,77$  nm), a zatim i do pseudotrimolekulskog sloja ( $d_{001}=2,17$  nm) [109,112]. Daljim povećanjem naelektrisanja sloja glinenog minerala, došlo bi do formiranja parafinskog sloja koji bi sadržao tesno pakovane KAAK međusobno paralelnih nizova, dok bi svaki zaklapao oštar ugao sa silikatnim slojem gline. Ovakve strukture „organske faze” prikazane su na slici 2.8.



### 2.3.3. Bentoniti kao adsorbensi neorganskih i organskih zagađivača

Kao što je već istaknuto, bentoniti modifikovani KAAK imaju organofilni karakter, a stepen organofilnosti zavisi od količine katjona upotrebljenog za modifikaciju i od njegove prirode (dužine alifatičnog niza). Ovako dobijeni adsorbenti, imaju visok adsorpcioni kapacitet prema organskim jedinjenjima, o čemu govori i veliki broj naučnih publikacija [110, 111]. Sa druge strane, adsorpcija metala na organobentonitima je veoma malo ispitivana. V.A. Oyanedel–Craver i J.A. Smith [113] su proučavali adsorpciju četiri teška metala: Pb, Cd, Zn i Hg na Ca–bentonitu i bentonitima modifikovanim heksadeciltrimetilamonijum i benziltrimetilamonijum jonima. Količina katjona upotrebljenih za modifikaciju u ovim eksperimentima iznosi 25, 50 i 100% u odnosu na CEC. Ova grupa autora je došla do zaključka da modifikovani bentoniti mogu efikasno da adsorbuju jone teških metala, iako adsorpcioni kapacitet za Pb, Cd i Zn opada sa porastom količine katjona, dok adsorpcioni kapacitet Hg raste. Ovakvi rezultati ukazuju na različit mehanizam adsorpcije Hg u odnosu na druge ispitivane metalne jone. L. Su–Hsia i J. Ruey–Shin [114] su ispitivali adsorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora na prirodnom i bentonitu modifikovanom anjonskim surfaktantom – natrijum–dodecilsulfatom. Utvrđeno je da modifikovani bentonit ima veći afinitet ka ispitanim jonima u odnosu na prirodni.

V.A. Oyanedel–Craver i saradnici [4] izveli su niz adsorpcionih studija koje obuhvataju simultanu adsorpciju benzena i jednog od četiri ispitana metala (Pb, Cd, Zn i Hg) na bentonitu modifikovanom heksadeciltrimetilamonijum i benziltrimetilamonijum jonima. J.J. Lee i saradnici [115] su utvrdili da u procesu simultane adsorpcije olova i hlorbenzena na HDTMA–bentonitima različitog stepena organofilnosti, količina adsorbovanog hlorbenzena raste, a količina adsorbovanog olova opada sa povećanjem organofilnosti.

Na osnovu izloženog pregleda literature uočava se izuzetno ograničen broj radova koji se bave ispitivanjem adsorpcije metala na organo–modifikovanim bentonitima i proučavanjem simultanih adsorpcija organskih zagađivača i jona teških metala. Kako bi za adsorpcione procese prečišćavanja kompleksnih industrijskih efluenata od izuzetnog značaja bio pronalazak multifunkcionalnog adsorbensa, u ovoj doktorskoj disertaciji posebna pažnja je posvećena simultanoj adsorpciji odabranih



boja u smeši sa olovom u funkciji od *količine* i *dužine* alifatičnog niza kvaternogalkilamonijum katjona kojim je izvedena modifikacija polaznog bentonita.

- Iz polaznog uzorka bentonitne gline nastupivšom modifikacijom dobiti funkcionalna glina Na-B.
- Izvesti modifikaciju polaznog Na-B tako da se dobiju dve serije organskobentonita (OB). Za prvu seriju biće upotrebljena metilna solćina istog KAAK - heksadeciltrimetilamonijum bromida, dok će za drugu biti upotrebljena ista količina metilna KAA katjona koji se razlikuju u dužini alkil niza (heksadeciltrimetilamonijum, dodeciltrimetilamonijum i tetradecilamonijum katjon). Na taj način bi bio sagledan uticaj količine i dužine alkil niza KAAK upotrebljenog za modifikaciju na teksturalna i adsorpcijska svojstva OB.
- Izvesti detaljna karakterizacija dobijenih OB obe serije.
- Izvesti studije adsorpcije na obe serije OB:
  - iz jednokomponentnih rastvora jona  $Pb^{2+}$  i boja - AO 10, AY 99 i RB 5, i iz dvokomponentnih rastvora istih dve pojedinačne boje i jona  $Pb^{2+}$ , kako bi se utvrdio međusobni uticaj adsorbata na adsorpciju. Svihi adsorpcijski sistemi biće predloženi i opisani kinetičkim modelom;
  - iz trokomponentnog rastvora boja AO10, AY 99 i RB 5 i jona  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  na adsorpciju na kojem se utvrdi da je adsorpcija najefikasnija, kao i na uzima adsorbensijum za koje se pretpostavi da mogu da predstavljaju multifunkcionalne adsorbente.
  - iz dvokomponentnog rastvora koji bi obuhvatao sve ispitane boje i jone metala i koji bi predstavljao real model otpadne vode tekstilne industrije na jednom rastvorom adsorbentu.
- Izvesti desorpciona studija kojim bi se utvrdio stepen regenerativnosti adsorbenta, kao i uslovi koji bi bili optimalni za desorpciju.
- Izvesti uticajne i efikasnosti neorganičnog adsorbenta na dva komercijalna aktivna uglja (Kemijski i Vulkan).

### 3. CILJ RADA

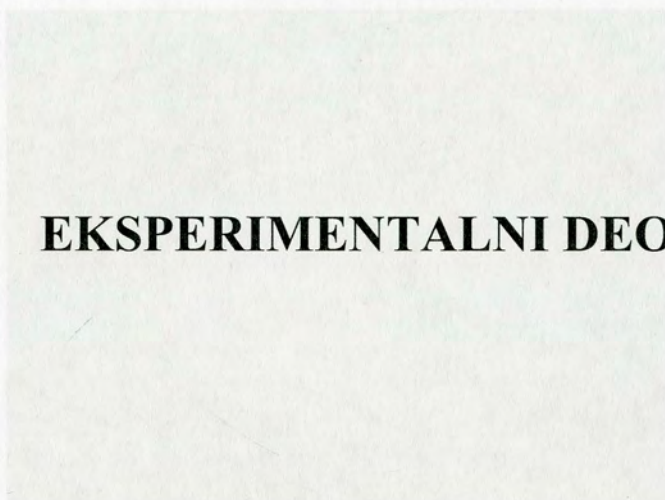
Cilj ispitivanja je bio da se:

- Iz polaznog uzorka bentonitne gline natrijumskom modifikacijom dobije homojonska glina Na-B.
- Izvrši modifikacija polaznog Na-B tako da se dobiju dve serije organobentonita (OB). Za prvu seriju biće upotrebljena različita količina istog KAAK – heksadeciltrimetilamonijum bromida, dok će za drugu biti upotrebljena ista količina različitih KAA katjona koji se razlikuju u dužini alkil niza (heksadeciltrimetilamonijum, dodeciltrimetilamonijum i tetrametilamonijum katjon). Na taj način bi bio sagledan uticaj količine i dužine alkil niza KAAK upotrebljenog za modifikaciju na teksturalna i adsorpciona svojstva OB.
- Izvrši detaljna karakterizacija dobijenih OB obe serije.
- Izvedu sledeće adsorpcije na obe serije OB:
  - iz *jednokomponentnih* rastvora: jona  $Pb^{2+}$  i boja – AO 10, AY 99 i RB 5, i iz *dvokomponentnih* rastvora smeše svake pojedinačne boje i jona  $Pb^{2+}$ , kako bi se utvrdio međusobni uticaj adsorbata na adsorpciju. Svaki adsorpcioni sistem biće predložen i opisan kinetičkim modelom;
  - iz *trokomponentnog* rastvora boja AO10, AY 99 i RB 5 i metala  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  na adsorbensu na kojem se utvrdi da je adsorpcija najuspešnija, kao i na onim adsorbensima za koje se pretpostavi da mogu da predstavljaju multifunkcionalne adsorbense.
  - iz *šestokomponentnog* rastvora koji bi obuhvatao sve ispitane boje i jone metala i koji bi predstavljao test model otpadne vode tekstilne industriije na jednom izabranom adsorbensu.
- Izvede desorpciona studija kojom bi se utvrdio stepen regenerativnosti adsorbensa, kao i uslovi koji bi bili optimalni za desorpciju.
- Izvrši poređenje efikasnosti najorganofilnijeg adsorbensa sa dva komercijalna aktivna uglja (Kemika i Vulkan).



## 4. MATERIJAL

Polazni materijal za sintezu OB je bentonitna glina bogata smektitima iz lokalita Istočno polje pri Rudniku mrkog uglja „Bogovina“ u Istočnoj Srbiji. Bentonitna glina je sušena na 60 °C i mlevena u kugličnom mlincu 2h. Prosejavanjem kroz sito sa veličinom otvora 74 µm izdvojena je frakcija gline manja od 74 µm (slika 4.1). Ona predstavlja 47 % od sirovog glinenog materijala [119]. Ova bentonitna glina korišćena je kao polazni materijal za organsku modifikaciju i u daljem tekstu naziva se „prirodni bentonit“.



## EKSPERIMENTALNI DEO

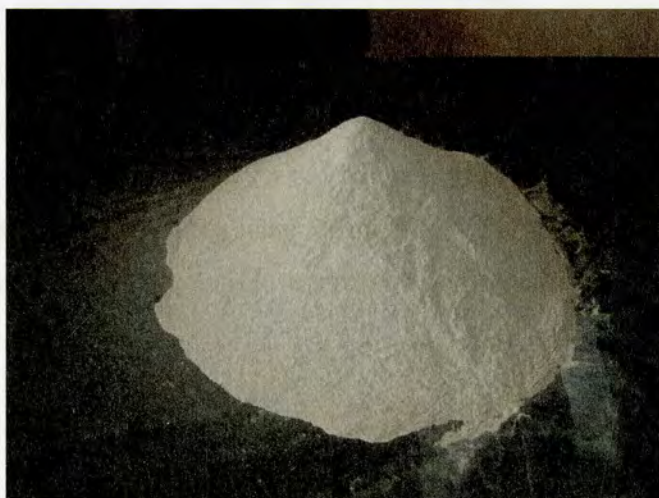
Slika 4.1. Izgled 74µm frakcije bentonitne gline.

Za organsku modifikaciju prirodnog bentonita upotrebljeni su kvaternarni amonijumski kationi (QAAK) (slika 4.2) u obliku bromidnih soli:

- heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA) bromid  $[(CH_3)_3N^+C_{16}H_{33}Br]$ , čistoće 98%, proizvođač Alfa-Aesar;
- dodeciltrimetilamonijum (DDTMA) bromid  $[(CH_3)_3N^+C_{12}H_{25}Br]$ , čistoće 99%, proizvođač Alfa-Aesar;
- triizamostamonijum (TMA) bromid  $[(CH_3)_3N^+Br]$ , čistoće 98%, proizvođač Acros/Cegamic.

## 4. MATERIJAL

Polazni materijal za sintezu OB je bentonitna glina bogata smektitom iz ležišta Istočno polje pri Rudniku mrkog uglja „Bogovina“ u Istočnoj Srbiji. Bentonitna glina je sušena na 60 °C i mlevena u kugličnom mlinu 2h. Prosejavanjem kroz sito sa veličinom otvora 74 μm izdvojena je frakcija gline manja od 74 μm (slika 4.1.). Ona predstavlja 47 % od sirovog glinenog materijala [115]. Ova bentonitna glina korišćena je kao polazni materijal za organo-modifikaciju i u daljem tekstu naziva se „prirodni bentonit“.

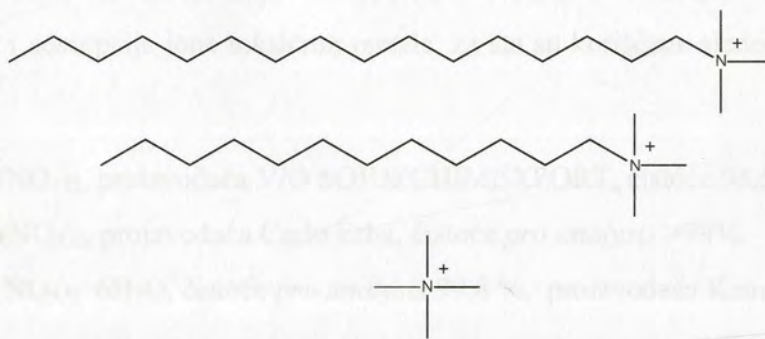


*Slika 4.1. Izgled 74μm frakcije bentonitne gline.*

Za organo-modifikaciju prirodnog bentonita upotrebljeni su kvaternerni alkilamonijum katjoni (KAAK) (slika 4.2.) u obliku bromidnih soli:

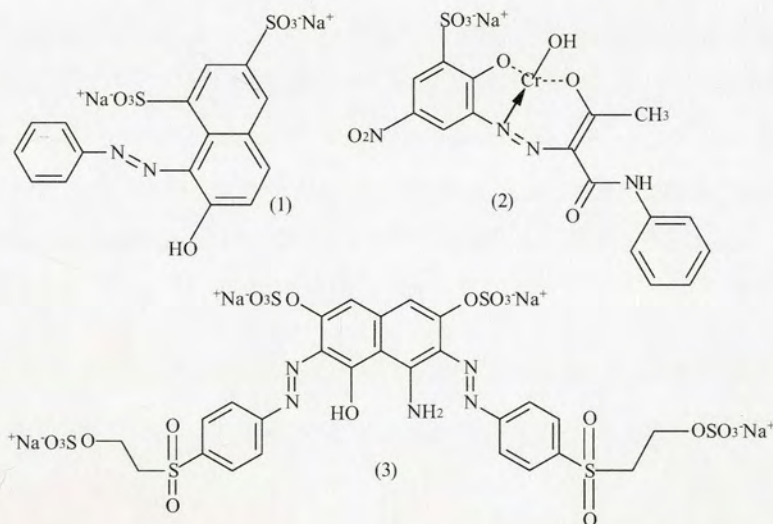
- heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA) bromid  $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}]$ , čistoće 98%, proizvođača Alfa-Aeser;
- dodeciltrimetilamonijum (DDTMA) bromid  $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}]$ , čistoće 99%, proizvođača Alfa-Aeser;
- i tetrametilamonijum (TMA) bromid  $[(\text{CH}_3)_4\text{NBr}]$  čistoće 98%, proizvođača Acros Organic.





Slika 4.2. Struktura HDTMA, DDTMA i TMA katjona upotrebljenih za dobijanje organofilnih bentonita.

Za proveru adsorpcionih svojstava modifikovanih bentonita korišćene su sledeće tekstilne boje: kisela boja - Acid Orange 10 (AO 10), hemijske čistoće >80%; hromna boja - Acid Yellow 99 (AY 99), hemijske čistoće >40%; reaktivna boja-Reaktiv Black 5 (RB 5), hemijske čistoće >55 %. Sve boje su nabavljene od proizvođača Sigma-Aldrich, a njihova struktura je prikazana na slici 4.3.



Slika 4.3. Strukturne formule boja (1) AO10; (2) AY 99; (3) RB 5.

Pored boja, za utvrđivanje adsorpcionih svojstava modifikovanih bentonita ispitana je i adsorpcija jona toksičnih metala, za šta su korišćene sledeće neorganske soli:

- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , proizvođača V/O SOJUZCHIMEXPORT, čistoće 98,5%.
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , proizvođača Carlo Erba, čistoće *pro analysis* >99%.
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , čistoće *pro analysis* 99,8 %, proizvođača Kemika.

Efikasnost modifikovanih bentonita prema adsorpciji boja je upoređena sa efikasnošću komercijalnih adsorbentasa, pri čemu su kao referentni adsorbensi korišćeni aktivni ugljevi dva proizvođača Vulcan XC72 (Cabot Corp.) i Kemika.

### 5.3. Organo-modifikacija bentonita

Za organo-modifikaciju visokog stepena korišćeno je 2,00 g Na-bentonita koji je suspendovan u 100,0 ml destilovane vode, stavljen na magnetnu mešalicu i mešan 24 h na sobnoj temperaturi. U suspenziju su periodički ubacivani odgovarajući izotonični rastvori KAAK, koji su dobijeni rastvaranjem određene količine kationa (kvilazone u slučaju KAAK) u 50,0 ml destilovane vode [178-183]. Nakon ukapavanja rastvora KAAK, suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 24 h, a zatim je procinjana Erno-Bibimater Javak, i na kraju ispitana vodotilno do potpunosti reakcije sa bromidne jone (test sa 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvorom  $\text{AgNO}_3$ ) [118]. Ova su daljnji ispitivanja, slična onima koja su korišćena na temperaturi od 40 °C [124].

Količina KAAK koje su korišćene za svaki pojedinačni uzorak definisane su u odnosa na vrednosti pKa i EC. U ovom slučaju vrednosti su: molarna količina KAAK, koja je naravno kvantifikovana uzorak i može se definisati kao:

$$K_{\text{mol}} = \frac{\text{brzina mol KAAK} \cdot 100 \text{ g glina}}{\text{CEC}} = \frac{\text{mmol KAAK}}{\text{mmol cm}^2 \text{ glina}} \quad (4)$$



## 5. MODIFIKACIJA

### 5.1. Na-izmena bentonita

Na-izmenjen bentonit (Na-B) dobijen je mešanjem uzorka prirodnog bentonita sa  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvorom NaCl u toku 24h [116, 117]. Nakon toga, suspenzija je proceđena kroz Bihnerov levak, a postupak izmene katjona je ponovljen još dva puta. Filtraciona pogača je zatim ispirana destilovanom vodom do negativne reakcije na hloridne jone. Test na hloride je urađen pomoću  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvora  $\text{AgNO}_3$ . Dobijeni uzorak je označen kao Na-B. Pomoću amonijum-acetatne metode [118, 119] određen je katjonski kapacitet izmene (CEC) koji je iznosio  $63,3 \text{ mmol}/100 \text{ g}$  gline.

### 5.2. Organo-modifikacija bentonita

Za organo-modifikaciju svakog uzorka korišćeno je  $5,00 \text{ g}$  Na-bentonita, koji je suspendovan u  $100,0 \text{ cm}^3$  destilovane vode, stavljen na magnetnu mešalicu i mešan 24 h na sobnoj temperaturi. U suspenziju su peristaltičkom pumpom ukapavani odgovarajući rastvori KAAK, koji su dobijeni rastvaranjem određene količine katjona (prikazane u tabeli 5.1.) u  $50,0 \text{ cm}^3$  destilovane vode [120-123]. Nakon ukapavanja rastvora KAAK, suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 24 h, a zatim je proceđena kroz Bihnerov levak i na kraju ispirana vodom do negativne reakcije na bromidne jone (test sa  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvorom  $\text{AgNO}_3$ ) [118]. Ovako dobijeni adsorbensi, sušeni su do konstantne mase na temperaturi od  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  [124].

Količine KAAK koje su korišćene za svaki pojedinačni uzorak definisane su u odnosu na vrednosti za CEC. U te svrhe uvedena je nova oznaka  $K_{izm}$ , koja je nazvana *koeficijent izmene* i može se definisati kao:

$$K_{izm} = \frac{\text{broj mmol KAAK.}/100\text{g gline}}{CEC} = \frac{\text{mmol KAAK.}}{\text{mmol izm. katjona}} \quad (1)$$

Tabela 5.1. Vrsta KAAK, koeficijent izmene i mase KAAK korišćenih u sintezi

Naziv uzorka	Vrsta KAAK	$K_{izm}$	Masa KAAK, g
0,2 HDTMA-bentonit	Heksadeciltrimetil-amonijum bromid	0,2	0,23
0,5 HDTMA-bentonit		0,5	0,57
1,0 HDTMA-bentonit		1,0	1,14
1,5 HDTMA-bentonit		1,5	1,71
2,0 HDTMA-bentonit		2,0	2,27
3,0 HDTMA-bentonit		3,0	3,42
2,0 DDTMA-bentonit	Dodeciltrimetil-amonijum bromid	2,0	1,90
2,0 TMA-bentonit	Tetrametil-amonijum bromid	2,0	0,49

Na ovaj način sintetisane su dve serije OB. Kod prve serije, korišćen je isti amonijum katjon – HDTMA, ali količina katjona upotrebljena za modifikaciju raste od 0,2 do 3,0 CEC vrednosti. Druga serija je dobijena tako što je vrednost  $K_{izm}$  za sve sintetisane adsorbente ista i iznosi 2,0, ali su upotrebljeni KAAK koji se međusobno razlikuju u dužini alifatičnog niza.

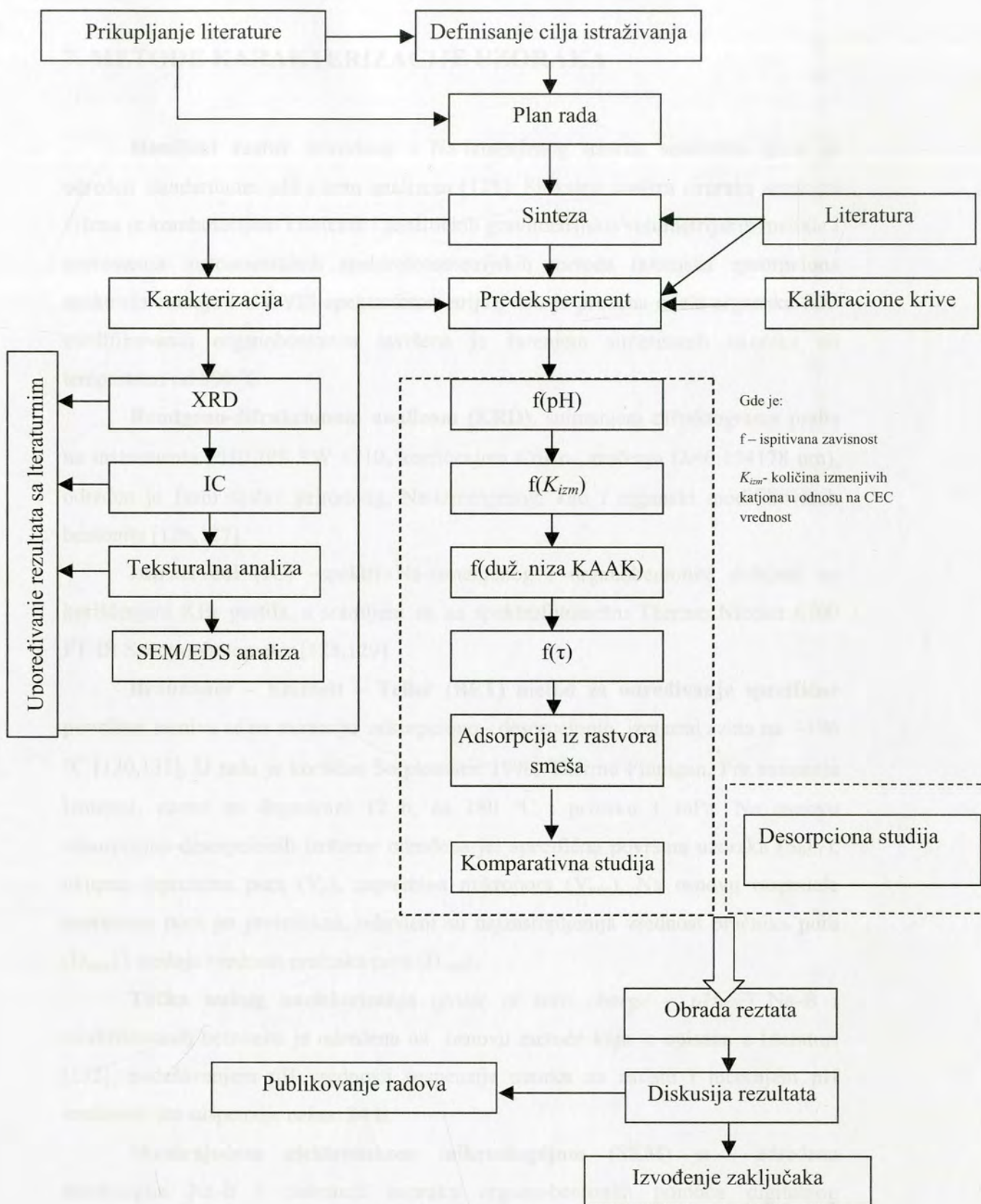


## 6. PLAN RADA

Radi ostvarivanja ciljeva ove doktorske disertacije pridržavali smo se sledećeg plana rada:

1. Prikupljanje i obrada literature
2. Donošenje odluke o vrsti adsorbenasa i vrsti zagađivača koji će biti ispitani, kao i o načinu modifikacije polaznog materijala u cilju dobijanja što efikasnijeg multifunkcionalnog adsorbensa.
3. Modifikacije polaznog bentonita.
4. Karakterizacija dobijenih adsorbenasa.
5. Izvođenje adsorpcionih studija:
  - uticaj pH na adsorpciju
  - uticaj modifikacije na adsorpciju odabranih zagađivača iz jednokomponentnih i dvokomponentnih rastvora smeše organskog i neorganskog zagađivača;
  - izračunavanje kinetičkih parametara za svaki ispitani adsorpcioni sistem;
  - ispitivanje selektivnosti odabranih adsorbenasa prema trokomponentnim smešama neorganskih i organskih zagađivača;
  - poređenje efikasnosti adsorbenasa sa komercijalnim adsorbensima.
6. Izvođenje desorpcione studije.
7. Obrada i tumačenje rezultata.
8. Publikovanje rezultata.
9. Pisanje doktorske disertacije.

Shema plana rada prikazana je na slici 6.1.



Slika 6.1. Plan rada.



## 7. METODE KARAKTERIZACIJE UZORAKA

**Hemijski sastav** prirodnog i Na-izmenjenog uzorka smektitne gline je određen standardnom silikatnom analizom [125]. Silikatna analiza uzoraka smektita vršena je kombinacijom klasičnih i analitičkih gravimetrijsko/volumetrijskih metoda i savremenih instrumentalnih spektrofotometrijskih metoda (atomska apsorpciona spektrofotometrija i UV/VIS spektrofotometrija), dok je procena udela organske faze modifikovanih organobentonita izvršena je žarenjem sintetisanih uzoraka na temperaturi od 800 °C .

**Rendgeno-difrakcionom analizom (XRD)**, snimanjem difraktograma praha na instrumentu PHILIPS PW 1710, korišćenjem  $\text{CuK}\alpha$  zračenja ( $\lambda=0,154178$  nm), određen je fazni sastav prirodnog, Na-izmenjenog, kao i organski modifikovanih bentonita [126,127].

**Infracrveni (IC)** –spektri Na-izmenjenog i organobentonita dobijeni su korišćenjem KBr pastila, a snimljeni su na spektrofotometru Thermo Nicolet 6700 FT-IR Spectrophotometer [128,129].

**Braunauer – Emmett – Teller (BET) metod za određivanje specifične površine** zasniva se na snimanju adsorpciono - desorpcionih izoterma azota na  $-196$  °C [130,131]. U radu je korišćen Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan. Pre snimanja izoterma, uzorci su degazirani 12 h, na  $180$  °C i pritisku  $1$  mPa. Na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma određena je: specifična površina uzoraka ( $S_{\text{BET}}$ ), ukupna zapremina pora ( $V_p$ ), zapremina mikropora ( $V_{\text{mic}}$ ). Na osnovu raspodele zapremine pora po prečnicima, određeni su najzastupljenija vrednost prečnika pora ( $D_{\text{max}}$ ) i srednja vrednost prečnika pora ( $D_{\text{med}}$ ).

**Tačka nultog naelektrisanja** (*point of zero charge –  $pH_{\text{PZC}}$* ) Na-B i modifikovanih bentonita je određena na osnovu metode koja je opisana u literaturi [132], podešavanjem pH vrednosti suspenzije uzorka na zadatu i merenjem pH vrednosti iste suspenzije nakon 24 h.

**Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)** je određena morfologija Na-B i izabranih uzoraka organo-bentonita pomoću digitalnog skenirajućeg elektronskog mikroskopa SEM JSM-6460LV JEOL [133]. Kako su analizirani uzorci neprovodni, pre analize su napareni zlatom na uređaju za vakum naparavanje LE ICA EM SCD005.

**8.1.1. Energo-disperzivna spektroskopija (EDS) X-zraka** je analitička tehnika koja se koristi za elementarnu analizu, odnosno hemijsku karakterizaciju uzorka ili izabranog dela uzorka [133]. Tokom EDS analize, uzorak je izložen elektronskom snopu unutar skenirajućeg elektronskog mikroskopa, a kao detektor korišćen je *Large Area Silicon Drift Detector:X-max*, pri izabranoj analizi površine uzorka od 20 mm<sup>2</sup>.

Zaprincipa rastvara boja je bila 4% = 50 mg dm<sup>-3</sup>. Temperatura na kojoj su izvodena adsorpcije je bila 25°C. Eksperiment je sproveden u termobaterijskom vodnom kapacitu Nuncuort WME 14 opremljen delom za mućkanje. Nakon adsorpcije, adsorbens je odvajen od disperzanta centrifugiranjem na 17000 obr/min u trajanju od 10 minuta.

UV - VIS spektrofotometrijskim postupkom određene su koncentracije tekstilnih boja pre i nakon adsorpcije. Korišćen aparat je Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-VIS, koji je povezan sa računarnom i ima softver kojim je omogućeno neposredno praćenje promene apsorpcije sa talasnom dužinom, akvizicija, čuvanje i obrada rezultata merenja. Brzina skena je podećena na 120 nm min<sup>-1</sup>.

Za praćenje promene koncentracije boja pre i nakon adsorpcije korišćen je njihov karakteristični apsorpcijski pik na talasnoj dužini maksimuma apsorpcije. Za boju AD 10 karakterističan je  $\lambda_{max}=478$  nm; za AY 99 utvrdeno je da pik leži na  $\lambda_{max}=449$  nm, dok je za AB 5  $\lambda_{max}=541$  nm.

Prilikom određivanja koncentracije boja iz rastvora uzme se metalna, prethodno je utvrdeno da prisustvo metala ne utiče na intenzitet i položaj apsorpcijskog pika u UV-Vis spektru boja.

Metodom ICP-OES Indukcijsno spregnuta plazma na spektrometru ICP 6500 Duo ICP, Thermo SCIENTIFIC Spectrometer određivana je koncentracija jona teških metala nakon adsorpcije. Talasna dužina na kojoj je analizirano olovo je  $\lambda_{Pb}=220.4$  nm, dok su talasne dužine za jone kadmijuma i nikla  $\lambda_{Cd}=228.3$  nm i  $\lambda_{Ni}=231.6$  nm.



## 8. ADSORPCIONI EKSPERIMENTI I ANALITIČKE METODE U PRAĆENJU ADSORPCIJE

Adsorpcioni eksperimenti su vršeni pod istim eksperimentalnim uslovima za sve ispitivane adsorbense: Na-B i organo-modifikovane bentonite obe serije. Zapremina rastvora boja je bila  $v=50,0 \text{ cm}^3$ , masa adsorbensa  $m_{\text{adsorb}}=10,0 \text{ mg}$ , a početna koncentracija boja  $C_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$ . Temperatura na kojoj su izvođene adsorpcije je bila  $25^\circ\text{C}$ . Eksperiment je sproveden u termostatiranom vodenom kupatilu Memmert WNE 14 opremljen delom za mućkanje. Nakon adsorpcije, adsorbens je odvajan od supernatanta centrifugiranjem na 17000 obrt/min u trajanju od 10 minuta.

**UV – VIS spektrofotometrijskim postupkom** određene su koncentracije tekstilnih boja pre i nakon adsorpcije. Korišćeni aparat je Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-VIS, koji je povezan sa računarom i ima softver kojim je omogućeno neposredno praćenje promene apsorbance sa talasnom dužinom, akvizicija, čuvanje i obrada rezultata merenja. Brzina skena je podešena na  $120 \text{ nm min}^{-1}$ .

Za praćenje promene koncentracije boja pre i nakon adsorpcije korišćen je njihov karakteristični apsorpcioni pik na talasnoj dužini maksimuma apsorpcije. Za boju AO 10 karakterističan je  $\lambda_{\text{max}}=478 \text{ nm}$ ; za AY 99 utvrđeno je da pik leži na  $\lambda_{\text{max}}=449 \text{ nm}$ , dok je za RB 5  $\lambda_{\text{max}}=549 \text{ nm}$ .

Prilikom određivanja koncentracija boja iz rastvora smeše sa metalima, prethodno je utvrđeno da prisustvo metala ne utiče na intenzitet i položaj apsorpcionog pika u UV-Vis spektru boje.

**Metodom ICP-OES Indukciono spregnute plazme** na spektrometru *iCAP 6500 Duo ICP, Thermo SCIENTIFIC Spectrometer* određivana je koncentracija jona teških metala nakon adsorpcije. Talasna dužina na kojoj je analizirano olovo je  $\lambda_{\text{Pb}}=220,4 \text{ nm}$ , dok su talasne dužine za jone kadmijuma i nikla:  $\lambda_{\text{Cd}}=228,8 \text{ nm}$  i  $\lambda_{\text{Ni}}=231,6 \text{ nm}$ .

## 9. KARAKTERIZACIJA

### 9.1. Rezultati hemijske analize

Hemijski sastav polaznog i salinimski izmenjenog bentonita, određen standardnom silikatnom analizom, prikazan je u tabeli 9.1.

Tabela 9.1. Sadržaj oksida metala u polaznom i Na-B

Uzorak	Sadržaj oksida (mas. %)							Gubitak Zvarenjem (mas.%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
Polazni								
bentonit	57,54	17,13	7,67	2,35	1,81	0,75	1,18	11,60
Na-B	49,67						1,3	10,36

## REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati hemijske analize ukazuju da je polazna glina iz rudnika crnog uglja i bentonita „Bogovina“ amekitna glina kalcijumskog tipa. I polazni i Na-B imaju relativno visok sadržaj trovalentnog gvožđa, koje se verovatno nalazi u oksidacionim položajima smektitu gde je izomorfnio izmenio aluminijum. Višestruko povećane sadržaja natrijuma i uporedno smanjenje sadržaja kalcijuma u Na-B ukazuje na uspešno izvršenu izmenu izmenjivih kationa iz međulamelarnog sloja smektitu natrijumom. Promena kalcijuma i natrijuma u Na-B posledica je prisutva drugih glinećih minerala koji se pored smektitu nalaze u polaznom uzorku.

S obzirom da se hemijski sastav neorganske komponente pri organskoj modifikaciji ne menja [34] visoki koncentracije Na<sup>+</sup> kationa u međulamelarnom sloju, koji se prilikom modifikacije zamenjuje organskim kationima, umesto hemijske analize upotrebljavajući izvršeno je samo ispitivanje udela organske faze u organsko-modifikovanim uzorcima.

Procena udela organske faze vršena je meranjem mase suvih uzorka pre i posle zatiranja do konstantne mase na temperaturi od 800 °C, pri čemu su za svaki uzorak istovremeno radene tri probe čija je srednja vrednost predstavljena kao rezultat meranja. Na taj način greška usled nehomogenosti materijala je svedena na minimum.



## 9. KARAKTERIZACIJA

### 9.1. Rezultati hemijske analize

Hemijski sastav polaznog i natrijumski izmenjenog bentonita, određen standardnom silikatnom analizom, prikazan je u tabeli 9.1.

Tabela 9.1. Sadržaj oksida metala u polaznom i Na-B.

Uzorak	Sadržaj oksida (mas. %)							Gubitak žarenjem (mas.%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
Polazni								
bentonit	57,51	17,13	7,67	2,35	1,81	0,75	1,18	11,60
Na-B	49,67	14,80	7,38	0,36	2,26	14,04	1,13	10,36

Rezultati hemijske analize ukazuju da je polazna glina iz rudnika mrkog uglja i bentonita „Bogovina“ smektitna glina kalcijumskog tipa. I polazni i Na-B imaju relativno visok sadržaj trovalentnog gvožđa, koje se verovatno nalazi u oktaedarskim položajima smektita gde je izomorfno izmenilo aluminijum. Višestruko povećanje sadržaja natrijuma i uporedno smanjenje sadržaja kalcijuma u Na-B ukazuje na uspešno izvršenu izmenu izmenjivih katjona iz međulamelnog sloja smektita natrijumom. Prisustvo kalcijuma i kalijuma u Na-B posledica je prisustva drugih glinenih minerala koji se pored smektita nalaze u polaznom uzorku.

S obzirom da se hemijski sastav neorganske komponente pri organomodifikaciji ne menja [54] (osim koncentracije Na<sup>+</sup> katjona u međulamelnom sloju, koji se prilikom modifikacije zamenjuju organskim katjonima), umesto hemijske analize organobentonita izvršeno je samo ispitivanje udela organske faze u organo-modifikovanim uzorcima.

Procena udela organske faze vršena je merenjem mase suvih uzoraka pre i posle žarenja do konstantne mase na temperaturi od 800 °C, pri čemu su za svaki uzorak istovremeno rađene tri probe čija je srednja vrednost predstavljena kao rezultat merenja. Na taj način, greška usled nehomogenosti materijala je svedena na minimum.

U tabeli 9.2. za svaki OB je prikazan teorijski udeo organske faze, izračunat na osnovu masa KAAK datih u tabeli 5.1., a koji su upotrebljeni za modifikaciju 5 g Na-B, kao i gubitak mase nakon žarenja uzoraka do konstantne mase na 800 °C.

Tabela 9.2. Procena udela organske faze u uzorcima organobentonita.

Uzorak	Teorijski udeo organske faze [mas %]	Gubitak mase na 800 °C [mas %]
Na-B	/	14,10
0,2 HDTMA-B	3,47	16,71
0,5 HDTMA-B	8,25	17,85
1,0 HDTMA-B	15,24	23,22
1,5 HDTMA-B	21,24	28,80
2,0 HDTMA-B	26,45	34,47
3,0 HDTMA-B	35,04	44,55
2,0 DDTMA-B	22,40	26,05
2,0 TMA-B	4,47	13,74

Gubitak mase Na-B na 105 °C iznosi 7,19 mas. % i predstavlja gubitak vezane vode unutar hidratacione sfere oko izmenjivih Na<sup>+</sup> katjona u međulamelarnom sloju. Žarenjem uzorka do konstantne mase na 800 °C dolazi do gubitka dodatnih 6,91 mas. %, koji potiču od procesa dehidroksilacije i dekarboksilacije, dok je gubitak mase u temperaturnom intervalu od 800-1000 °C zanemarljiv jer iznosi 0,14 % [133]. Sabiranjem ove vrednosti gubitka mase na 105°C i 800°C dobija se ukupan gubitak mase od 14,10 % dat u tabeli 9.2.

Kod uzoraka organobentonita, sa porastom količine KAAK koji se ugrađuju u međulamelarni sloj smanjuje se količina Na<sup>+</sup> jona koji u tom sloju zaostaje, pa se samim tim smanjuje i količina vode koja potiče iz hidratacione sfere Na<sup>+</sup> jona. Pri potpunoj supstituciji Na<sup>+</sup> jona kvaternim aliklamonijum jonima, dolazi do potpunog gubitka hidratacione sfere iz međulamelarnog sloja [134].

Do gubitaka mase na 800 °C kod uzoraka organobentonita dolazi usled sledećih procesa:

- gubitka hidratacione vode iz sfere Na<sup>+</sup> jona (samo kod uzoraka kod kojih je  $K_{izm} < 1$ );
- procesa dehidroksilacije, dekarboksilacije;
- usled termičkog razlaganja organske supstance.



9.2. Kod HDTMA-B serije kod uzoraka sa  $K_{izm} > 1,0$ , povećanje vrednosti gubitka mase na 800 °C za približno 7 mas. % u odnosu na teorijski izračunatu vrednost, može se pripisati procesima dehidroksilacije i dekarboksilacije koji se odigravaju u neorganskom (bentonitnom) delu strukture organobentonita. Veća odstupanja od teorijske vrednosti uočavaju se kod uzoraka kod kojih je  $K_{izm} < 1,0$ , jer pored navedenih procesa dolazi i do gubitka hidratacione vode koja okružuje nesupstituisane  $Na^+$  jone. Zbog toga se sa porastom  $K_{izm}$  smanjuje odstupanje između teorijske i eksperimentalne vrednosti gubitka mase.

Najvažniji zaključak koji se može dobiti na osnovu prikazanih rezultata je da sa porastom  $K_{izm}$  istovremeno raste i procenat organske faze u organobentonitu, kao i da su dobijeni rezultati u potpunosti u skladu sa literaturnim [134].



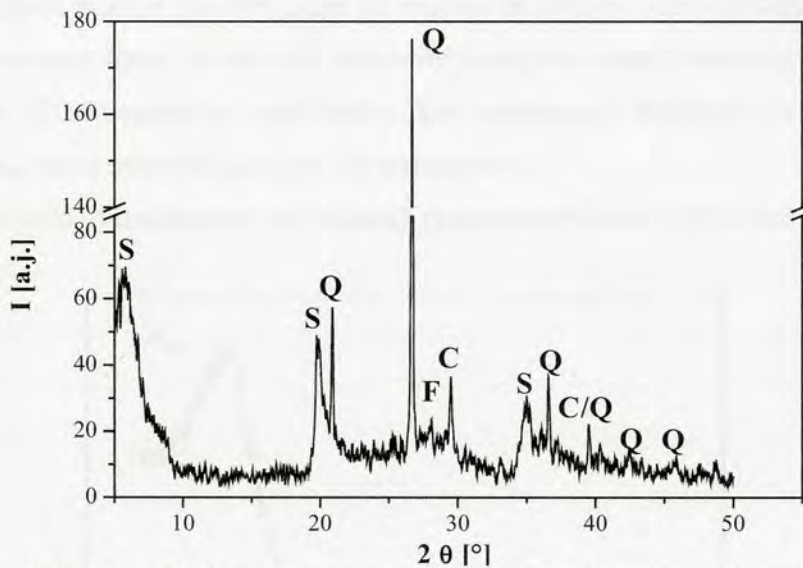
Slika 9.1. XX difraktogram početnog uzorka. Kružići: S - smektit, Q - kvart, P - feldspat i C - kalca

Prilikom difraktogramisanja utvrđeno je da se u uzorku nalaze više kristalnih faza različitog stepena kristaliniteta. Na difraktogramu su vidljivi uočivi refleksi karakteristične za smektit (5,2° 2θ, 19,9° 2θ i 25,8° 2θ), kvart (26,7° 2θ i 26,7° 2θ), a uočljiva je i prisutnost manjih količina kalca (CaCO<sub>3</sub>) na 29,5° 2θ. Prisutnost ovih kristalnih faza je u skladu sa prethodno izvršenom disperzijom i sastavu bentonitnog gila [135,136] gde se utvrđuje da se u ovom uzorku nalaze u ovim kristalinitetima, prema rezultatima XRD na (001) ravnini smektita koji potiče od iste paroge je identifikovano analizeom difrakcijskih optičarskih preparata (slika 9.2.).

Da bi se proverilo ovakvo zaključivanje nije se od drugih vlinovih minerala razlikuje po tome što obično, smektitu su određeni pojedini pojedini uzorci (120) (slika 9.2.). Orijentacioni postupak proizvodnje najbogatijeg uzorka je na mikroskopiji

## 9.2. Rezultati rendgeno-difrakcione (XRD) analize

U prirodi se glineni mineral smektit ne nalazi čist, već u smeši sa pratećim mineralima kao što je kvarc, feldspat, kalcijum-karbonat, kristobalit, pirit, hlorit, kaolinit, ilit [126,127]. U ovom radu je za istraživanje korišćena bentonitna glina iz Srbije (Bogovina) bogata Ca-smektitom. Pre sinteze modifikovanih uzoraka, XRD analizom praha prikazanom na slici 9.1., definisan je fazni sastav polaznog uzorka frakcije  $<74 \mu\text{m}$ . U Prilogu su date kartice JCPDS svih identifikovanih faza [135].



Slika 9.1. XR difraktogram polaznog uzorka, frakcije  $<74 \mu\text{m}$ :  
S – smektit, Q – kvarc, F – feldspat i C – kalcit.

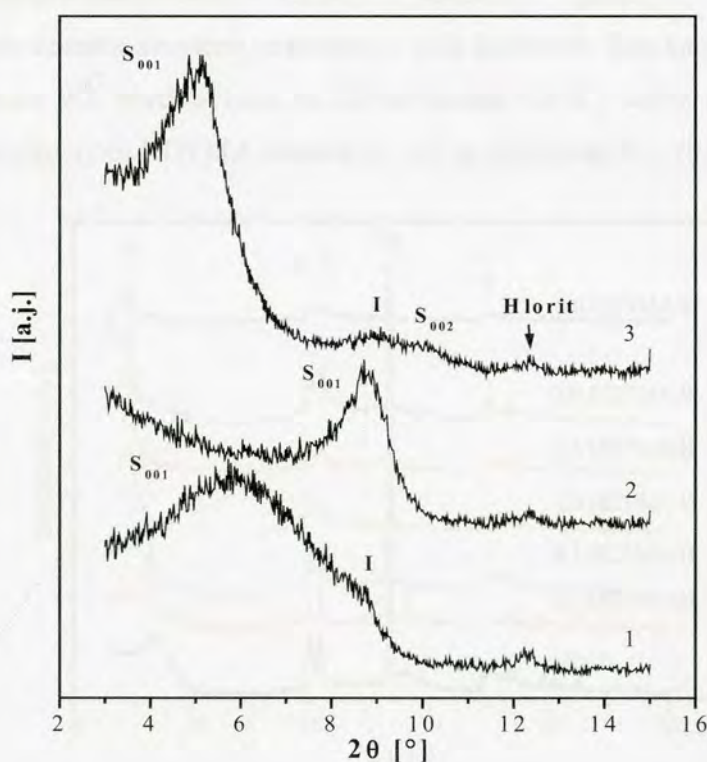
Prikazan difraktogram ukazuje da se u uzorku nalazi više kristalnih faza različitog stepena kristaliničnosti. Na difraktogramu se mogu uočiti refleksije karakteristične za smektit ( $5,9^\circ 2\theta$ ;  $19,9^\circ 2\theta$  i  $35,0^\circ 2\theta$ ), kvarc ( $20,9^\circ 2\theta$  i  $26,7^\circ 2\theta$ ), a uočljivo je i prisustvo manjih količina kalcita ( $\text{CaCO}_3$ ) na  $29,5^\circ 2\theta$ . Prisustvo manje izražene refleksije na  $27,9^\circ 2\theta$  odgovara feldspatu ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  i/ili  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), što je u skladu sa prethodno iznetim činjenicama o sastavu bentonitnih gлина [135,136], gde je utvrđeno da ovde uočeni minerali u ovim materijalima prate smektit. Rame na (001) piku smektita koje potiče od ilita jasnije je identifikovano analizom difraktograma orijentisanih preparata (slika 9.2.).

Da bi se potvrdilo prisustvo smektita koji se od drugih glinenih minerala razlikuje po tome što bubri, urađeni su orijentisani preparati polaznog uzorka [126] (slika 9.2.). Orijetisani preparat predstavlja osušenu suspenziju na mikroskopskoj



staklenoj pločici. Minerali sa slojevitom strukturom u toku pripreme preparata se orijentišu tako da spontano zauzimaju orijentaciju koja za posledicu ima višestruko pojačavanje refleksija. Zbog toga se ovi minerali bolje uočavaju na difraktogramima orijentisanih preparata. Pri bubrenju dolazi do razdvajanja slojeva usled ulaska molekula vode ili drugih polarnih molekula u međulamelarni prostor i povećanja međuravanskog rastojanja, koje se na difraktogramima manifestuje kao pomeranje difrakcionog pika koji odgovara  $d_{001}$  ravni smektita ka nižim  $2\theta$  vrednostima. Kod minerala koji imaju sposobnost bubrenja zasićenje parom etilen-glikola dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja usled toga što veći i polarniji molekuli etilen-glikola u kojima postoje tri  $-OH$  grupe zamenjuju molekule vode u međulamelarnom prostoru. Nasuprot tome, pri žarenju dolazi do smanjenja međuravanskog rastojanja, koje se na difraktogramima manifestuje kao pomeranje difrakcionog pika koji odgovara  $d_{001}$  ravni smektita ka višim  $2\theta$  vrednostima.

Snimljeni difraktogrami orijentisanih preparata prikazani su na slici 9.2.

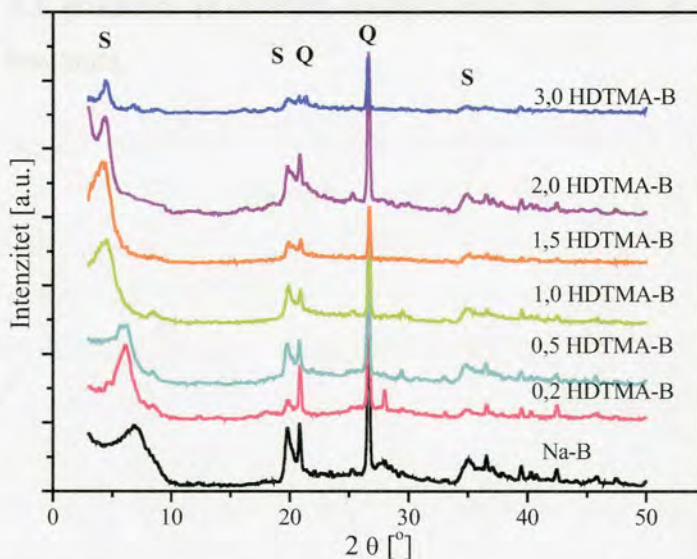


Slika 9.2. Difraktogrami orijentisanih preparata polaznog uzorka:  
1 – netretiran, 2 – žaren i 3 –zasićen etilen-glikolom.

Na difraktogramima orijentisanih uzoraka uočava se, pored već identifikovanih faza i diskretna refleksija hlorita opšte formule  $(\text{Fe, Mg, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  na  $12,5^\circ 2\theta$ , kao i refleksija slabog intenziteta koja potiče od ilita  $(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O,OH})_2$  na  $8,9^\circ 2\theta$ .

Kod netretiranog polaznog uzorka međulamelarni sloj je ispunjen molekulima vode pa međuravansko rastojanje za (001) refleksiju iznosi 1,51 nm (slika 9.2, kriva 1). Pri zasićenju polaznog uzorka sa etilen-glikolom dolazi do zamene molekula vode većim molekulima, što dovodi do bubrenja smektita što se manifestuje kao povećanje  $d_{001}$  međuravanskog rastojanja koje za ovaj uzorak iznosi 1,73 nm (slika 9.2, kriva 3). Kod polaznog uzorka koji je žaren na  $450^\circ\text{C}$  dolazi do smanjenja  $d_{001}$  međuravanskog rastojanja usled uklanjanja molekula vode iz međulamelarnog prostora (slika 9.2, kriva 2). U ovom slučaju dolazi do (001) refleksije vezane za smektit koja odgovara  $d_{001}$  vrednosti od 1,01 nm što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [126].

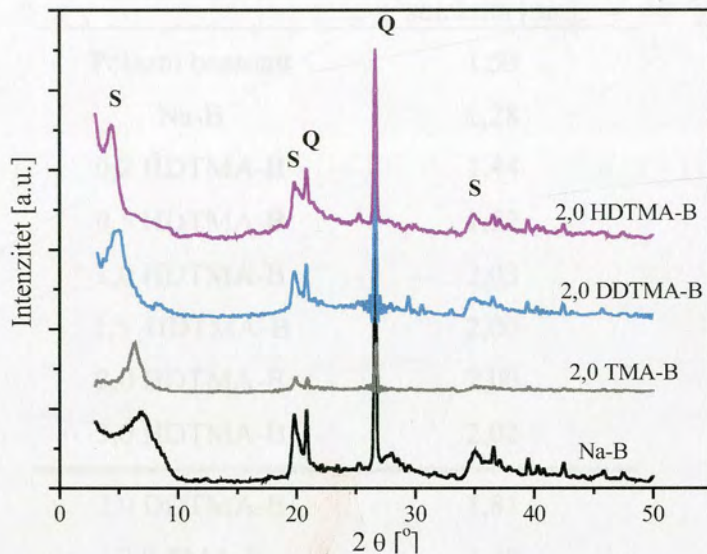
Rendgeno-difrakcionom (XRD) analizom prahova neorjentisanih modifikovanih uzoraka utvrđeno je prisustvo istih kristalnih faza kao i kod polaznog uzorka. Na slici 9.3. predstavljeni su difraktogrami Na-B i serije organobentonita dobijene modifikacijom HDTMA bromidom, ali sa različitom  $K_{izm}$  (0,2-3,0).



Slika 9.3. Difraktogrami Na-B i HDTMA-bentonita sa  $K_{izm}=0,2-3,0$ . Identifikovane faze su: S-smektit, Q-kvarc.



Na slici 9.4. prikazani su difraktogrami serije organobentonita  $K_{izm} = 2,0$  koji se međusobno razlikuju u dužini alifatičnog niza KAAK kojim je izvršena modifikacija.



Slika 9.4. Difraktogrami Na-B, 2,0 TMA-B, 2,0 DDTMA-B i 2,0 HDTMA-B.

Uočeno je da modifikacija izaziva pomerenje difrakcionog pika koji odgovara 001 ravni smektita. Ova pojava uslovljena je promenom međuravanskog rastojanja ( $d_{001}$ ). U tabeli 9.3. prikazana su utvrđena međuravska rastojanja  $d_{001}$  ravni organomodifikovanih bentonita.

Tabela 9.3. Uticaj  $K_{izm}$  i dužine alifatičnog niza KAAK na međuravansko rastojanje 001 ravni smektita

Uzorak	Medjuravansko rastojanje 001 ravni smektita [nm]
Polazni bentonit	1,53
Na-B	1,28
0,2 HDTMA-B	1,44
0,5 HDTMA-B	1,52
1,0 HDTMA-B	2,03
1,5 HDTMA-B	2,00
2,0 HDTMA-B	2,00
3,0 HDTMA-B	2,02
2,0 DDTMA-B	1,81
2,0 TMA-B	1,40

Kod prirodnog bentonita, kod koga je  $\text{Ca}^{2+}$  najzastupljeniji izmenljivi katjon  $d_{001}=1,53$  nm. Zamenom  $\text{Ca}^{2+}$  i drugih katjona, jonima  $\text{Na}^+$ ,  $d_{001}$  se smanjuje na 1,27 nm. Do ovog smanjenja dolazi usled toga što joni  $\text{Na}^+$  imaju manju hidratacionu sferu u odnosu na jone  $\text{Ca}^{2+}$ .

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 9.3., uočeno je da zamena natrijumovih jona KAA katjonima dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja [118]. Kada se radi o HDTMA-seriji organobentonita,  $d_{001}$  rastojanje se povećava od 0,2 HDTMA-B za koji iznosi 1,44 nm do 2,00 nm za sve uzorke HDTMA-B kod kojih je  $K_{izm} > 1,0$ . Na osnovu literaturnih podataka [134,137], organobentoniti kod kojih je vrednost  $0 < K_{izm} \leq 1,0$  imaju samo *jedan* difrakcioni pik koji se nalazi između vrednosti ugla  $2\theta$  od  $4,3 - 6,9^\circ$  i odgovara  $d_{001}$  ravni od 2,05 do 1,28 nm. Vrednosti  $d_{001}$  međuravanskog rastojanja koje su dobijene za 0,2, 0,5 i 1,0 HDTMA-B odgovaraju literaturnim vrednostima [54] koje se dobijaju kada unutar međusloja dolazi do formiranja monosloja, bisloja i pseudotrimolekulskog sloja HDTMA jona [137] (slika 2.8.)

Daljim povećanjem vrednosti  $K_{izm}$  od 1,5–3,0 HDTMA-B, eksperimentalno dobijeno međuravansko rastojanje ostaje isto kao i kod 1,0 HDTMA-B i iznosi  $\sim 2,00$  nm, što se jasno vidi sa difraktograma ovih uzoraka (slika 9.3.). Difrakcioni pik koji potiče od smektita i odgovara  $d_{001}$  ravni, za ove uzorke je na približno istoj vrednosti



$2\theta$  ( $4,4^\circ$ ). Međutim, Nuntiya i saradnici [134] snimali su difraktogramе pri uslovima snimanja od  $1$  do  $35^\circ 2\theta$ . Na taj način pored pika na  $\sim 4,4^\circ$  kojem odgovara međuravansko rastojanje od  $\sim 2$  nm, utvrdili su postojanje *još jednog difrakcionog pika smektita*, koji takođe odgovara  $d_{001}$  ravni, a koji ukazuje na postojanje *većih* međuravanskih rastojanja ( $3,58$  i  $3,65$  nm za uzorke 2,0 HDTMA-B i 3,0 HDTMA-B). Ovaj rezultat ukazuje da je pored navedenog pseudotrimolekulskog sloja HDTMA unutar međulamelarnog sloja smektita dolazi i do formiranja parafinske strukture KAAK [137].

Ako posmatramo seriju organobetnonta koja ima istu  $K_{izm} = 2,0$  (slika 9.4.), a čiji članovi se razlikuju po dužini alifatičnog niza kvaternernog amonijum katjona, onda se iz tabele 9.3. uočava da međuravansko rastojanje raste od Na-bentonita, preko 2,0 TMA-B i 2,0 DDTMA-B, pa sve do 2,0 HDTMA-B, koji ima najveću vrednost od 2,0 nm. Povećanje međuravanskog rastojanja je u ovom slučaju direktno uslovljeno povećanjem broja C atoma alifatičnog niza idući od TMA (1 C-atom) do HDTMA (16 C-atoma).

### 9.3. Infracrvena (IC) spektroskopija

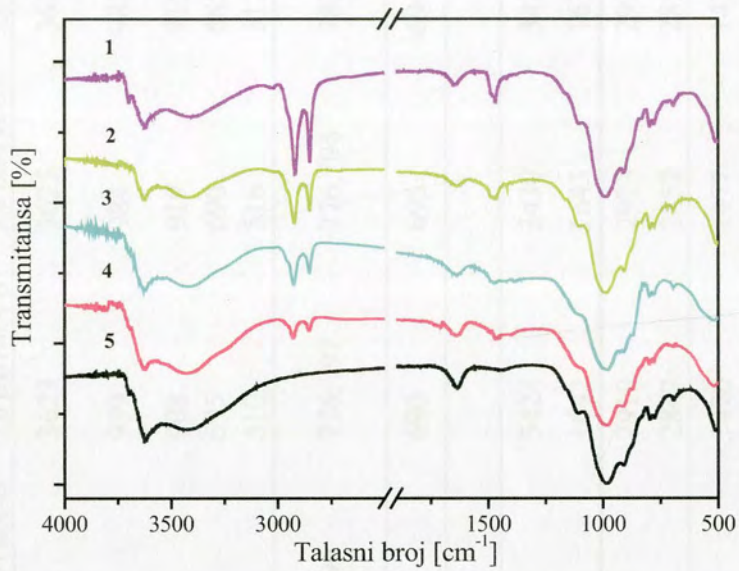
Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR) je metoda koja ima široku primenu u analizi glinenih minerala i komplementarna je XRD analizi. IC ovih minerala odlikuje složenost i prisustvo mnoštva traka koje daju informacije o uređenosti strukture, prirodi vrsta koje izomorfno izmenjuju vrste koje čine osnovnu građu ovih minerala. Pored toga IC spektri pružaju mogućnost razlikovanja strukturnih hidroksi grupa i adsorbovane vode, kao i utvrđivanja prisustva kristalnih i amornih nečistoća [128].

Analiza smektitom bogatih materijala IC spektroskopijom dala je informacije o smektitima i pratećim mineralima iz različitih nalazišta, prečišćenim kao i neprečišćenim. Analize smektita iz različitih izvora [129] kao što su Vajoming, Arizona, Teksas u SAD i Madija Pradeš u Indiji pokazale su prisustvo osnovnih traka specifičnih za smektitni materijal koje mogu biti u određenoj meri pomerene u spektru, u zavisnosti od izvora snimanog materijala. Pored toga, svaki od ovih prirodnih materijala pored smektita sadrži različite prateće minerale, a najčešći su kvarc, feldspat, kalcit, ilit i kaolin.

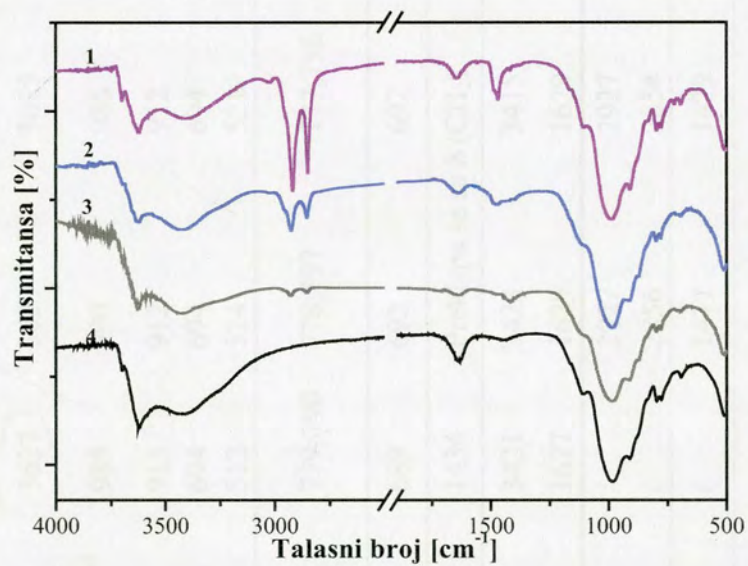
Na slici 9.5. dat je uporedni prikaz IC spektara Na-B, kao i organobentonita HDTMA-serije, dok je na slici 9.6. dat uporedni prikaz spektara Na-B, i serije kod koje je  $K_{izm}=2,0$ , a katjon upotrebljen za organomodifikaciju se razlikuje u dužini alifatičnog niza (HDTMA, DDTMA i TMA).

U tabeli 9.4. su prikazane identifikovane IC trake Na-B i obe serije OB, pri čemu je za svaku traku izvršena asignacija [129].





Slika 9.5. FTIR spektri: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 1,0 HDTMA-B; (3)0,5 HDTMA-B; (4) 0,2 HDTMA-B; (5) Na-B.



Slika 9.6. FTIR spektri: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 2, 0 DDTMA-B; (3)2,0 TMA-B i (4) Na-B.

Tabela 9.4. Sumarni prikaz identifikovanih IC traka u Na-B i organo-modifikovanim bentonitima

Faza/ vrsta	Tip vibracije	Opseg talasnih brojeva, [cm <sup>-1</sup> ]							
		Adsorbensi							
		Na-B	0,2HDTMA-B	0,5HDTMA-B	1,0 HDTMA-B	2,0 HDTMA-B	2,0 DDTMA-B	2,0TMA-B	
512Smektit	3615 v(OH) Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	3627	3623	3625	3623	3623	3625	3629	
	1040-1050 v(Si-O-Si) tetraedarski sloj	985	990	986	996	989	984	983	
	920 δ(OH) Al-O-Al	913	912	912	904	908	919	915	
	680-695 δ(SiO)	694	694	694	694	695	690	685	
	520 δ(Al-O-Si) oktaedarski sloj	512	524	521	512	510	516	512	
Kvarc	779 i 797 (dublet)	779;790	778;797	777;796	777;796	776;797	776;796	780;799	
Feldspat	676 δ(SiO)	689	692	692	695	690	695	694	
Kalcit	1430 (CaCO <sub>3</sub> )	1434	Preklapa se sa δ (CH <sub>2</sub> )						
H <sub>2</sub> O	3450-3420 v(HOH)	3421	3423	3415	3423	3424	3430	3425	
	1620 δ(HOH)	1627	1629	1629	1635	1642	1643	1639	
-CH <sub>2</sub>	3000-2840	v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	/	2927	2927	2921	2919	2923	2929
		v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> )	/	2856	2854	2848	2847	2852	2854
-CH <sub>2</sub>	1450-1475 δ(CH <sub>2</sub> )	/	1477	1479	1481	1470	1477	1435	



Niz vibracionih traka karakterističnih za smektitnu fazu može se uočiti u svim dobijenim IC spektrima, što potvrđuje njeno prisustvo u svim uzorcima i u skladu je sa rezultatima XRD analize. Oštar dublet na  $799\text{ cm}^{-1}$  i  $777\text{ cm}^{-1}$  potvrđuje prisustvo kvarca, dok trake manjeg intenziteta uočene na oko  $670$  i  $420\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati feldspatu. Na IC spektru Na-B (slika 9.5. – kriva 5) prisutna je i traka karakteristična za kalcit, što je takođe u skladu sa rezultatima XRD analize. Ta traka se ne može uočiti na spektrima organomodifikovanih uzoraka jer je preklapljena intenzivnom trakom koja potiče deformacionih  $-\text{CH}_2$  vibracija koje leže na talasnim brojevima od  $1450\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ . Na bliskim vrednostima talasnog broja  $1430\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$  bi trebao biti uočljiv singlet srednjeg intenziteta koji potiče od  $-\text{CH}_3$  deformacione vibracije, a koji je takođe preklapljen trakom deformacionih  $-\text{CH}_2$  vibracija.

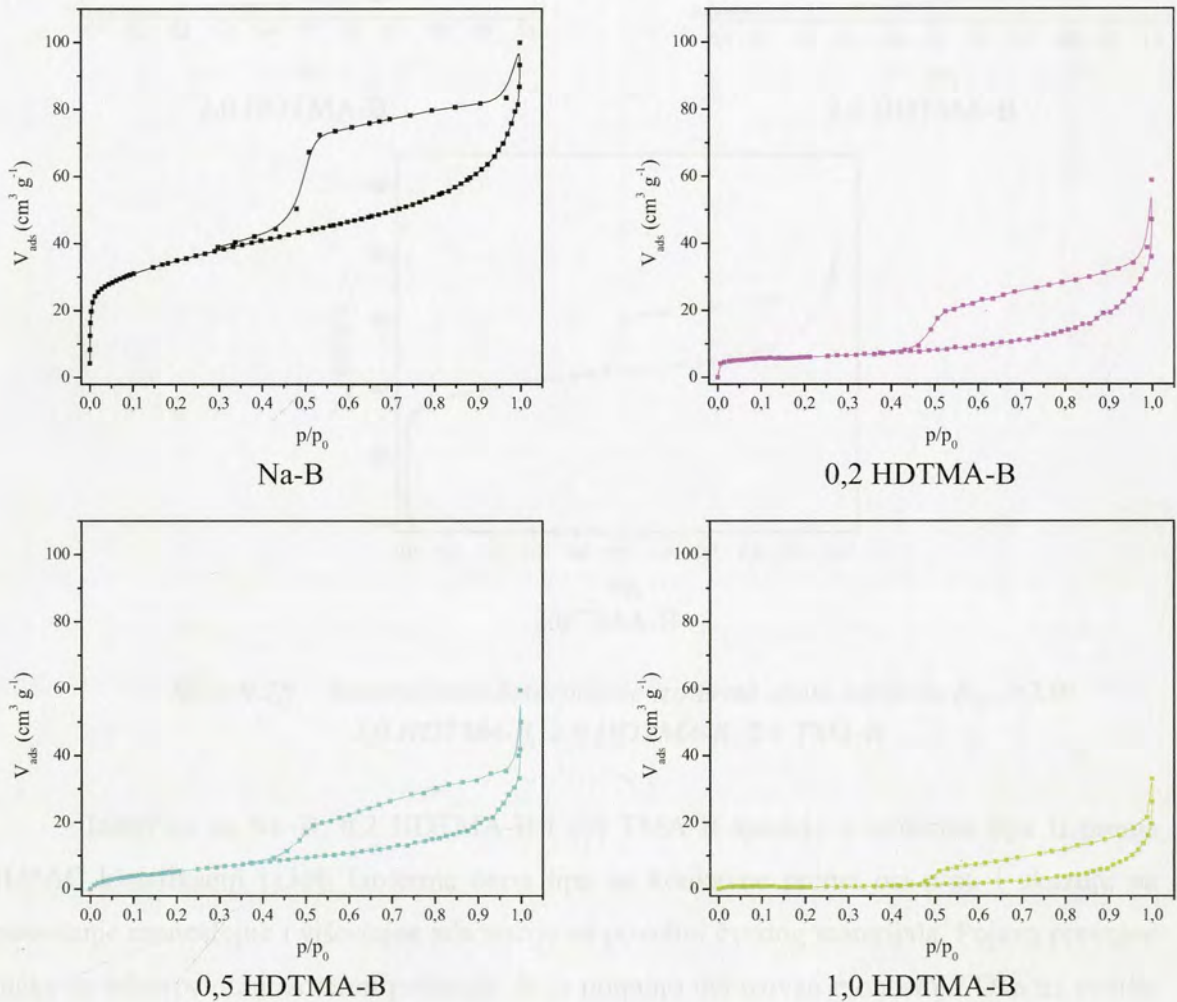
U IC spektrima svih organobentonita prikazanim na slikama 9.5. i 9.6. trake na  $2917$  i  $2849\text{ cm}^{-1}$  pripisane su simetričnim i asimetričnim valencionim vibracijama metilenske grupe, dok je apsorpciona traka na  $1467\text{ cm}^{-1}$  pripisana deformacionim vibracijama ove iste grupe [138]. U IC spektrima HDTMA-serije (slika 9.5.) intenzitet apsorpcionih traka koje su pripisane metilenskim grupama se smanjuje od 2,0 HDTMA-B do 0,2 HDTMA-B, usled smanjenja količine alkilamonijum katjona. Kod serije organobentonita kod koje je  $K_{izm}=2,0$  (slika 9.6.), intenzitet traka koje potiču od simetričnih i asimetričnih valencionih vibracija metilenske grupe se smanjuje sa smanjenjem broja C-atoma unutar alifatičnog niza kvaternernog alkilamonijum katjona.

Pojava tri nove trake koje potiču od vibracija metilenskih grupa potvrđuju da su se KAAK ugradili u strukturu gline i da je organomodifikacija uspešna. Takođe se može konstatovati da se položaj traka koje potiču od pratećih minerala (kvarc i kalcit) ne menja. Nasuprot tome, njihov intenzitet se menja i različit je kod različitih uzoraka, što ukazuje na nehomogenost prirodnog materijala i na variranje sadržaja pratećih minerala u odnosu na osnovni mineral u bentonitu, a to je smektit.

#### 9.4. Rezultati određivanja teksturalnih svojstava

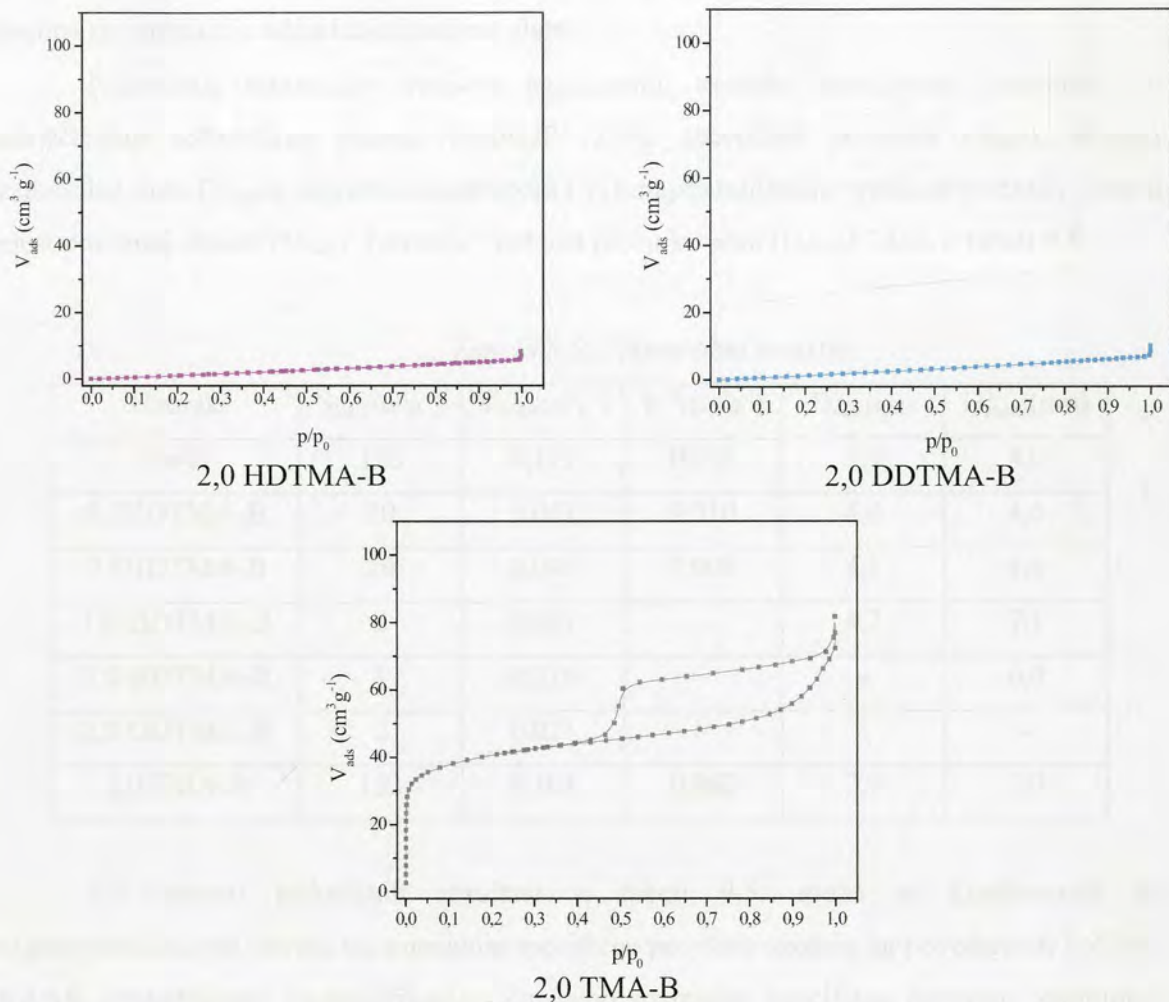
Na osnovu adsorpciono-desorpcionih krivih snimljenih uzoraka, na osnovu metoda opisanih u literaturi (poglavlje 7.) [130], indirektno su određene teksturalne osobine uzoraka.

Na slikama 9.7a. i 9.7b. date su adsorpciono-desorpcione izoterme azota za Na-B i uzorke organomodifikovanih bentonita HDTMA-serije (0,2-2,0 HDTMA-B), kao i serije u kojoj je  $K_{izm}=2,0$  (2,0 HDTMA-B, 2,0 DDTMA-B i 2,0 TMA-B).



Slika 9.7a. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota:  
Na-B; 0,2 HDTMA-B; 0,5 HDTMA-B; 1,0 HDTMA-B.





Slika 9.7b. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota serije sa  $K_{izm}=2,0$ :  
2,0 HDTMA-B, 2,0 DDTMA-B, 2,0 TMA-B.

Izoterme za Na-B, 0,2 HDTMA-B i 2,0 TMA-B spadaju u izoterme tipa II prema IUPAC klasifikaciji [130]. Izoterme ovog tipa su konkavne prema osi  $p/p_0$  i ukazuju na postojanje monoslojne i višeslojne adsorpcije na površini čvrstog materijala. Pojava prevojne tačke na adsorpcionoj izotermi pokazuje da je potpuno obrazovan monosloj. Ova tri uzorka imaju histerezisnu petlju tipa H3 koja je karakteristična za mezoporozne materijale kod kojih dolazi do kapilarne kondenzacije. Ovakav oblik izotermi je karakterističan i očekivan za gline. Uočava se da se sa porastom  $K_{izm}$  u potpunosti gube mikropore ( $< 2$  nm).

Kod 0,2 HDTMA-B postoji minimalna zastupljenost mikropora što se vidi kao blagi porast krive u oblasti  $p/p_0 \rightarrow 0$ . Ukoliko bi se ova pojava zanemarila, tada bi se izoterma za 0,2 HDTMA-B mogla okarakterisati i tipom III, kome pripadaju izoterme svih HDTMA-bentonita sa  $0,2 < K_{izm} \leq 2,0$  kao i izoterma 2,0 DDTMA-B.

Izoterme tipa III prema IUPAC klasifikaciji [130] su karakteristične za sisteme u kojima su interakcije adsorbat-adsorbens slabe.

Najvažnija teksturalna svojstva analiziranih uzoraka adsorbenata izračunata su korišćenjem softverskog paketa WinADP [139]: specifična površina ( $S_{BET}$ ), ukupna zapremina pora ( $V_{0,98}$ ), zapremina mikropora ( $V_{\mu}$ ), najzastupljenija vrednost prečnika pora u mezoporoznoj oblasti ( $D_{max}$ ) i srednja vrednost prečnika pora ( $D_{mean}$ ) i data u tabeli 9.5.

Tabela 9.5. Teksturalna svojstva

Uzorak	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	$V_{0,98}(cm^3g^{-1})$	$V_{\mu}^D(cm^3g^{-1})$	$D_{max}(nm)$	$D_{mean}(nm)$
Na-B	120	0,117	0,045	3,9	4,0
0,2HDTMA-B	20	0,047	0,010	4,0	4,6
0,5HDTMA-B	20	0,046	0,008	4,1	4,6
1,0 HDTMA-B	3	0,021	-	4,7	7,1
2,0 HDTMA-B	1	0,016	-	-	6,0
2,0 DDTMA-B	2	0,021	-	-	-
2,0 TMA-B	133	0,103	0,062	3,9	3,9

Na osnovu prikazanih rezultata u tabeli 9.5. može se konstatovati da organomodifikacija dovodi do smanjenja specifične površine uzoraka sa povećanjem količine KAAK upotrebljenog za modifikaciju. Značajno smanjenje specifične površine, zapremine mikro i mesopora je uočeno već kod 0,2 HDTMA-B u poređenju sa Na-B. Dalje povećanje udela HDTMA katjona dovodi do smanjenja vrednosti svih parametara teksturalnih svojstava. Smanjenje ide u nizu Na-B >> 0,2 HDTMA-B  $\approx$  0,5 HDTMA-B > 1,0 HDTMA-B > 2,0 HDTMA-B. Povećanje  $K_{izm}$  podrazumeva prisustvo veće količine organskih katjona sa dugačkim alifatičnim nizom (HDTMA) koji omogućavaju gušće pakovanje taktoida, čestica i aglomerata čestica, što rezultira blokiranjem pora i dolazi do inhibicije fizisorpcije azota. Na osnovu vrednosti  $D_{max}$  konstatuje se da sa porastom  $K_{izm}$  dolazi do manjeg pomeranja raspodele mezopora ka većim prečnicima pora. Razlike između  $D_{max}$  i  $D_{mean}$  takođe rastu sa porastom  $K_{izm}$  što ukazuje na smanjenje uniformnosti raspodele po pora po prečnicima pora sa porastom  $K_{izm}$ .

Vrednosti teksturalnih svojstava opadaju po sledećem nizu 2,0 TMA-B > Na-B >> 2,0 DDTMA-B > 2,0 HDTMA-B. Interkalacija KAAK koji se razlikuju u dužini alifatičnog niza rezultuje različitim uticajem na vrednosti teksturalnih svojstava. Ugradnja alkilamonijum katjona sa dugačkim nizom (HDTMA i DDTMA) dovodi do smanjenja vrednosti specifične



površine i zapremine pora u odnosu na Na-B, pri čemu sa porastom dužine niza dolazi do opadanja vrednosti teksturalnih svojstva organobentonita. S druge strane ugradnja TMA u međulamelarni sloj smektita ima sasvim drugačiji efekat. Kao što je u teorijskom delu rada istaknuto kratkolančani kvaternerni amonijum katjoni formiraju „pilare” u intralamelarnom sloju gline, pri čemu nastaju mikropore [54]. Porast specifične površine kod 2,0 TMA-B uglavnom je posledica stvaranja mikropora [140].

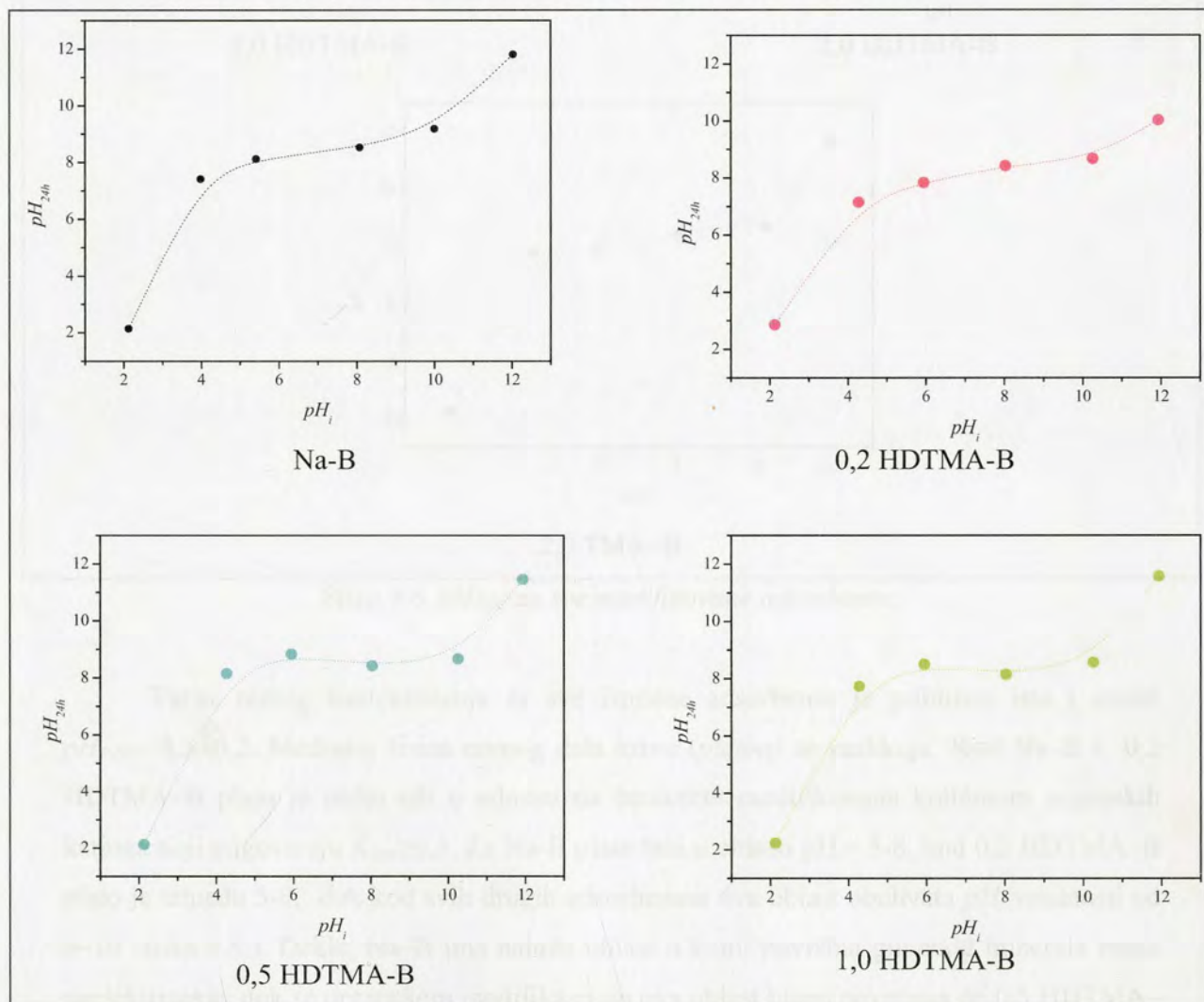
Na slici 3.8. je prikazana vrednost  $pH_{max}$  ili  $pH_i$  za sve adsorbense.



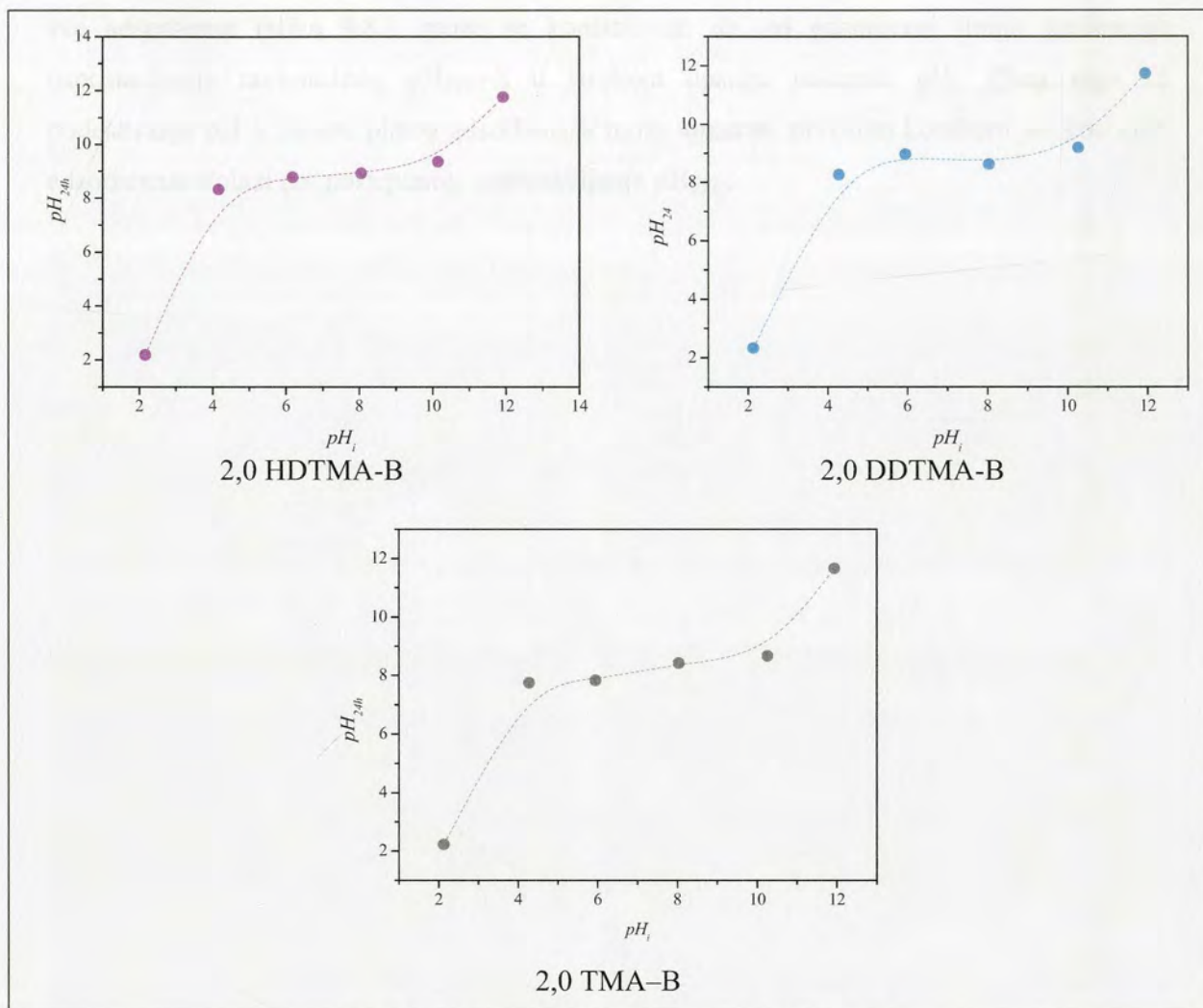
## 9.5. Rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (*point of zero charge* –  $pH_{PZC}$ ) Na-B i organomodifikovanih bentonita je određena je na osnovu metode koja je opisana u literaturi [132]. Za određivanje  $pH_{PZC}$  su korišćene suspenzije 20 mg uzorka u 50,00 ml 0,01 M rastvora NaCl kojem je prethodno podešena vrednost pH ( $pH_i$ ). Podešavanje je vršeno pomoću 0,1 M rastvora HCl i NaOH na vrednosti u intervalu 2–12. Suspenzije su mućkane na 25°C u termostatiranoj mućkalici 24 h, nakon čega je ponovo merena pH vrednost rastvora –  $pH_{24h}$ .

Na slici 9.8. je prikazana zavisnost  $pH_{24h}$  od  $pH_i$  za sve adsorbense.



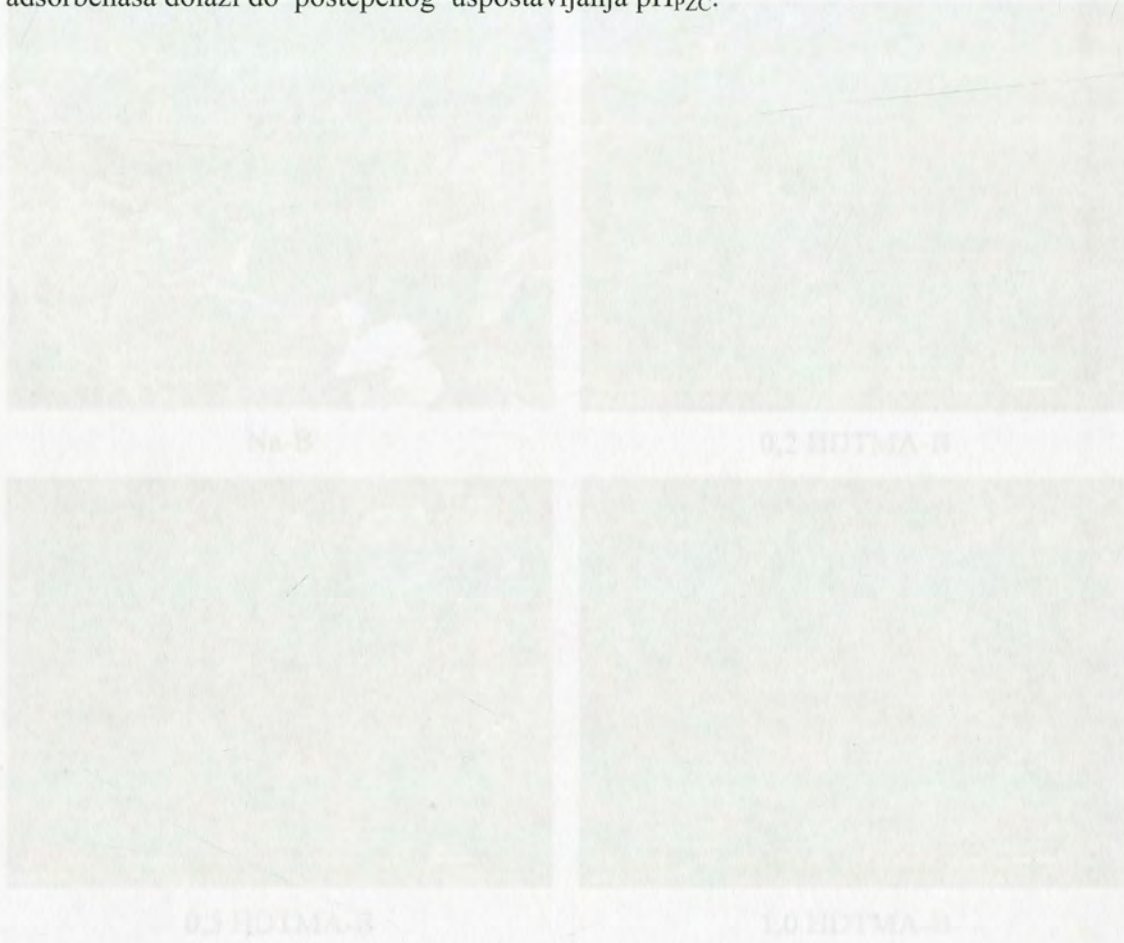




Slika 9.8.  $pH_{PZC}$  za sve modificovane adsorbense.

Tačka nultog naelektrisanja za sve ispitane adsorbense je približno ista i iznosi  $pH_{PZC} \sim 8,3 \pm 0,2$ . Međutim širina ravnog dela krive (*platoa*) se razlikuje. Kod Na-B i 0,2 HDTMA-B plato je nešto uži u odnosu na bentonite modificovane količinom organskih katjona koji odgovaraju  $K_{izm} \geq 0,5$ . Za Na-B plato leži u oblasti  $pH_i = 5-8$ , kod 0,2 HDTMA-B plato je između 5-9, dok kod svih drugih adsorbensa ova oblast obuhvata  $pH_i$  vrednosti od 4-10 (slika 9.8.). Dakle, Na-B ima najužu oblast u kojoj površina glinenog minerala nema naelektrisanje, dok se organskom modifikacijom ova oblast blago povećava do 0,5 HDTMA-B, nakon čega dalji rast  $K_{izm}$  nema uticaja na širinu platoa.

Uzimajući u obzir rezultate dobijene pri određivanju tačke nultog naelektrisanja za sve adsorbense (slika 9.8.), može se konstatovati da svi adsorbensi imaju tendenciju uspostavljanja ravnotežnog  $pH_{PZC} \sim 8$  u širokom opsegu polaznih  $pH_i$ . Zbog toga se podešavanje pH u oblasti platoa adsorbenasa može smatrati suvišnim korakom jer kod svih adsorbenasa dolazi do postepenog uspostavljanja  $pH_{PZC}$ .

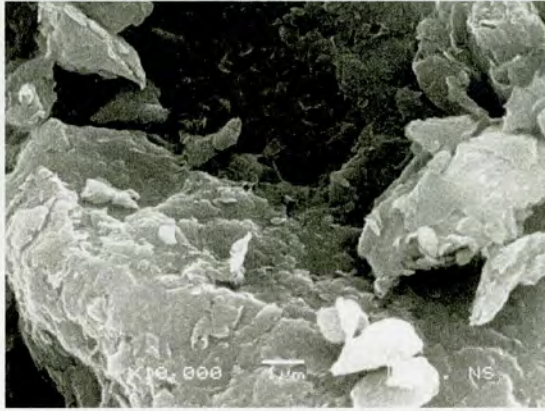


Slika 9.8. SEM slike uzorka Na-B i uzorka serije HITMA sa 0,2-1,0  $pH$  veštaju od 10000 puta

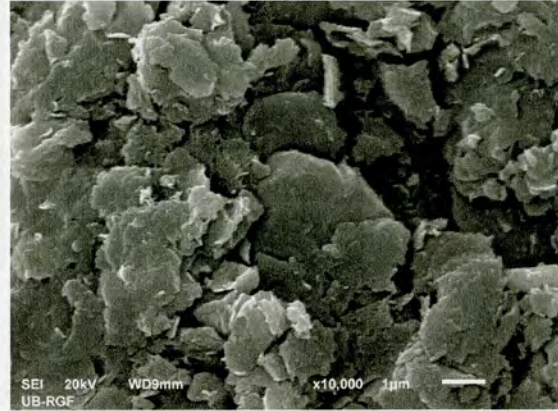


## 9.6. Rezultati SEM i EDS analize

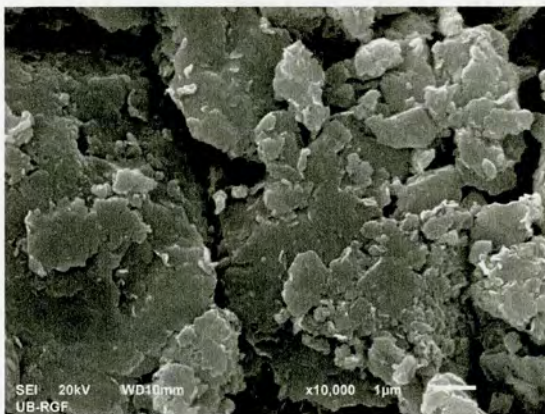
Na slici 9.9. dati su rezultati SEM analize za Na-B, 0,2 HDTMA-B, 0,5 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B pri uvećanju mikroskopa od 10000 puta, dok su na slici 9.10. prikazane SEM slike uzorka 2,0 HDTMA-B pri uvećanju od 10000 i 50000 puta.



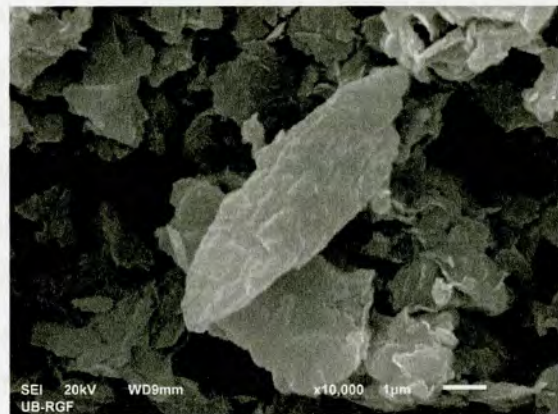
Na-B



0,2 HDTMA-B



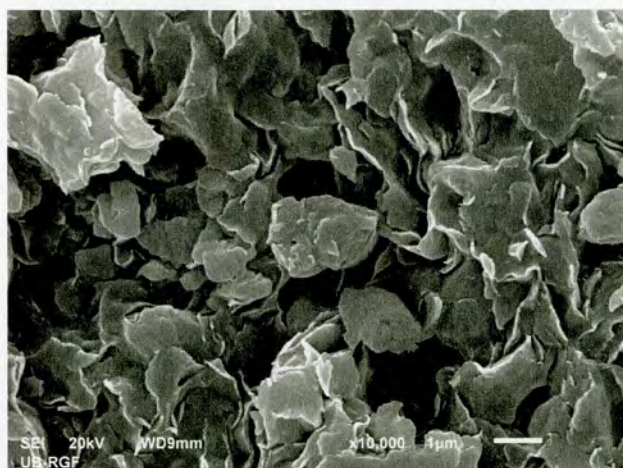
0,5 HDTMA-B



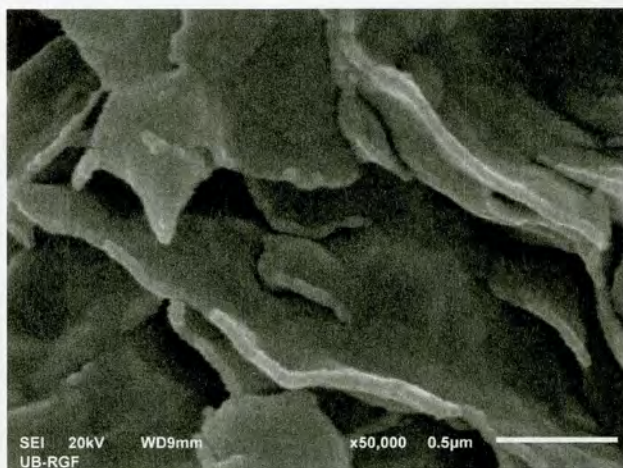
1,0 HDTMA-B

*Slika 9.9. SEM slike za Na-B i uzorke serije HDTMA sa  $0,2 \leq K_{izm} \leq 1,0$  pri uvećanju od 10000 puta.*





(1)



(2)

*Slika 9.10. SEM fotografije uzorka 2,0 HDTMA-B pri uvećanju od (1) 10000; (2) 50000 puta.*

Analizom SEM mikrofotografija snimljenih uzoraka analizirane HDTMA serije (slike 9.9. i 9.10.) uočava se da svi uzorci zadržavaju slojevitú strukturu filosilikta. Kod Na-B i uzorka organobentonita sa  $K_{izm} < 2,0$  taktoidi su spojeni u čestice, čestice u aglomerate čestica i teško je uočiti pojedinačne taktoide. Nasuprot tome, kod uzorka 2,0 HDTMA-B mogu se lako uočiti odvojeni taktoidi. Iako se ne može govoriti o ugradnji HDTMA katjona na površini čestica (van međulamelnog prostora) očigledno „višak” HDTMA jona koji prevazlazi vrednost CEC dovodi do promene u morfologiji.

Izgled čestica 2,0 HDTMA-B na SEM snimcima pokazuje da su u suvom stanju u pitanju neaglomerisani taktoidi (slika 9.9.), dok će u vodenoj sredini doći do aglomerizacije ovih čestica usled njihove hidrofobnosti.



Na osnovu *energetski-disperzivnih spektara* analiziranih uzoraka serije 0,2–2,0 HDTMA –B određen je elementarni sastav, a rezultati su prikazani u tabeli 9.6.

Tabela 9.6. Elementarni sastav uzoraka serije 0,2-2,0 HDTMA-B određen EDS analizom.

Uzorak	Sadržaj elementa [mas %]									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
2,0 HDTMA-B	30,16	39,68	-	0,98	6,43	17,84	0,29	2,17	0	2,46
1,0 HDTMA-B	25,59	41,17	-	1,02	5,11	17,31	0,67	3,89	0,36	4,88
0,5 HDTMA-B	19,96	43,18	0,32	1,24	6,55	21,98	0,88	2,12	0,41	3,35
0,2 HDTMA-B	19,28	38,93	0,40	1,20	7,06	25,86	0,65	0,76	0,58	5,28
Na-B	-	45,33	10,83	1,51	8,52	26,04	1,08	0,29	0,6	5,80

Kao što je i očekivano [133], iz tabele 9.6. se vidi da količina ugljenika u uzorcima raste sa povećanjem količine interkaliranog KAAK. Sa porastom  $K_{izm}$  opada sadržaj natrijuma zbog toga što se joni  $Na^+$  zamenjuju HDTMA katjonima. Imajući u vidu da rezultati EDS analize predstavljaju srednju vrednost hemijskog sastava na površini uzorka od  $20\text{ mm}^2$  treba uzeti u obzir da ovakva vrsta analize ukazuje samo na trendove koji se određenom modifikacijom ostvaruju.

## 10. ADSORPCIONI EKSPERIMENTI

Da bi se utvrdio uticaj stepena izmene i dužine alifatičnog niza KAAK ispitana su adsorpciona svojstva modifikovanih bentonita. U prvoj seriji ispitivanja variran je  $K_{izm}$  u opsegu 0,2–2,0 a KAAK upotrebljen za modifikaciju je bio HDTMA. U drugoj seriji ispitivanja  $K_{izm}$  je bilo konstantno i iznosilo 2,0, a menjan je KAAK kojim je modifikacija izvršena: korišćeni su TMA, DDTMA i HDTMA. Svi dobijeni bentoniti modifikani KAAK korišćeni su kao adsorbenti i njihova adsorpciona svojstva su upoređivana sa Na-B.

Adsorpciona ispitivanja odnosila su se na sledeće adsorbate:

- organski zagađivači – tekstilne boje: AO 10 (kisela boja ), AY 99 (kisela boja koja sadrži koordinisan trovalentni hrom) i RB 5 (reaktivna boja);
- neorganski zagađivač – kao test model toksičnog metala izabrano je olovo;
- dvokomponentne smeše svake ispitane boje i olova;
- složena smeša sve tri boje;
- složena smeša tri odabrana toksična metala: olova, kadmijuma i nikla;
- kompleksna smeša u čiji sastav ulaze sveispitane boje i metali (AO 10, AY 99, RB 5,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ).

U prethodnim ispitivanjima [118,141] određeni su eksperimentalni uslovi koji su kasnije primenjeni na sve adsorpcione sisteme. Adsorpcionim eksperimentima u ovoj doktorskoj disertaciji isptan je:

- uticaj  $K_{izm}$  i dužine alifatičnog niza kvaternernih alkil amonijum katjona na adsorpciju na temperaturi od 25 °C ;
- uticaj pH vrednosti rastvora boja na adsorpciju na 2,0 HDTMA–B.

Za svaki ispitani sistem izračunat je red reakcije i određeni su karakteristični kinetički parametri.

Pored toga, izvršeno je upoređenje *efikasnosti* modifikovanih bentonita sa efikasnošću komercijalnih adsorbenata korišćenjem dva aktivna uglja, različitih proizvođača.

Desorpciona studija izvedena je na sistemu adsorbat/adsorbent : jednokomponentni rastvor boja (AO 10, AY 99, RB 5) /2,0 HDTMA–B. Desorpcija je za svaki pojedinačni adsorpcioni sistem vršena iz rastvora koji se međusobno razlikuju u jačini jonske sile i pH vrednosti.

Pre početka izvođenja adsorpcionih eksperimenata konstruisane su kalibracione krive rastvora boja i metala, koje će biti upotrebljene kao adsorbati, a koje su date u Prilogu. Na

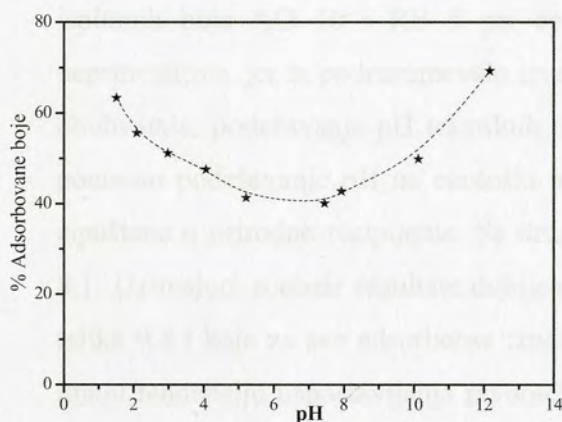


osnovu izgleda UV-Vis spektara boja, utvrđeno je da maksimumi adsorpcije za svaku pojedinačnu boju leže na sledećim talasnim dužinama: AO 10 – 478 nm, AY 99 – 449 nm i RB 5 – 599nm, U adsorpcionim studijama u kojima je adsorpcija vršena iz dvokomponentnih rastvora smeše boje utvrđeno je da prisustvo olova ne utiče na položaj i intenzitet apsorpcionog maksimuma u UV-Vis spektru boja, kao i da prisustvo boja ne ometa određivanje olova ICP metodom. Usled ovakvog ponašanja boja i olova, koncentracija svakog zagađivača je određivana na identičan način kao i u njihovim jednokomponentnim rastvorima.

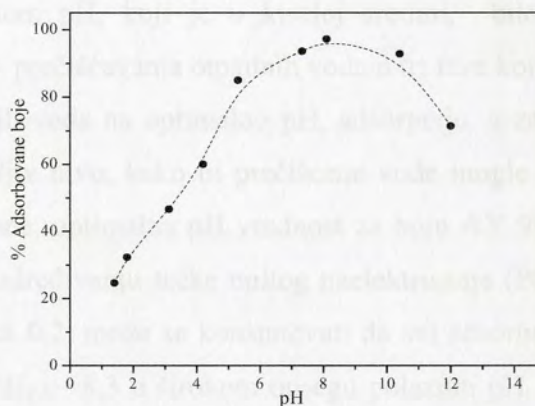
Na osnovu snimljenog *spektara smeše boja* (Prilog) konstatovano je da spektar smeše predstavlja zbir pojedinačnih spektara boja. Takođe je konstatovano da usled prisustva više boja ne dolazi do pomeranja pojedinih pikova, odnosno nema hipsohromnog i batohromnog efekta. Usled ovakvog izgleda spektra smeše boja, bilo je moguće tačno utvrditi kako se menja koncentracija svake od pojedinih ispitivanih boja u okviru smeše, jer je apsorbanca aditivna veličina [142].

### 10.1. Uticaj pH na adsorpciju

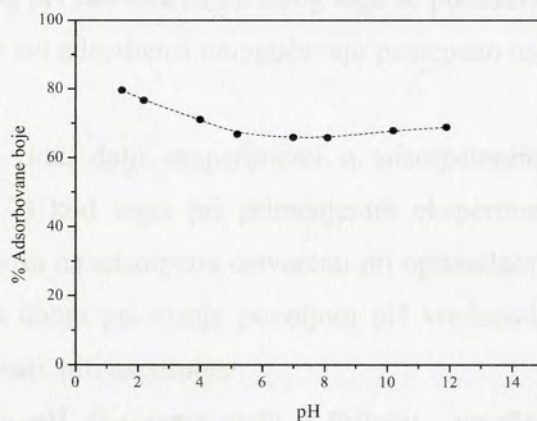
U ovom eksperimentu ispitan je uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju na 2,0 HDTMA-B, tako što su rastvori boja AO 10 (slika 10.1. -a), AY 99 (10.2. -b) i RB 5 (10.3.-c) koncentracije  $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$  podešeni pomoću  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvora HCl i NaOH na pH vrednosti u intervalu od 1,5-12. Po jedan rastvor je ostao sa nepodešenom pH vrednošću ( $5,2 \pm 0,1$ ) za svaku boju. Ispitivanja su vršena za  $v = 50,00 \text{ cm}^3$ ;  $m_{ads.} = 10,0 \text{ mg}$ , u trajanju od 60 minuta, pri temperaturi vodenog kupatila od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



a



b



c

Slika 10.1. Uticaj pH na adsorpciju: a – AO 10; b – AY 99; c – RB5.



Adsorpcija AO 10 (slika 10.1.a) i RB 5 (slika 10.1.c) imaju minimum adsorpcije na pH vrednostima bliskim neutralnoj pH vrednosti . Kod AY 99 (slika 10.1.b) u blizini neutralne pH oblasti uočen je maksimum adsorpcije. Uticaj pH na adsorpciju RB 5 je zanemarljiv. Ovakva raznolikost u ponašanju adsorbensa pri adsorpciji različitih boja neminovno je morala da dovede do utvrđivanja određene pH vrednosti, kao kompromisnog rešenja, pri kojoj će adsorpcioni eksperimenti dalje biti izvođeni.

Literaturni navodi govore isključivo o adsorpcionim studijama pri optimalnim pH vrednostima (pH vrednost pri kojoj je adsorpcija najbolja). U realnom sistemu uklanjanje ispitanih boja AO 10 i RB 5 pri optimalnom pH, koji je u kiseloj sredini, bilo bi neprihvatljivo, jer bi podrazumevalo izvođenje prečišćavanja otpadnih voda u tri faze koje bi obuhvatale: podešavanje pH tekstilnih otpadnih voda na optimalno pH, adsorpciju, a zatim ponovno podešavanje pH na ekološki prihvatljiv nivo, kako bi prečišćene vode mogle biti ispuštene u prirodne recipijente. Sa druge strane, optimalna pH vrednost za boju AY 99 je 8,1. Uzimajući u obzir rezultate dobijene pri određivanju tačke nultog naelektrisanja (PCZ) (slika 9.8.) koja za sve adsorbense iznosi  $8,3 \pm 0,2$ , može se konstatovati da svi adsorbensi imaju tendenciju uspostavljanja ravnotežnog  $pH_{PZC} \sim 8,3$  u širokom opsegu polaznih  $pH_i$ . Za sve ispitane adsorbense opseg polaznih  $pH_i$  za koje se ostvaruje ravnotežni  $pH_{PZC}$  obuhvata i vrednosti nepodešenog pH rastvora (5,2). Zbog toga se podešavanje pH na 8,1 može smatrati suvišnim korakom jer svi adsorbensi omogućavaju postepeno uspostavljanje upravo ovog pH rastvora.

Imajući to u vidu, dalji eksperimenti u adsorpcionim studijama izvođeni su pri nepodešenom pH (5,2) kod koga pri primenjenim eksperimentalnim uslovima adsorpcija iznosi 60-85 % u odnosu na adsorpciju ostvarenu pri optimalnom pH. Pretpostavka je bila da ukoliko je adsorpcija dobra pri manje povoljnoj pH vrednosti, onda se očekuje da će pri optimalnoj pH vrednosti biti uspešnija.

Na osnovu Eh–pH dijagrama datih u Prilogu, utvrđena je najzastupljenija forma metalnih katjona čija će adsorpcija biti ispitana: pri pH vrednosti  $\sim 5$ , sva tri metalna jona su najzastupljenija u formi dvovalentnih katjona ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ).

## 10.2. Adsorpcija zagađivača iz jednokomponentnih i dvokomponentnih rastvora

Adsorpciona sposobnost adsorbenasa serije sa promenjivim  $0,2 \leq K_{izm} \leq 2,0$  i serije sa promenjivom dužinom alifatičnog niza KAAK (2,0 HDTMA–B, 2,0 DDTMA–B i 2,0 TMA–B) je upoređena sa efikasnošću Na–izmenjenog bentonita.

Adsorpcija je izvedena pod istim eksperimentalnim uslovima za sve adsorbente:

- Temperatura vodenog kupatila  $t = 25^{\circ}\text{C}$
- Zapremina rastvora iz kojeg se vrši adsorpcija je  $v = 50,00 \text{ cm}^3$ .
- Masa adsorbenata  $m_{ads} = 10,0 \text{ mg}$
- Početna koncentracija zagađivača u svim rastvorima  $C_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Tokom eksperimenata, praćena je količina adsorbovanog zagađivača u zavisnosti od vremena kontakta (10, 20, 60, 120, 180 i 1440 minuta). U onim sistemima u kojima nije došlo do uspostavljanja ravnoteže posle 1440 minuta, adsorpcija je rađena i za vreme od 2880 minuta.

Količina adsorbovanog zagađivača za neko vreme –  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), izračunata je na osnovu sledeće jednačine:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V_{zagađ.}}{m_{ads}} \quad (1)$$

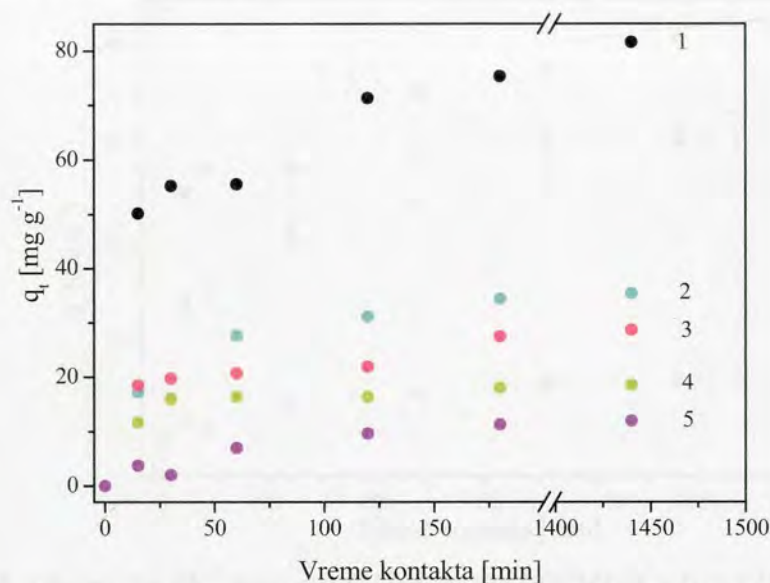
gde je  $C_t$  ravnotežna koncentracija rastvora boje ( $\text{mg dm}^{-3}$ ).

Pored toga, rezultati dobijeni za svaki adsorpcioni sistem su uvršćeni u jednačine pseudo–prvog i pseudo–drugog reda [143,144]. Dobijeni rezultati za svaki sistem adsorbat/adsorbens fitovani su linearnom zavisnošću i određeni su korelaicioni koeficijenti R. Kinetički model koji je uzet za opis sistema je onaj kod kojeg je R bliže jedinici.



### 10.2.1. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza aliklamonijum jona na adsorpciju $Pb^{2+}$ jona

Na slici 10.2. prikazana je adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona na Na-B, 0,2 HDTMA-B, 0,5 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B i 2,0 HDTMA-B.



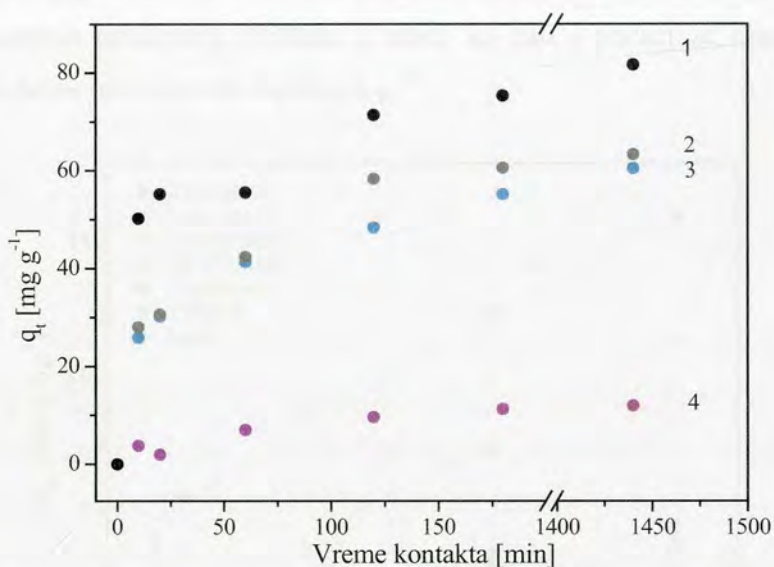
Slika 10.2. Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona na (1) Na-B (2) 0,2 HDTMA-B; (3) 0,5 HDTMA-B; (4) 1,0 HDTMA-B; (5) 2,0 HDTMA-B.

Sa slike 10.2. uočava se da povećanje  $K_{izm}$  dovodi do smanjenja adsorpcionog kapaciteta adsorbentasa prema  $Pb^{2+}$  jonima. Ovakvo ponašanje je posledica postepene promene osobina površine bentonita iz hidrofilne u organofilnu. Na-B ima hidrofilnu površinu: unutar međusloja nalaze se  $Na^+$  joni, koje u procesu adsorpcije zamenjuju joni  $Pb^{2+}$ , tako da katjonski izmenjiva mesta predstavljaju adsorpciona mesta za jone  $Pb^{2+}$ . Povećanjem udela KAAK unutar međulamelnog sloja, dolazi do postepene zamene  $Na^+$  jona KAA katjonima, a posledica toga je formiranje organske faze unutar međusloja sastavljene od monosloja, dvosloja, pseudo-trimolekulskih i parafinskih slojeva KAAK. Na taj način, ujedno dolazi i do smanjenja adsorpcionih mesta dostupnih za adsorpciju  $Pb^{2+}$ , pa je količina adsorbovanog olova najveća kod Na-B, a opada sa porastom  $K_{izm}$ , odnosno idući od 0,2–2,0 HDTMA-B.

Takođe se može uočiti da se kod efikasnog adsorbensa, kao što je Na-B adsorpcija dešava relativno brzo jer nakon 10 min adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona dostiže više od polovine ravnotežne koncentracije, odnosno više od polovine u odnosu na maksimalnu količinu adsorbovane supstance pri ispitivanim eksperimentalnim uslovima. Međutim i pored izrazito

organofilne površine 2,0 HDTMA-B na ovom adsorbensu ipak dolazi do adsorpcije  $Pb^{2+}$ , njegov adsorpcioni kapacitet iznosi  $11 \text{ mg g}^{-1}$ , što je u skladu sa literaturinim podacima [115].

Na slici 10.3. prikazana je adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona na adsorbensima sa promenjivom dužinom alkil niza KAAK: Na-B, 2,0 TMA-B, 2,0 DDTMA-B i 2,0 HDTMA-B.



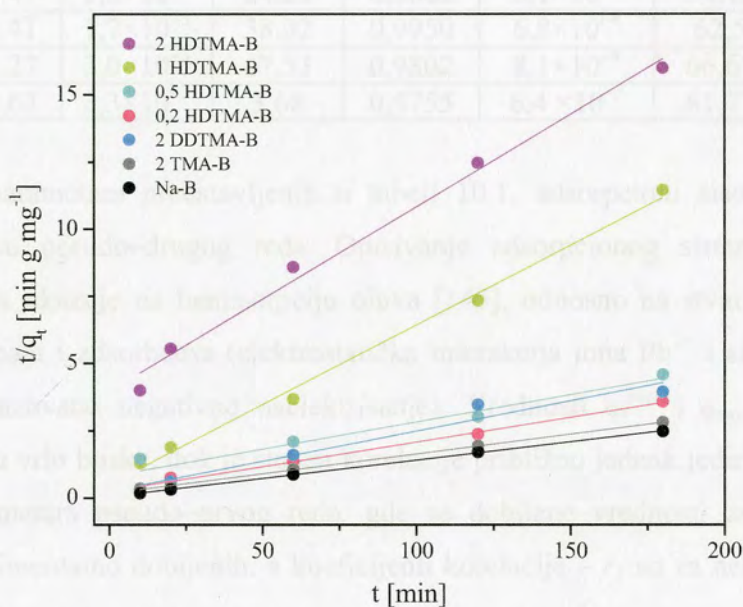
Slika 10.3. Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona na: (1) Na-B; (2) 2,0TMA-B; (3) 2,0 DDTMA-B; (4) 2,0 HDTMA-B.

Adsorpcija jona olova na Na-B i seriji OB koji se razlikuju u dužini alifatičnog niza amonijum jona (slika 10.3.) ukazuje da je Na-B najefikasniji adsorbent, pri čemu količina adsorbovanih jona  $Pb^{2+}$  opada od 2,0 TMA-B do 2,0 HDTMA-B. Povećanje alifatičnog niza KAAK dovodi do manje efikasnosti ispitanih adsorbenata prema adsorpciji jona  $Pb^{2+}$ . Adsorpciona sposobnost 2,0 TMA-B ( $q_e=63,26 \text{ mg g}^{-1}$ ) i 2,0 DDTMA-B ( $q_e=60,41 \text{ mg g}^{-1}$ ) je vrlo bliska iako razlika u dužini alifatičnog niza ova dva jona nije zanemarljiva: razlikuju se za 11 C atoma. Smanjenje adsorpcione moći uočava se daljim produžavanjem alifatičnog niza: najmanji je kod 2,0 HDTMA-B, iako ravnotežna količina adsorbovanog olova ni u ovom slučaju nije zanemarljiva i iznosi  $39,55 \text{ mg g}^{-1}$ .



### 9.2.1.1. Kinetička studija za adsorpciju $Pb^{2+}$ jona

Na slici 10.4. predstavljen je grafikon zavisnosti  $t/q_t = f(t)$  za pseudo–drugi red adsorpcije jona  $Pb^{2+}$ , dok su u tabeli 10.1. dati kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za sve adsorpcione sisteme u kojima je ispitana adsorpcija  $Pb^{2+}$ . Radi boljeg razumevanja prikazanih rezultata u tabeli su dati i podaci za eksperimentalno utvrđenu vrednost količine adsorbovane supstance  $q_e^{eks}$ .



Slika 10.4. Pseudo drugi red reakcije za  $Pb^{2+}$  iz jednokomponentnog rastvora na obe serije adsorbenasa.

Tabela 10.1. Parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona.

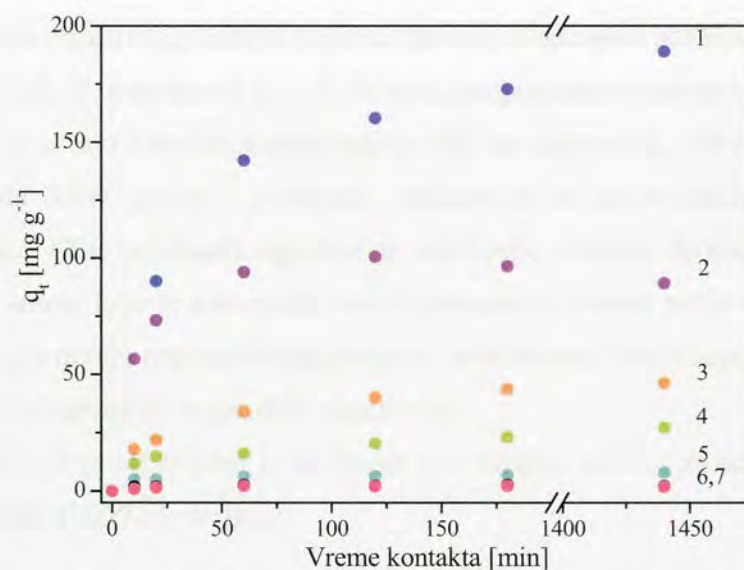
Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$
2,0 HDTMA–B	11,14	$1,7 \times 10^{-2}$	12,27	0,9747	$1,6 \times 10^{-3}$	13,70	0,9966
1,0 HDTMA–B	18,48	$5,8 \times 10^{-3}$	1,05	0,5296	$1,3 \times 10^{-2}$	16,75	0,9926
0,5 HDTMA–B	27,48	$5,2 \times 10^{-3}$	9,14	0,8946	$2,2 \times 10^{-3}$	27,86	0,9849
0,2 HDTMA–B	34,41	$1,5 \times 10^{-2}$	24,29	0,9662	$8,1 \times 10^{-4}$	34,12	0,9886
2,0 DDTMA–B	60,41	$1,7 \times 10^{-3}$	38,02	0,9950	$6,8 \times 10^{-4}$	62,5	0,9995
2,0 TMA–B	63,27	$3,0 \times 10^{-3}$	47,53	0,9802	$8,1 \times 10^{-4}$	66,67	0,9995
Na–B	81,63	$3,3 \times 10^{-3}$	3,68	0,5755	$6,4 \times 10^{-3}$	81,77	0,9985

Na osnovu parametara predstavljenih u tabeli 10.1. adsorpcioni sistemi se dobro uklapaju u kinetiku pseudo–drugog reda. Opisivanje adsorpcionog sistema kinetikom pseudo–drugog reda ukazuje na hemisorpciju olova [145], odnosno na stvaranje hemijske veze između adsorbata i adsorbensa (elektrostatička interakcija jona  $Pb^{2+}$  i silikatnog sloja koji ima nekompenzovano negativno naelektrisanje). Vrednosti  $q_e^{exp}$  i  $q_{max}$  dobijene za pseudo–drugi red su vrlo bliske, dok je stepen korelacije približno jednak jedinici, za razliku od kinetičkih parametara pseudo–prvog reda, gde se dobijene vrednosti za  $q_e$  značajno razlikuju od eksperimentalno dobijenih, a koeficijenti korelacije –  $r_1$  su za neke adsorbense značajno manji od 1.



### 10.2.2. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje AO 10

Kako bi se ispitaio uticaj povećanja količine KAAK kojim je izvršena modifikacija na adsorpcione osobine bentonita, u ovoj adsorpcionoj studiji ispitana je adsorpcija AO 10 boje na HDTMA– bentonitima kod kojih je  $K_{izm} = 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2,0$  i  $3,0$  (slika 10.5.).



Slika 10.5. Adsorpcija AO 10 boje na (1) 3,0 HDTMA–B; (2) 2,0 HDTMA–B; (3) 1,5 HDTMA–B; (4) 1,0 HDTMA–B; (5) 0,5 HDTMA–B; (6) 0,2 HDTMA–B; (7) Na–B.

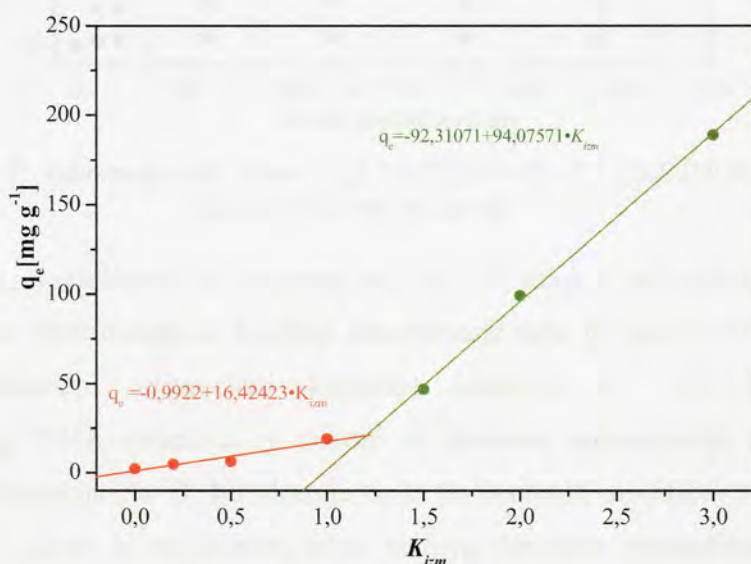
Na osnovu dobijenih rezultata može se videti da modifikacija menja adsorpcioni afinitet adsorbensa prema ispitivanoj boji. Usled hidrofilnosti površine adsorbensa Na–B, količina adsorbovane boje je neznatna (slika 10.5.). Povećanjem  $K_{izm}$  najpre uočavamo postepeno povećanje adsorpcionog kapaciteta kada  $K_{izm}$  raste od 0,2 do 1,5, a zatim dolazi do naglog povećanja količine adsorbovane boje kod adsorbensa kod kojih je  $K_{izm} = 2,0$  i  $3,0$  [146]. Poboljšanje adsorpcionih osobina nesumnjivo je posledica promene površine gline iz hidrofilne u organofilnu. Na osnovu diskusije iz poglavlja 9.2., unutar međusloja glinenog minerala dolazi do formiranja organske faze koja je sačinjena od alkilamonijum jona na kojoj dolazi do adsorpcije organskih jedinjenja – boja. Kod 0,2 HDTMA–B organska faza predstavlja monosloj, a kod 0,5 HDTMA–B – dvosloja. Unutar monosloja i dvosloja alkilamonijum jona ne dolazi do značajnije adsorpcije molekula organskih jedinjenja [54], što uočeno i prilikom adsorpcije AO 10 boje na adsorbensima 0,2 HDTMA–B i 0,5 HDTMA–B. Kod 1,0 HDTMA–B izmenjivi katjoni u međulamelarnom sloju gline u potpunosti su zamenjeni alkil amonijum katjonima, pri čemu dolazi do formiranja pseudo–trimolekulskog sloja, što je praćeno daljim porastom adsorpcije boje. Kod adsorbensa kod kojih  $K_{izm}$



prevazilazi 1 CEC vrednost: 1,5 HDTMA–B, 2,0 HDTMA–B i 3,0 HDTMA–B na osnovu literaturnih podataka [134] dolazi do formiranja parafinskih slojeva. Kod ovih adsorbenasa, organska faza unutar glinenog minerala na kojoj dolazi do adsorpcije istovremeno obuhvata i pseudo–trimolekulske slojeve i parafinske slojeve, pa je jasno da se količina adsorbovane supstance povećava sa povećanjem debljine parafinskog sloja, što je najviše izraženo kod 3,0 HDTMA–B.

Ispitivanje proširenog uticaja stepena izmene uvođenjem adsorbenata sa  $K_{izm}=1,5$  i 3,0, u prvom redu je imao za cilj da potvrdi našu pretpostavku o mestu vezivanja KAAK za bentonit, kao i o uticaju formiranja parafinskog sloja na adsorpciju. Poređenje rezultata ove studije, rezultata XRD analize i literature, ukazuje na to da se alkilamonijum jon koji prevazilazi višak CEC vrednosti ugrađuje u parafinske slojeve, formirajući na taj način organsku fazu unutar koje je adsorpcija veoma efikasna. Ovakav način vezivanja u velikoj meri doprinosi povećanju organofilnosti površine, te adsorbensi koji imaju vrednosti  $K_{izm} \geq 2,0$  su vrlo uspešni za adsorpciju organskih zagađivača.

Na slici 10.6 predstavljena je zavisnost  $q_e$  u funkciji od  $K_{izm}$  za adsorpciju AO 10 na organobentonitima HDTMA–serije.



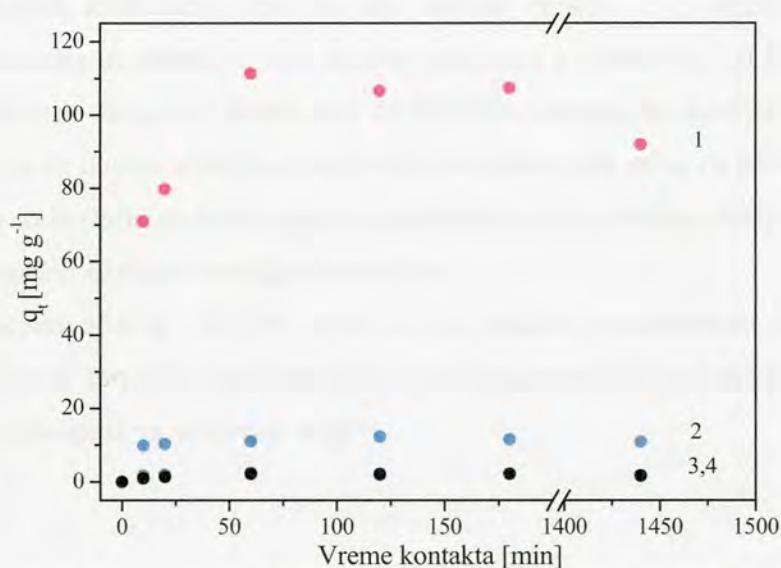
Slika 10.6. Korelacija veličine  $q_e$  i  $K_{izm}$  HDTMA serije adsorbenasa za adsorpciju AO 10.

Na slici 10.6. postoje dve linearne zavisnosti  $q_e$  od  $K_{izm}$ , pri čemu kod  $K_{izm} \leq 1,0$  postoji linerana zavisnost uz malo veća odstupanja, a za  $K_{izm} > 1,0$  zavisnost je skoro idealna. Ova dva nagiba nesumnjivo ukazuju na dva mehanizma adsorpcije, tj. kad je  $K_{izm} > 1,0$  postoji dodatni mehanizam koji pospešuje adsorpciju – adsorpcija na parafinskom sloju.



Kako je jedan od ciljeva ove doktorske disertacije bio pronalaženje multifunkcionalnog adsorbensa koji bi bio pogodan za simultanu adsorpciju organskih i neorganskih zagađivača, adsorbens visoko organofilne površine kao što je 3,0 HDTMA-B ne bi bio pogodan u te svrhe, te je njegova adsorpciona sposobnost ispitana samo u ovoj studiji.

Na slici 10.7. prikazana je adsorpcija AO 10 na Na-B i seriji bentonita organomodifikovanih alkilamonijum jonima koji se razlikuju u dužini alkil niza: 2,0 TMA-B, 2,0 DDTMA-B i 2,0 HDTMA-B.



Slika 10.7. Adsorpcija AO 10 na (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 2,0 DDTMA-B; (3) 2,0 TMA-B; (4) Na-B.

Adsorpciona sposobnost Na-B prema boji AO 10, kako je već opisano, izuzetno je niska, čak i nakon 1440 minuta, a količina adsorbovane boje je samo  $1,75 \text{ mg g}^{-1}$  (slika 10.7.). Skoro identični adsorpcioni kapacitet pokazuje i 2,0 TMA-bentonit. Organomodifikacija TMA katjonom ne dovodi do promene adsorpcionih osobina prema ispitanoj boji u odnosu na Na-B, što ukazuje na to da bentoniti modifikovani KAAK, koji imaju jednu metil grupu u alifatičnom nizu, nemaju dovoljno organofilnu površinu za adsorpciju ispitane boje, iako količina amonijum katjona dvostruko prevazilazi CEC vrednost. TMA katjon se u međulamelarni sloj bentonita ugrađuje kao „pilar”, kako je već opisano u teorijskom delu, što doprinosi razvoju površine adsorbensa i formiranju mikropora, ali ne i organofilnosti. Ovako dobijen rezultat ukazuje da je za adsorpciju organskih supstanci od presudnog značaja stepen *organofilnosti* površine a ne njena razvijenost.

Količina adsorbovane AO 10 boje na 2,0 DDTMA-B (slika 10.7 - kriva 3) je nešto veća u odnosu na 2,0 TMA-B i iznosi  $10,91 \text{ mg g}^{-1}$ . Nagli skok u adsorpcionoj sposobnosti

uočava se kod 2,0 HDTMA–B koji je skoro 10 puta efikasniji adsorbens u odnosu na 2,0 DDTMA–bentonit. Ovakve razlike u adsorpcionoj moći ispitanih adsorbenasa prema AO 10 boji u direktnoj su zavisnosti od dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona upotrebljenog za modifikaciju. Kako je već diskutovano u poglavlju 9.2., rezultati rendgeno-strukturne analize ukazuju da kod 2,0 TMA-B dolazi do formiranja monosloja molekula ( $d_{001}=1,40$ ), kod 2,0 DDTMA-B ( $d_{001}=1,81$ ) do formiranja dvosloja, a kod 2,0 HDTMA-B ( $d_{001}=2,00$ ) dolazi do formiranje pseudo-trimolekulskog sloja, uz pretpostavku formiranja i parafinskog sloja [54]. Razlika u efikasnosti 2,0 TMA–B i 2,0 DDTMA–B nije značajna i iznosi oko  $9 \text{ mg g}^{-1}$ , iako je razlika u dužini alifatičnog niza ova dva katjona velika: 11 C atoma. Međutim, 2,0 HDTMA–B pokazuje neuporedivo veću adsorpcionu moć u odnosu na 2,0 DDTMA–B, iako je HDTMA katjon za samo 4 C atoma duži od DDTMA katjona. Na osnovu ovako dobijenih rezultata jasno je da dužina alifatičnog niza alkilamonijum jona mora da prevaziđe određenu *kritičnu dužinu* da bi došlo do formiranja molekulskih slojeva određene debljine, usled čega se adsorpcija organskih supstanci značajno pospešuje.

Adsorpcioni afinitet AO 10 može da se objasni mehanizmom adsorpcije boje: alifatični niz KAAK formira organofilnu fazu unutar međusloja, a dužina alkil niza utiče na veličinu mesta dostupnih za vezivanje boje.

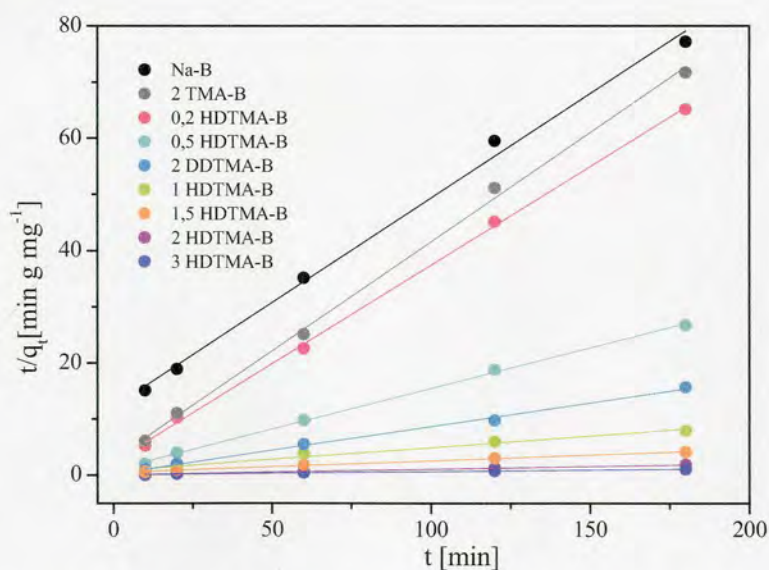


### 10.2.2.1. Kinetička studija za adsorpciju AO 10

U tabeli 10.2. dati su parametri kinetike pseudo–prvog i pseudo–drugog reda dobijeni na osnovu rezultata adsorpcije AO 10 na seriji adsorbenata kod koje je  $K_{izm} = 0,0-3,0$ , kao i na seriji promenjive dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona upotrebljenih za modifikaciju, dok slika 10.8. ilustruje zavisnost  $t/q_t = f(t)$  za pseudo–drugi red reakcije adsorpcije AO 10.

Tablela 10.2. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju AO 10 boje.

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$ /
3,0 HDTMA–B	188,86	$2,1 \times 10^{-3}$	145,88	0,9731	$3,3 \times 10^{-4}$	200,00	0,9995
2,0 HDTMA–B	99,01	$4,5 \times 10^{-2}$	83,85	0,9956	$2,7 \times 10^{-3}$	101,42	0,9999
1,5 HDTMA–B	46,69	$4,3 \times 10^{-3}$	47,20	0,9576	$1,1 \times 10^{-3}$	47,62	1,0000
1,0 HDTMA–B	18,86	$6,5 \times 10^{-2}$	17,70	0,9589	$3,3 \times 10^{-3}$	19,31	0,9857
0,5 HDTMA–B	6,16	$1,2 \times 10^{-2}$	3,12	0,9388	$3,6 \times 10^{-2}$	4,66	0,9893
0,2 HDTMA–B	4,67	$1,2 \times 10^{-2}$	0,31	0,8271	$9,0 \times 10^{-2}$	3,73	0,9991
2,0 DDTMA–B	12,31	$6,9 \times 10^{-3}$	2,37	0,9603	$1,7 \times 10^{-2}$	12,66	0,9980
2,0 TMA–B	2,51	$6,9 \times 10^{-3}$	1,12	0,9790	$3,3 \times 10^{-2}$	2,55	0,9920
Na–B	2,20	$9,4 \times 10^{-3}$	1,47	0,9710	$3,2 \times 10^{-2}$	2,33	0,9956

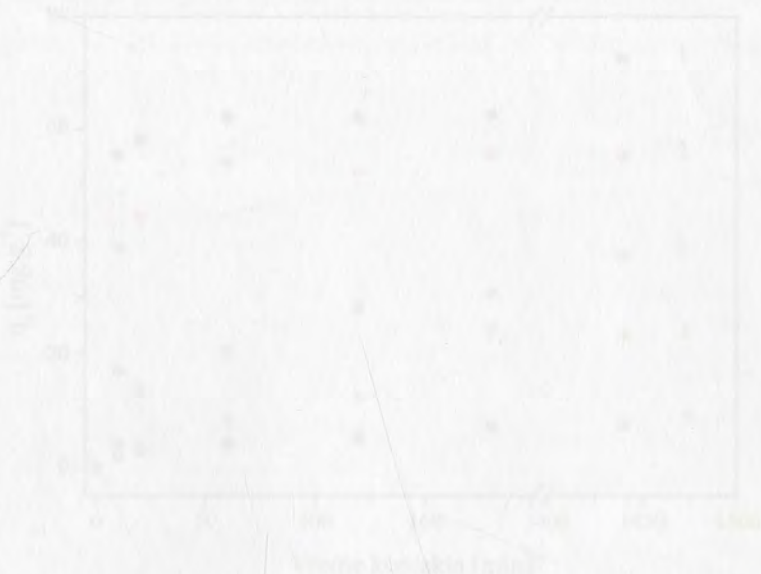


Slika 10.8. Pseudo drugi red reakcije za AO 10 iz jednokomponentnog rastvora na obe serije adsorbenasa.

Vrednosti korelacionih koeficijenata pseudo drugog reda reakcije za AO 10 su bliži jedinici ( $r_2 > 0,98$ ) u odnosu na korelacione koeficijente pseudo-prvog reda (tabela 10.2.), dok su izračunate vrednosti za  $q_e$  pseudo-drugog reda bliže eksperimentalno dobijenim vrednostima. Na osnovu ovako dobijenih rezultata, sledi da kinetika adsorpcije AO 10 na svim ispitanim adsorbentsima odgovara kinetici pseudo-drugog reda, na osnovu čega možemo zaključiti da se radio o hemisorpciji boje na adsorbens [145].



Slika 10.9. Adsorpcija AO 10 iz dekompozitnog rastvarača za  $Pb^{2+}$  jonsima na: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 1,0 HDTMA-B; (3) 0,5 HDTMA-B; (4) 0,2 HDTMA-B; (5) Ni-B

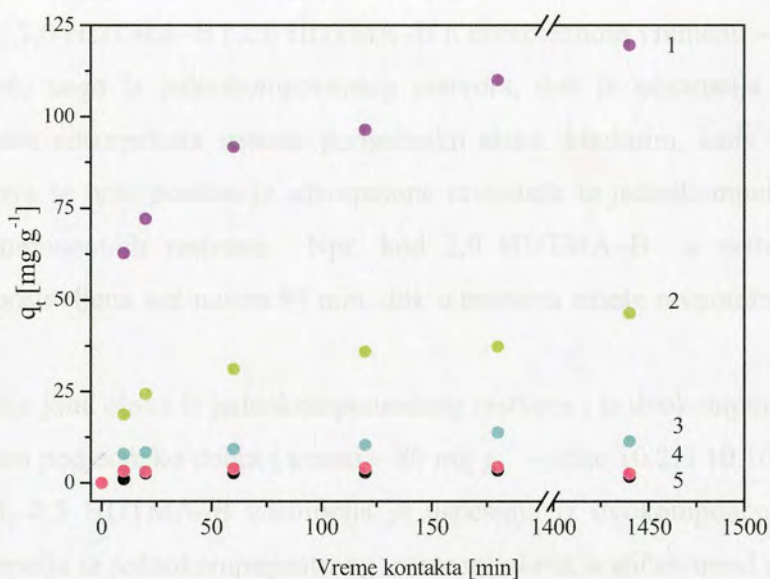


Slika 10.10. Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona iz dekompozitnog rastvarača za AO 10 na: (1) Ni-B; (2) 0,2 HDTMA-B; (3) 0,5 HDTMA-B; (4) 1,0 HDTMA-B; (5) 2,0 HDTMA-B

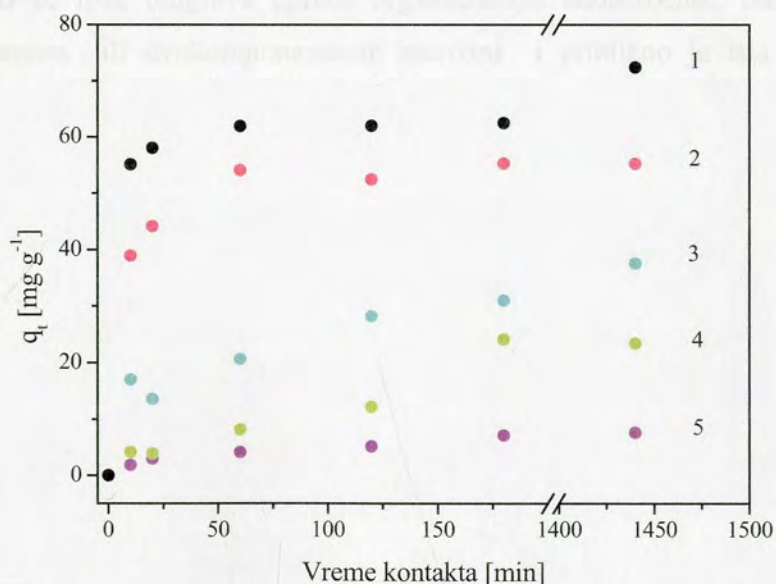


### 10.2.3. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje AO 10 i $Pb^{2+}$ jona iz rastvora njihove smeše

Na slici 10.9. prikazana je adsorpcija boje AO 10 iz dvokomponentnog rastvora sa jonima  $Pb^{2+}$  na HDTMA–seriji bentonita kod koje je  $K_{izm}=0,0-2,0$ , dok je na slici 10.10. predstavljena adsorpcija jona  $Pb^{2+}$  na istoj seriji.



Slika 10.9. Adsorpcija AO 10 iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima na: (1) 2,0 HDTMA–B; (2) 1,0 HDTMA–B; (3) 0,5 HDTMA–B; (4) 0,2 HDTMA–B; (5) Na–B.



Slika 10.10. Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona iz dvokomponentnog rastvora sa AO 10 na: (1) Na–B (2) 0,2 HDTMA–B; (3) 0,5 HDTMA–B; (4) 1,0 HDTMA–B; (5) 2,0 HDTMA–B.

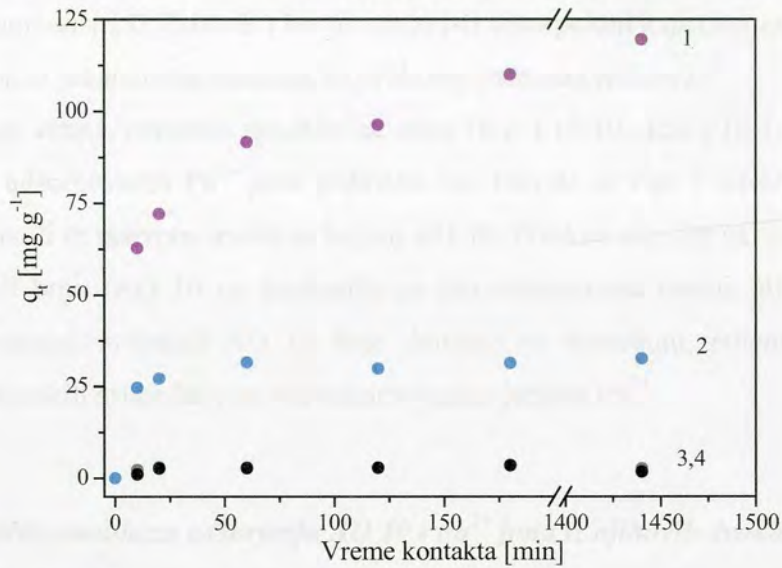
Adsorpcija boje AO 10 i  $Pb^{2+}$  jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora na isti način zavisi od  $K_{izm}$  kao kada se radi o adsorpciji ovih supstanci iz njihovih jednokomponentnih rastvora – slike 10.9. i 10.10. Adsorpcioni kapacitet AO 10 raste sa povećanjem  $K_{izm}$ , odnosno sa povećanjem organofilnosti adsorbensa, dok se adsorpcioni kapacitet  $Pb^{2+}$  jona sa povećanjem  $K_{izm}$  smanjuje [144,146].

Poredeći adsorpcione krive za AO 10 iz jednokomponentnog rastvora boje – slika 10.5. i iz dvokomponentnog rastvora (slika 10.9.) uočava se da je količina adsorbovane boje na 0,5 HDTMA–B, 1,0 HDTMA–B i 2,0 HDTMA–B u ravnotežnom vremenu – 1440 min, veća iz rastvora smeše nego iz jednokomponentnog rastvora, dok je adsorpcija na Na–B i 0,2 HDTMA–B u oba adsorpciona sistema podjednako slaba. Međutim, kada se radi o brzini adsorpcije, uočava se brže postizanje adsorpcione ravnoteže iz jednokomponentnih rastvora nego iz dvokomponentnih rastvora. Npr. kod 2,0 HDTMA–B u rastvoru same boje ravnoteža je uspostavljena već nakon 90 min, dok u rastvoru smeše ravnotežno vreme iznosi ~ 120 min.

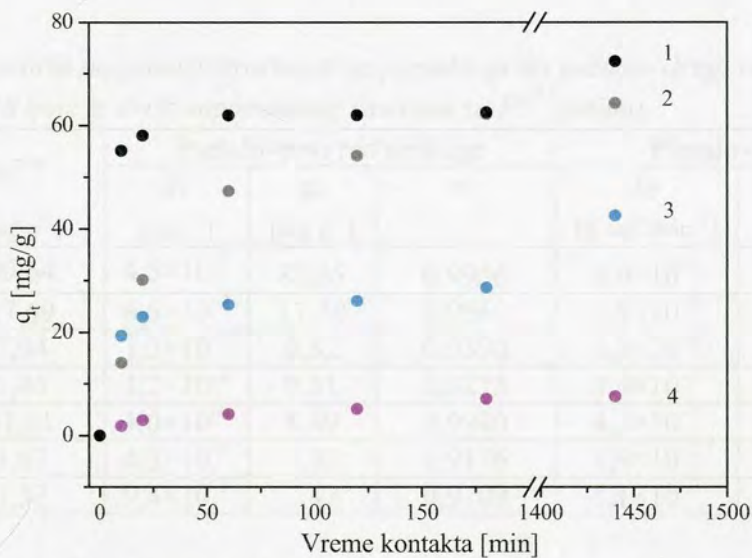
Adsorpcija jona olova iz jednokomponentnog rastvora i iz dvokomponentnog rastvora na Na–B je skoro podjednako dobra i iznosi ~ 80 mg g<sup>-1</sup> – slike 10.2. i 10.10. Kada se radi o 0,2 HDTMA–B, 0,5 HDTMA–B adsorpcija je uspešnija iz dvokomponentnog rastvora u odnosu na adsorpciju iz jednokomponentnog rastvora olova, a sličan trend postoji i kod 1,0 HDTMA–B. Dodatna adsorpcija je najverovatnije prouzrokovana interakcijom sulfonskih grupa boje adsorbovane na organofilne centre i jona  $Pb^{2+}$ . Pored toga, adsorpcija jona  $Pb^{2+}$  na 2,0 HDTMA–B se ipak odigrava uprkos organofilnosti adsorbensa, bilo da se radi o jednokomponentnom ili dvokomponentnom rastvoru i približno je ista u oba ispitana rastvora.



Na slikama 10.11. i 10.12. je prikazan uticaj dužine alifatičnog niza KAAK na adsorpciju AO 10 boje i  $Pb^{2+}$  jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora.



Slika 10.11. Adsorpcija AO 10 boje iz dvokomponentnog rastvora na: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 2,0 DDTMA-B; (3) 2,0 TMA-B; (4) Na-B.



Slika 10.12. Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona iz dvokomponentnog rastvora na: (1) Na-B; (2) 2,0 TMA-B; (3) 2,0 DDTMA-B; (4) 2,0 HDTMA-B.

Promena dužine alifatičnog niza KAAK kojim je modifikovan bentonit ima isti uticaj na adsorpciju boje AO 10 i  $Pb^{2+}$  jona bilo da se radi o njihovim jednodimenzionalnim ili dvodimenzionalnim rastvorima. I u ovoj studiji je uočeno da sa porastom dužine alifatičnog niza adsorpcija boje je uspešnija, a lošija je adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona.

Međutim, poredeći adsorpcione kapacitete isptanih zagađivača iz njihovih jednodimenzionalnih rastvora i rastvora smeše, uočavamo da proces simultane adsorpcije ima

uticaja na količinu adsorbovane supstance u ravnotežnom vremenu. Adsorpcija AO 10 na 2,0 HDTMA–B i 2,0 DDTMA–B je efikasnija iz dvokomponentnog rastvora – slike 10.9. i 10.11., dok adsorbensi 2,0 TMA–B i Na–B imaju isti adsorpcijski kapacitet bez obzira da li se radi o adsorpciji iz jednokomponentnog ili dvokomponentnog rastvora.

Sa druge strane, poredeći rezultate sa slika 10.2. i 10.10., kao i 10.3. i 10.12. vidimo da je količina adsorbovanih  $Pb^{2+}$  jona približno ista bilo da se radi o adsorpciji iz rastvora samih  $Pb^{2+}$  jona ili iz rastvora smeše sa bojom AO 10. Ovakav rezultat ukazuje na to da joni  $Pb^{2+}$  i molekuli boje AO 10 ne konkurišu za ista adsorpcijska mesta, ali kada se radi o adsorpciji iz smeše, molekuli AO 10 boje dodatno se adsorbuju, putem elektrostatičke interakcije sulfonskih grupa boje sa već adsorbovanim jonima  $Pb^{2+}$ .

### 10.2.3.1. Kinetička studija za adsorpciju AO 10 i $Pb^{2+}$ jona iz njihovih dvokomponentnih rastvora

U tabelama 10.3. i 10.4. predstavljeni su kinetički parametri za adsorpciju AO 10 i  $Pb^{2+}$  iz rastvora smeše, dobijeni na osnovu modela pseudo–prvog i pseudo–drugog reda.

Tabela 10.3. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju AO 10 boje iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima.

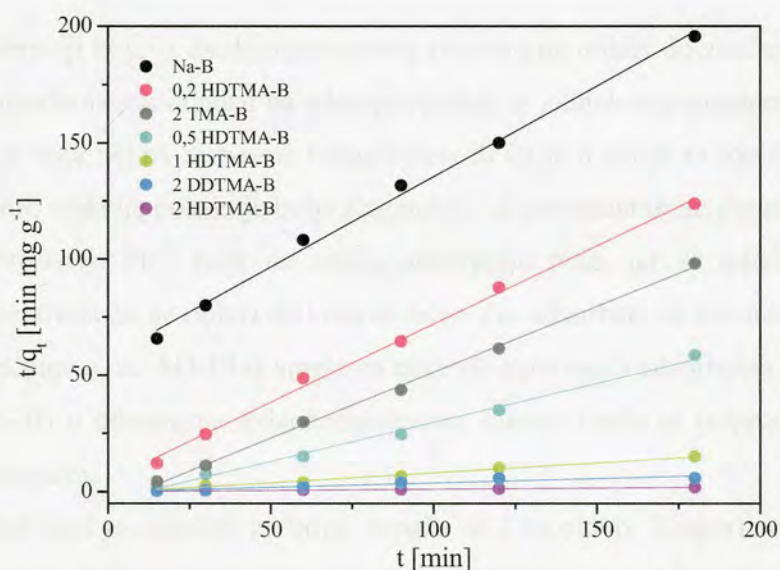
Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$
2,0 HDTMA–B	90,64	$4,5 \times 10^{-2}$	83,85	0,9956	$9,0 \times 10^{-4}$	97,66	0,9986
1,0 HDTMA–B	27,69	$6,5 \times 10^{-3}$	17,70	0,9569	$6,8 \times 10^{-4}$	30,94	0,9423
0,5 HDTMA–B	7,94	$1,2 \times 10^{-2}$	0,32	0,9390	$1,3 \times 10^{-2}$	7,85	0,9938
0,2 HDTMA–B	1,46	$1,2 \times 10^{-2}$	0,31	0,8273	$9,4 \times 10^{-2}$	1,49	0,9982
2,0 DDTMA–B	31,61	$3,0 \times 10^{-3}$	8,49	0,9940	$4,1 \times 10^{-3}$	33,33	1,0000
2,0 TMA–B	3,67	$4,3 \times 10^{-4}$	1,22	0,9176	$1,9 \times 10^{-2}$	2,63	0,9995
Na–B	1,37	$9,4 \times 10^{-3}$	1,47	0,9709	$1,1 \times 10^{-2}$	1,29	0,9978



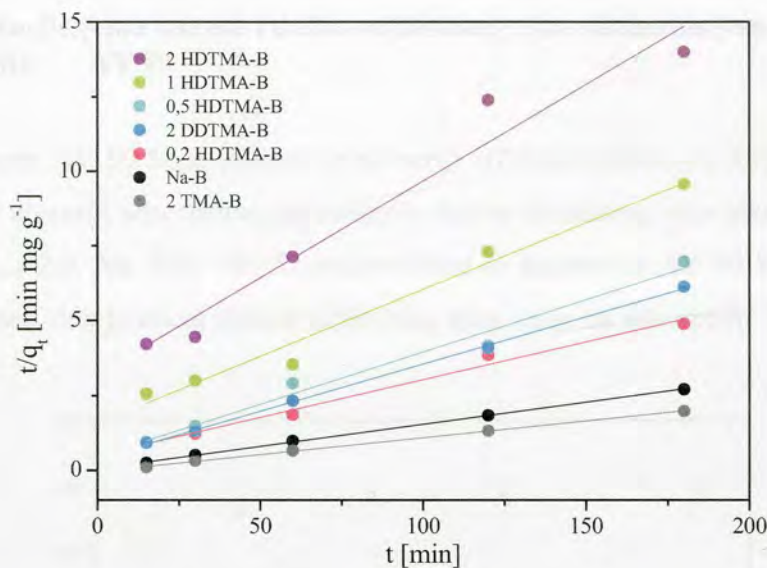
Tabela 10.4. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju jona  $Pb^{2+}$  iz dvokomponentnog rastvora sa AO 10 bojom.

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$
2,0 HDTMA–B	12,87	$1,7 \times 10^{-2}$	17,98	0,8444	$1,5 \times 10^{-3}$	13,87	0,9930
1,0 HDTMA–B	24,70	$1,1 \times 10^{-2}$	9,10	0,9277	$8,6 \times 10^{-3}$	18,30	0,9952
0,5 HDTMA–B	28,89	$1,2 \times 10^{-2}$	14,89	0,9664	$2,5 \times 10^{-3}$	28,60	0,9904
0,2 HDTMA–B	36,81	$1,2 \times 10^{-2}$	17,19	0,7941	$1,3 \times 10^{-3}$	39,62	0,9935
2,0 DDTMA–B	42,50	$4,3 \times 10^{-4}$	27,04	0,7655	$4,8 \times 10^{-3}$	29,41	0,9980
2,0 TMA–B	64,30	$3,0 \times 10^{-3}$	57,54	0,9854	$3,5 \times 10^{-4}$	76,92	0,9960
Na–B	66,12	$1,7 \times 10^{-2}$	11,79	0,9658	$3,3 \times 10^{-3}$	67,39	0,9997

Na slikama 10.13. i 10.14. su predstavljene zavisnosti  $t/q_t = f(t)$  za pseudo drugi red reakcije za adsorpciju AO 10 i  $Pb^{2+}$  iz njihovih dvokomponentnih rastvora na svim ispitanim adsorbentima.



Slika 10.13. Pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju AO 10 iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima.



Slika 10.14. Pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona dvokomponentnog rastvora sa AO 10 bojom.

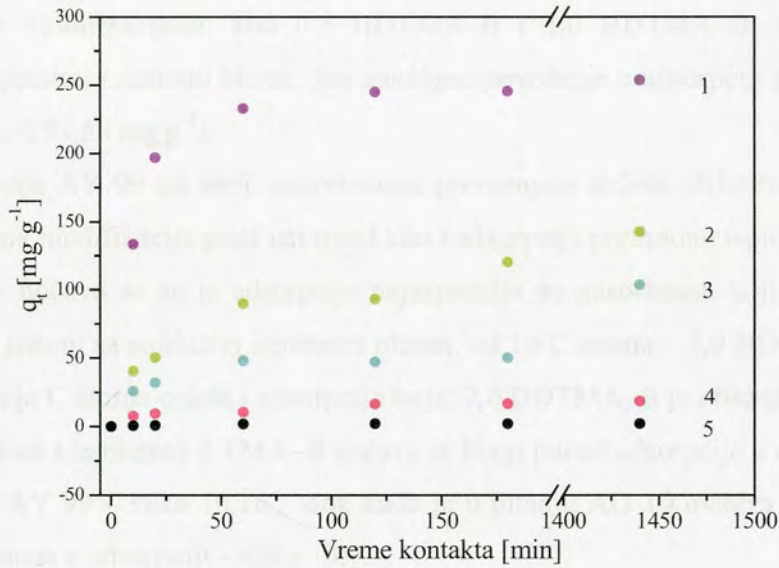
Pri adsorpciji boje iz dvokomponentnog rastvora ne dolazi do značajnijeg odstupanja u ponašanju adsorbenata u odnosu na adsorpciju boje iz jednokomponentnog rastvora [144, 146]. Bilo da je boja jedina rastvorna komponenta ili da je u smeši sa jonima teškog metala pseudo–drugi red reakcije pokazuje bolje slaganje sa eksperimentalnim podacima od pseudo–prvog reda. Prisustvo  $Pb^{2+}$  jona ne ometa adsorpciju boje, jer se adsorpcija odvija na organofilnim centrima pa ne dolazi do konkurencije dva adsorbata za isto adsorpciono mesto. Neznatno povećanje  $q_e$  za AO 10 iz smeše za neke od ispitivanih adsorbenta (0,5 HDTMA–B i 1,0 HDTMA–B) u odnosu na jednokomponentni rastvor može se pripisati uticaju drugih procesnih parametara.

Isti trend koji je zapažen za boju, zapaža se i za olovo. Eksperimentalni podaci za adsorpciju olova iz dvokomponentnog rastvora sa bojom, veoma dobro se slažu sa modelom pseudo–drugog reda. Prisustvo boje ne ometa adsorpciju olova, jer se adsorpcija odvija na neorganskim centrima, pa ne dolazi do konkurencije dva adsorbata za isti centar. Uočeno je manje povećanje  $q_e$  za olovo iz dvokomponentnog rastvora u odnosu na jednokomponentni rastvor za sve organomodifikovane adsorbente. Najbolji adsorbent olova Na–B ima za oko 70 % veću vrednost količine adsorbovanog olova po miligramu adsorbenta u odnosu na količinu adsorbovanog olova iz jednokomponentnog rastvora.

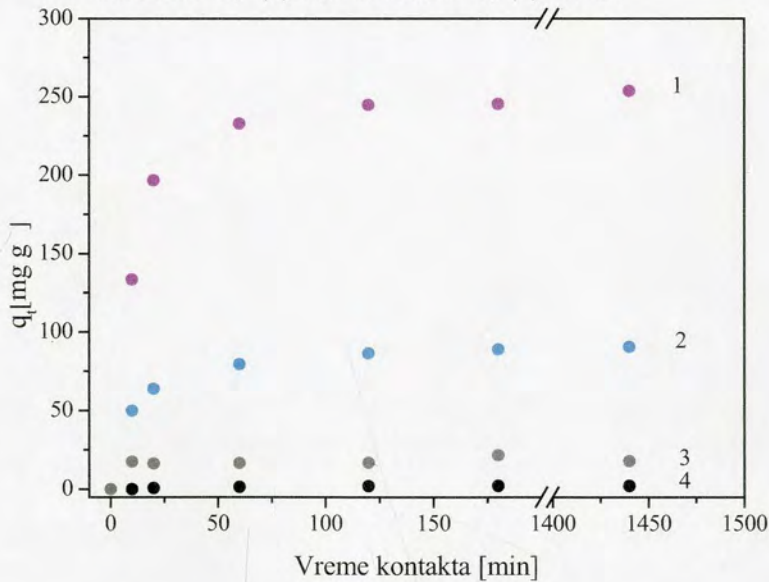


#### 10.2.4. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju AY 99

Adsorpcija AY 99 boje ispitana je na seriji HDTMA–bentonita kod kojih je  $K_{izm}=0,2-2,0$ , kao i na seriji adsorbenasa promenjive dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona, pri čemu je  $K_{izm}=2,0$ . Na slici 10.15. predstavljena je adsorpcija AY 99 boje na HDTMA seriji adsorbenasa, dok je uticaj dužine alifatičnog niza serije na adsorpciju prikazan na slici 10.16.



Slika 10.15. Uticaj  $K_{izm}$  na adsorpciju AY 99: (1) 2,0 HDTMA–B; (2) 1,0 HDTMA–B; (3) 0,5 HDTMA–B; (4) 0,2 HDTMA–B; (5) Na–B.



Slika 10.16. Adsorpcija AY 99 boje na: (1) 2,0 HDTMA–B; (2) 2,0 DDTMA–B; (3) 2,0 TMA–B; (4) Na–B.

Količina adsorbovane AY 99 boje raste sa povećanjem stepena organofilnosti adsorbenasa, odnosno sa povećanjem  $K_{izm}$  u HDTMA-seriji bentonita (slika 10.15.). AY 99 pokazuje visok afinitet prema OB kod kojih je  $K_{izm} \geq 0,5$ , što je naročito izraženo kod 2,0 HDTMA-B, kod kojeg je količina adsorbovane boje  $q_e = 250 \text{ mg g}^{-1}$  [147, 148, 149]. Sa slike 10.15. uočava se da modifikacija Na-B količinom KAAK kojoj odgovara  $K_{izm} = 0,2$ , ne dovodi do bitnog poboljšanja u adsorpciji prema ispitanoj boji, pa tako količina adsorbovane AY 99 na Na-B i 0,2 HDTMA-B se ne razlikuje u velikoj meri. Skok u adsorpciji se zatim uočava daljom modifikacijom: kod 0,5 HDTMA-B i 1,0 HDTMA-B, ali su i njihovi adsorpcioni kapaciteti relativno bliski, dok značajno povećanje u adsorpciji pokazuje tek 2,0 HDTMA-B ( $q_e = 253,68 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Adsorpcija AY 99 na seriji adsorbenasa promenjive dužine alifatičnog niza KAAK kojim je izvršena modifikacija prati isti trend kao i adsorpcija prethodno ispitane AO 10 boje. Sa slike 10.16. uočava se da je adsorpcija najuspešnija na adsorbensu koji je modifikovan alkilamonijum jonom sa najdužim ispitanim nizom od 16 C atoma – 2,0 HDTMA-B, dok sa smanjenjem broja C atoma opada i adsorpcija boje: 2,0 DDTMA-B je efikasniji adsorbent od 2,0 TMA-B. Kod adsorbensa 2 TMA-B uočava se blagi porast adsorpcije u odnosu na Na-B kada se radi o AY 99 – slika 10.16., dok kada je u pitanju AO 10 ovakva modifikacija ne dovodi do promena u adsorpciji – slika 10.7.

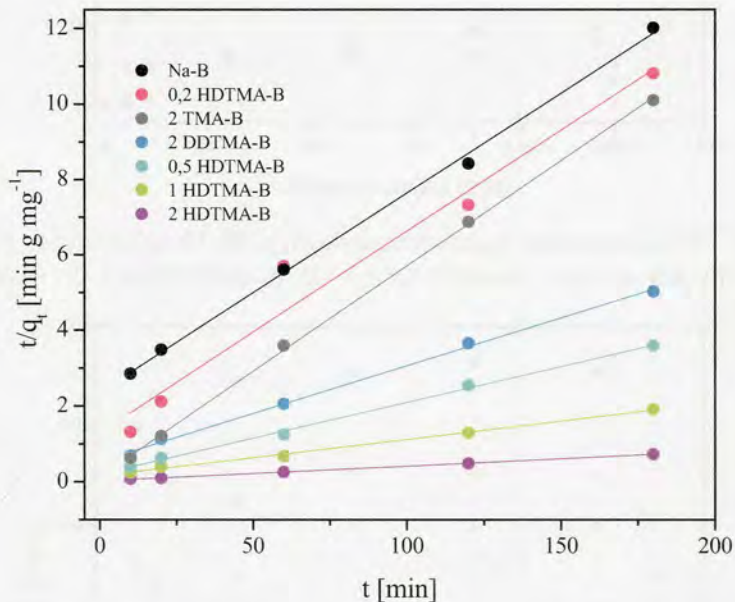


### 10.2.4.1. Kinetička studija za adsorpciju AY 99 iz jednokomponentnog rastvora

U tabeli 10.5. predstavljeni su kinetički parametri za adsorpciju AY 99 iz jednokomponentnog rastvora na svim modifikovanim bentonitima, a dobijeni na osnovu modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Na slici 10.17. je za iste adsorpcijske procese prikazan kinetički model pseudo-drugog reda.

Tabela 10.5. Kinetički parametri izračunati za pseudo-prvi i pseudo-drugi red reakcije za AY 99 iz jednokomponentnog rastvora

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo-prvi red reakcije			Pseudo-drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$ /	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$ /
2,0 HDTMA-B	253,68	$2,6 \times 10^{-3}$	81,66	0,9182	$3,6 \times 10^{-4}$	250,00	1,0000
1,0 HDTMA-B	142,25	$4,4 \times 10^{-4}$	91,44	0,9182	$9,9 \times 10^{-5}$	166,67	0,9985
0,5 HDTMA-B	103,53	$3,8 \times 10^{-4}$	72,77	0,8408	$8,6 \times 10^{-5}$	111,11	0,9920
0,2 HDTMA-B	18,34	$2,2 \times 10^{-3}$	12,05	0,9571	$2,2 \times 10^{-3}$	18,87	0,9995
2,0 DDTMA-B	88,88	$1,3 \times 10^{-3}$	1,67	0,9690	$1,3 \times 10^{-3}$	90,91	1,0000
2,0 TMA-B	21,44	$4,0 \times 10^{-4}$	5,26	0,9879	$2,5 \times 10^{-3}$	21,74	0,9995
Na-B	2,056	$7,5 \times 10^{-5}$	19,68	0,8712	$1,71 \times 10^{-2}$	2,35	0,9975



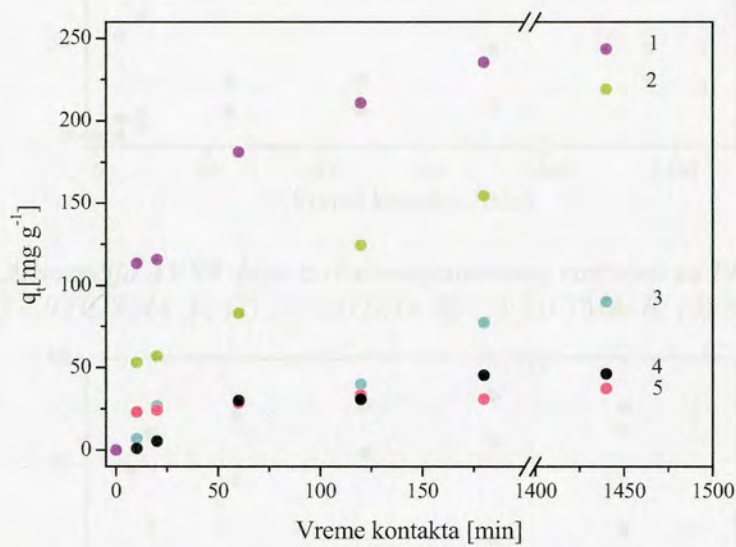
Slika 10.17. Pseudo-drugi red reakcije za adsorpciju AY 99 iz jednokomponentnog rastvora.

Vrednosti korelacionih koeficijenata pseudo drugog reda reakcije za AY 99 su bliži jedinici ( $r_2 > 0,99$ ) u odnosu na korelacione koeficijente pseudo-prvog reda, dok su izračunate vrednosti za  $q_e$  pseudo drugog reda bliže eksperimentalno dobijenim vrednostima. Na osnovu ovako dobijenih rezultata, sledi da kinetika adsorpcije AY 99 na svim ispitanim

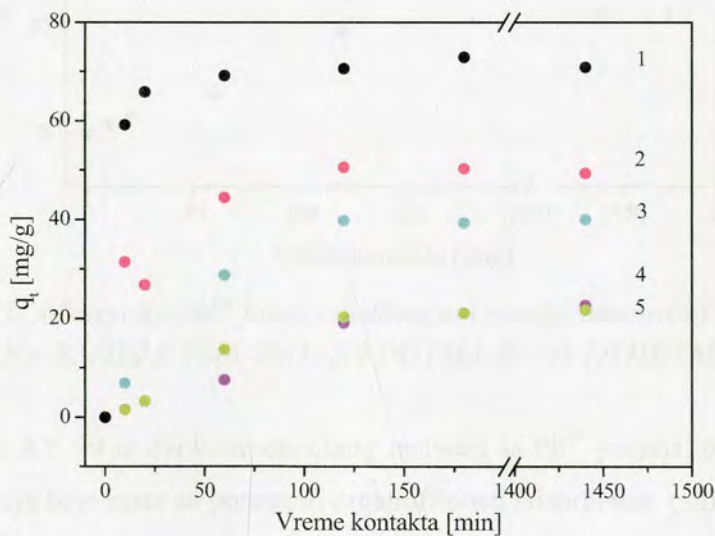
adsorbentima odgovara kinetici pseudo drugog reda, što ukazuje na to da dolazi do formiranja veze između molekula adsorbata i adsorbensa – odnosno da je u pitanju hemisorpcija boje [145].

### 10.2.5. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje AY 99 i $Pb^{2+}$ jona iz njihovog dvokomponentnog rastvora

Na slici 10.18. predstavljena je adsorpcija AY 99 boje iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima na HDTMA seriji adsorbenasa sa  $K_{izm}=0,2-2,0$ , dok je na slici 10.19. prikazana adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona na istoj seriji.



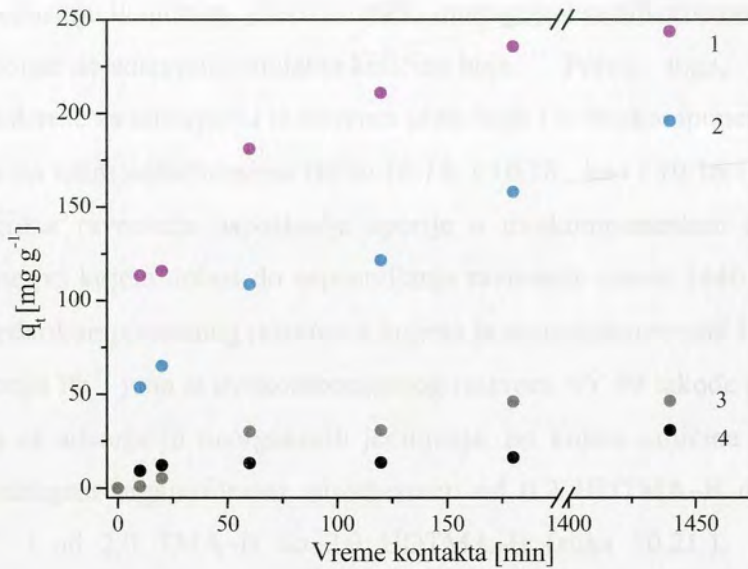
Slika 10.18. Adsorpcija AY 99 iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima na: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 1,0 HDTMA-B; (3) 0,5 HDTMA-B; (4) Na-B; (5) 0,2 HDTMA-B.



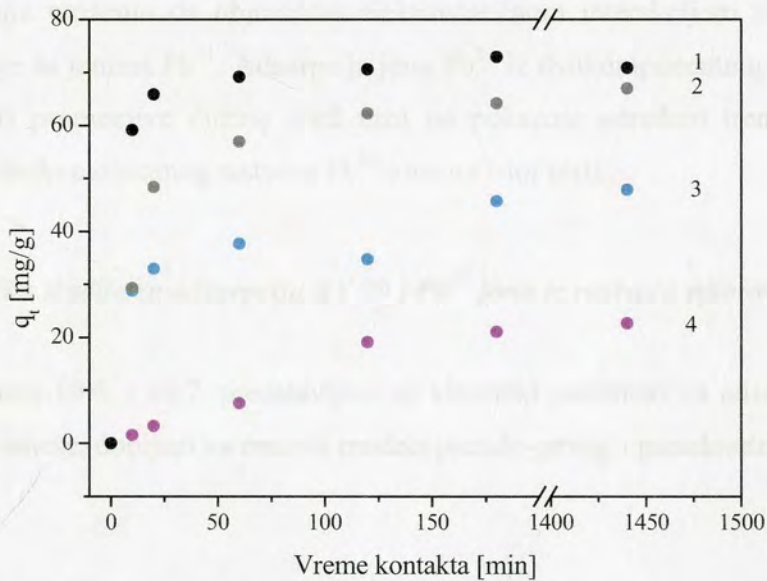
Slika 10.19. Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona iz dvokomponentnog rastvora sa AY 99 na: (1) Na-B (2) 0,2 HDTMA-B; (3) 0,5 HDTMA-B; (4) 2,0 HDTMA-B; (5) 1,0 HDTMA-B.



Uticaj dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona kojim je izvršena modifikacija na adsorpciju AY 99 boje i  $Pb^{2+}$  jona iz njihove smeše je prikazan na slici 10.20. i 10.21.



Slika 10.20. Adsorpcija AY 99 boje iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima na: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 2,0 DDTMA-B; (3) 2,0 TMA-B; (4) Na-B.



Slika 10.21. Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona iz dvokomponentnog rastvora sa AY 99 na: (1) Na-B; (2) 2,0 TMA-B; (3) 2,0 DDTMA-B; (4) 2,0 HDTMA-B.

Adsorpcija AY 99 iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima, prati utvrđeni trend pri kojem adsorpcija boje raste sa porastom organofilnosti adsorbensa (slike 10.18. i 10.20.). Međutim, poredeći količine adsorbovane boje AY 99 iz jednokomponentnog i dvokomponentnog rastvora, dolazimo do zaključka da je adsorpcija uspešnija iz

dvokomponentnih rastvora za sve adsorbense. Ovakvo poboljšanje adsorpcije nije uočeno samo za 2,0 HDTMA–B jer je na ovom adsorbensu u oba slučaja adsorbovana celokupna količina boje iz rastvora. Pretpostavka je da AY 99 pored adsorpcije unutar organske faze formirane u međusloju bentonita, elektrostatički interaguje i sa adsorbovanim jonima  $Pb^{2+}$ , te i na taj način dolazi do adsorpcije dodatne količine boje. Pored toga, ako posmatramo adsorpcione izoterme za adsorpciju iz rastvora same boje i iz dvokomponentnog rastvora boje sa  $Pb^{2+}$  jonima na istim adsorbensima (slike 10.15. i 10.18., kao i 10.16 i 10.20.), uočavamo da se adsorpciona ravnoteža uspostavlja sporije u dvokomponentnm rastvoru. U većini slučajeva vreme pri kojem dolazi do uspostavljanja ravnoteže iznosi 1440 min, za razliku od adsorpcije iz jednokomponentnog rastvora u kojima je ravnotežno vreme 180 min.

Adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona iz dvokomponentnog rastvora AY 99 takođe prati utvrđeni trend karakterističan za adsorpciju neorganskih jedinjenja, po kojem količina adsorbovanih jona opada sa povećanjem organofilnosti adsorbenasa: od 0,2 HDTMA–B do 2,0 HDTMA–B (slika 10.19.) i od 2,0 TMA–B do 2,0 HDTMA–B (slika 10.21.). Poredeći količinu adsorbovanih jona  $Pb^{2+}$  iz jednokomponentnog i dvokomponentnih rastvora uočavamo da je adsorpcija neznatno efikasnija iz dvokomponentnog rastvora kada se radi o HDTMA–seriji, što najverovatnije možemo da objasnimo elektrostatičnom interakcijom sulfonskih grupa adsorbovane boje sa jonima  $Pb^{2+}$ . Adsorpcija jona  $Pb^{2+}$  iz dvokomponentnog rastvora sa AY 99 na seriji OB promenjive dužine alkil niza ne pokazuje određeni trend u odnosu na adsorpciju iz jednokomponentnog rastvora  $Pb^{2+}$  jona na istoj seriji.

#### ***10.2.5.1 Kinetička studija za adsorpciju AY 99 i $Pb^{2+}$ jona iz rastvora njihove smeše***

U tabelama 10.6. i 10.7. predstavljeni su kinetički parametri za adsorpciju AY 99 i  $Pb^{2+}$  iz rastvora smeše, dobijeni na osnovu modela pseudo–prvog i pseudo–drugog reda.



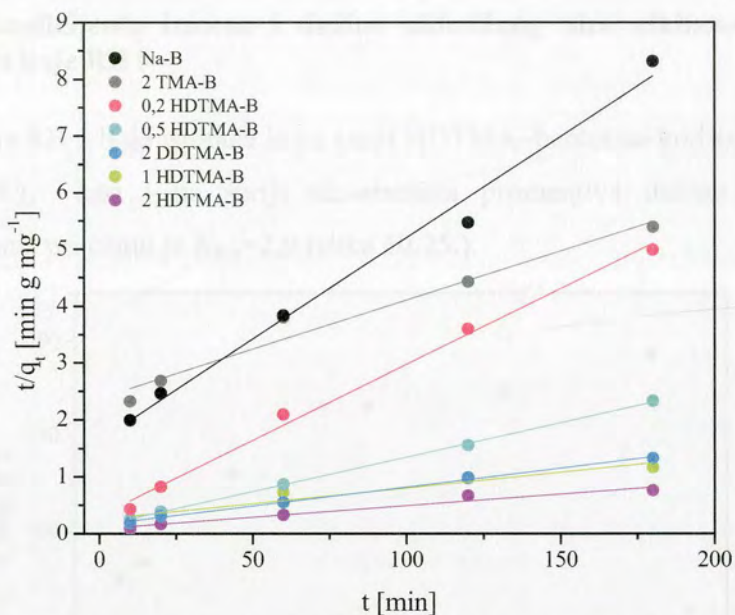
Tabela 10.6. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju AY 99 boje iz smeše sa  $Pb^{2+}$ .

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$
2,0 HDTMA–B	243,56	$2,6 \times 10^{-3}$	181,55	0,9138	$2,0 \times 10^{-3}$	250,00	0,9995
1,0 HDTMA–B	219,23	$8,7 \times 10^{-4}$	181,97	0,9965	$4,8 \times 10^{-5}$	250,00	0,9985
0,5 HDTMA–B	90,13	$1,3 \times 10^{-3}$	43,95	0,9209	$5,5 \times 10^{-4}$	90,91	0,9995
0,2 HDTMA–B	37,21	$2,7 \times 10^{-3}$	18,24	0,9889	$2,2 \times 10^{-3}$	38,46	0,9995
2,0 DDTMA–B	195,73	$4,3 \times 10^{-3}$	284,44	0,8678	$7,0 \times 10^{-5}$	250,00	0,9290
2,0 TMA–B	30,67	$3,4 \times 10^{-4}$	20,23	0,9160	$5,7 \times 10^{-3}$	16,39	0,9930
Na–B	46,31	$2,2 \times 10^{-3}$	47,64	0,9592	$8,8 \times 10^{-5}$	55,56	0,9413

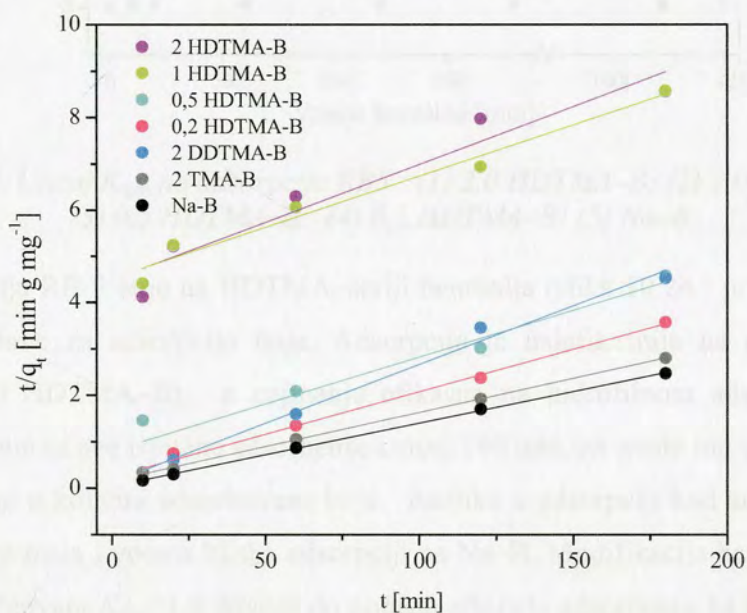
Tabela 10.7. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju  $Pb^{2+}$  iz smeše sa AY 99 bojom.

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$
2,0 HDTMA–B	22,65	$2,6 \times 10^{-3}$	28,12	0,9853	$9,9 \times 10^{-6}$	125,00	0,5840
1,0 HDTMA–B	21,65	$3,9 \times 10^{-3}$	25,88	0,9895	$1,8 \times 10^{-5}$	100,00	0,5050
0,5 HDTMA–B	39,95	$4,8 \times 10^{-3}$	28,64	0,8521	$5,0 \times 10^{-4}$	50,00	0,9721
0,2 HDTMA–B	50,60	$6,5 \times 10^{-3}$	25,71	0,8025	$1,3 \times 10^{-3}$	55,56	0,9970
2,0 DDTMA–B	47,85	$1,7 \times 10^{-3}$	21,53	0,8567	$2,0 \times 10^{-3}$	45,45	0,9803
2,0 TMA–B	66,98	$2,6 \times 10^{-3}$	29,44	0,9659	$1,2 \times 10^{-3}$	71,43	0,9995
Na–B	73,00	$4,8 \times 10^{-3}$	18,79	0,9338	$4,1 \times 10^{-3}$	76,92	0,9995

Na slikama 10.22. i 10.23. su predstavljene zavisnosti  $st/t/q_t = f(t)$  za pseudo drugi red reakcije za adsorpciju AY 99 i  $Pb^{2+}$  iz njihove smeše na svim ispitanim adsorbentima.



Slika 10.22. Pseudo– drugi red reakcije za adsorpciju AY 99 iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima.



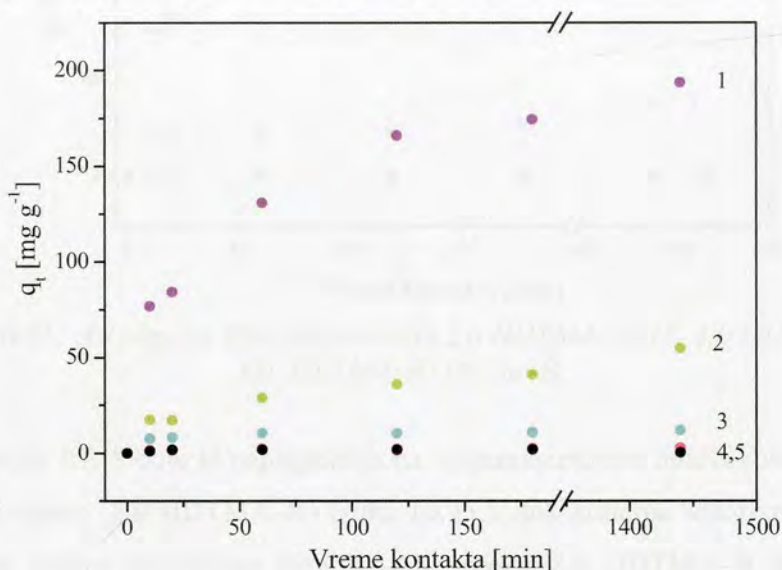
Slika 10.23. Pseudo– drugi red reakcije za adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona iz dvokomponentnog rastvora sa AY 99.

Prikazani rezultati kinetičke studije ukazuju da adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona i AY 99 iz dvokomponentnog rastvora u svim ispitanim sistemima odgovara kinetici pseudo–drugog reda, što na osnovu literaturnih podataka ukazuje na stvaranje hemijske veze između adsorbata i adsorbensa [145, 150].



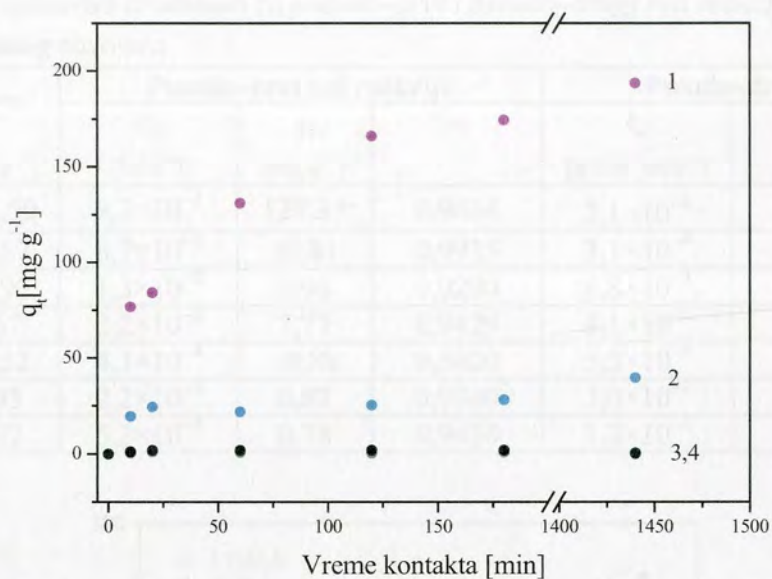
### 10.2.6. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje RB 5

Adsorpcija RB 5 boje ispitana je na seriji HDTMA–bentonita kod kojih je  $K_{izm} = 0,2$ – $2,0$  (slika 10.24.), kao i na seriji adsorbenasa promjenjive dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona, pri čemu je  $K_{izm} = 2,0$  (slika 10.25.).



Slika 10.24. Uticaj  $K_{izm}$  na adsorpciju RB5 : (1) 2,0 HDTMA–B; (2) 1,0 HDTMA–B; (3) 0,5 HDTMA–B; (4) 0,2 HDTMA–B; (5) Na–B.

Adsorpcija RB 5 boje na HDTMA–seriji bentonita (slika 10.24.) prati već prethodno utvredene trendove za adsorpciju boja. Adsorpcija je najefikasnija na najorganofilnijem adsorbensu (2,0 HDTMA–B), a najmanje efikasna na hidrofilnom adsorbensu (Na–B). Ravnotežno vreme za sve ispitane adsorbense iznosi 180 min, jer posle tog vremena ne dolazi do bitnije razlike u količini adsorbovane boje. Razlika u adsorpciji kod adsorbenasa čija je  $K_{izm} = 0,2$  i  $0,5$  je mala i veoma bliska adsorpciji na Na–B. Modifikacija bentonita količinom KAAK kojoj odgovara  $K_{izm} = 1,0$  dovodi do porasta afiniteta adsorbensa ka RB 5, pa količina adsorbovane boje iznosi  $q_e = 50 \text{ mg g}^{-1}$ . Količina adsorbovane boje u ravnotežnom vremenu je najveća na 2 HDTMA–B i iznosi  $q_e = 193 \text{ mg g}^{-1}$ .



Slika 10.25. Adsorpcija RB5 boje na: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 2,0 DDTMA-B; (3) 2,0 TMA-B; (4) Na-B.

Adsorpcija RB 5 boje je najuspešnija na organobentonitu modifikovanom KAAK sa najdužim alkil nizom (2,0 HDTMA-B) (slika 10.25.), dok količina adsorbovane boje opada sa smanjenjem dužine alifatičnog niza KAAK: preko 2,0 DDTMA-B do 2,0 TMA-B. Modifikacija bentonita kratkolančanim TMA katjonom ne dovodi do promena u adsorpcionim svojstvima prema boji RB 5 u odnosu na Na-B, jer je u oba slučaja podjednako neuspešna (krive 3 i 4 na slici 10.25.).

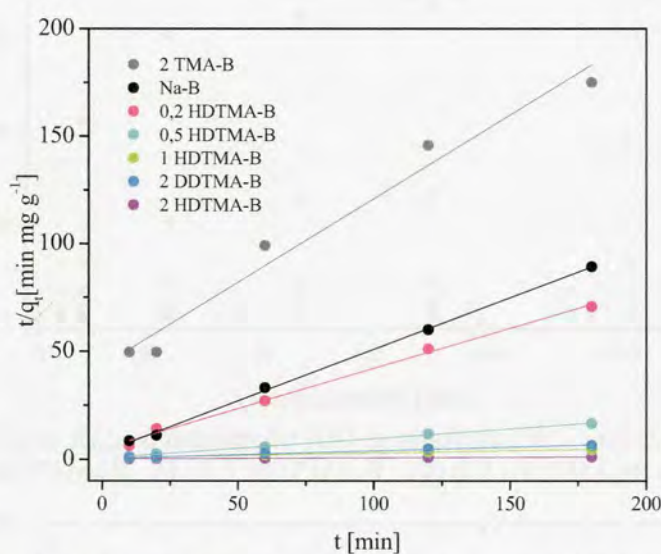
#### 10.2.6.1 Kinetička studija za adsorpciju RB 5 iz jednokomponentnog rastvora

U tabeli 10.8. predstavljeni su kinetički parametri za adsorpciju RB 5 iz jednokomponentnog rastvora na svim modifikovanim bentonitima, koji su dobijeni na osnovu modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Na slici 10.26. je za iste adsorpcione procese prikazan kinetički model pseudo-drugog reda.



Tabela 10.8. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za RB 5 iz jednokomponentnog rastvora

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$
2,0 HDTMA–B	193,59	$9,2 \times 10^{-3}$	127,35	0,9884	$2,1 \times 10^{-4}$	200,00	0,9995
1,0 HDTMA–B	54,67	$8,7 \times 10^{-4}$	39,81	0,9935	$3,1 \times 10^{-4}$	58,83	0,9995
0,5 HDTMA–B	11,90	$1,3 \times 10^{-3}$	3,96	0,9290	$6,8 \times 10^{-3}$	12,05	0,9995
0,2 HDTMA–B	2,67	$2,2 \times 10^{-3}$	1,77	0,9429	$1,1 \times 10^{-2}$	2,74	0,9970
2,0 DDTMA–B	39,52	$4,3 \times 10^{-4}$	18,88	0,8620	$5,3 \times 10^{-4}$	41,67	0,9985
2,0 TMA–B	1,03	$2,2 \times 10^{-3}$	0,87	0,9940	$3,0 \times 10^{-2}$	1,05	0,9995
Na–B	2,02	$5,2 \times 10^{-3}$	0,78	0,9434	$1,3 \times 10^{-1}$	2,02	1,0000

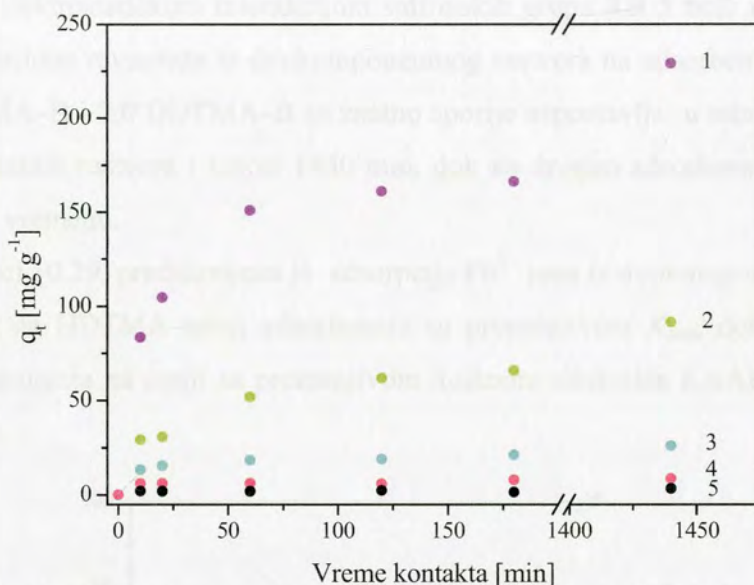


Slika 10.26. Pseudo–drugi red za adsorpciju RB 5 boje.

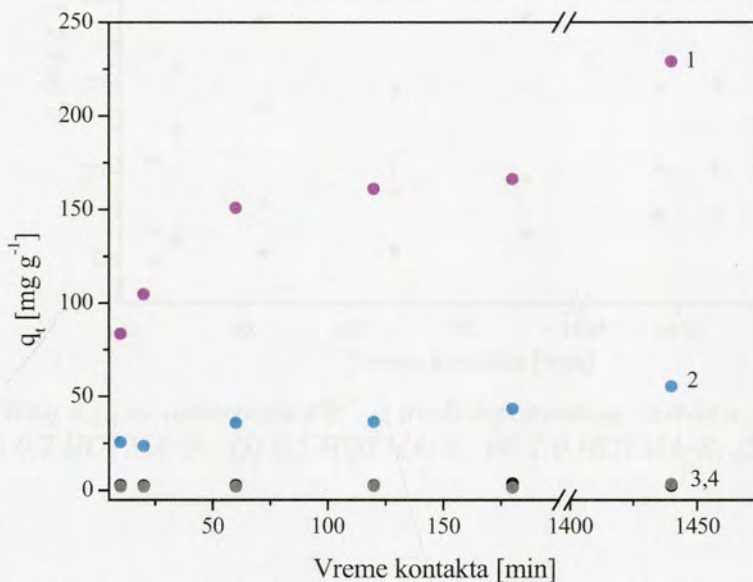
Poredeći rezultate kinetičke studije za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije (tabela 10.8.), kao i u prethodno ispitanim adsorpcionim sistemima, uočavamo da pseudo–drugi red reakcije znatno bolje opisuje adsorpcione procese za RB 5 boju. Ovakvi rezulteti ukazuju da dolazi do hemisorpcije boje jer se sistem bolje uklapa u kinetiku pseudo–drugog reda [145]. Korelacioni koeficijenti za pseudo–drugi red za svaki adsorpcioni sistem *adsorbens/RB 5* je bliži jedinici u odnosu na pseudo–prvi red, dok su vrednosti teorijski izračunate  $q_{max}$  se odlično poklapaju sa eksperimentalno dobijenom  $q_e^{exp}$ .

### 10.2.7. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju boje RB 5 i $Pb^{2+}$ jona iz rastvora njihove smeše

Na slici 10.27. predstavljena je adsorpcija RB 5 boje iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima na HDTMA seriji adsorbenasa sa promenjivom  $K_{izm}$ , kao i na seriji sa promenjivom dužinom alkil niza KAAK (slika 10.28.).



Slika 10.27. Uticaj  $K_{izm}$  na adsorpciju RB5 iz smeše sa  $Pb^{2+}$  : (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 1,0 HDTMA-B; (3) 0,5 HDTMA-B; (4) 0,2 HDTMA-B; (5) Na-B.

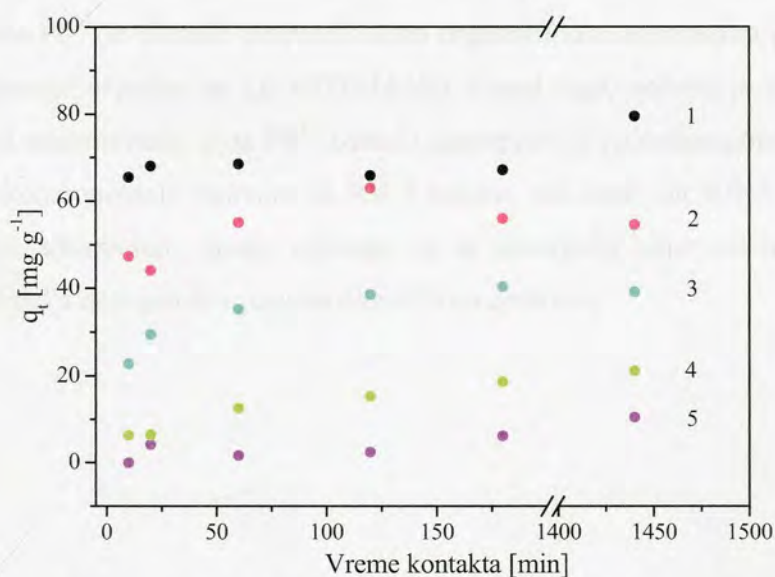


Slika 10.28. Uticaj dužine alifatičnog niza na adsorpciju RB 5 iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  na: (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 2,0 DDTMA-B; (3) 2,0 TMA-B; (4) Na-B.

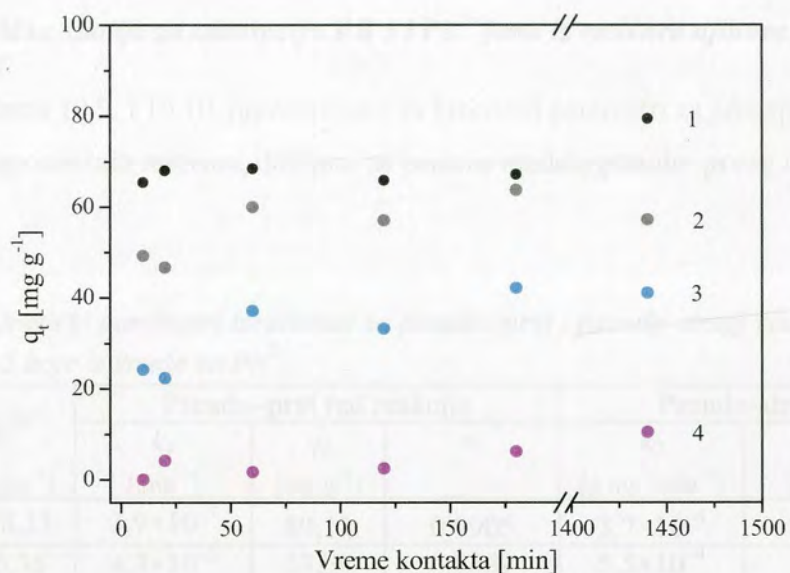


Organofilnost adsorbentosa i ovde je od presudnog značaja za količinu adsorbovane boje koja raste: sa povećanjem  $K_{izm}$  u HDTMA– seriji (slika 10.27.) i sa povećanjem dužine alifatičnog niza KAAK upotrebljenog za modifikaciju (slika 10.28). Adsorpcija boje RB 5 iz dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$  jonima je uspešnija u odnosu na jednokomponentni rastvor boje na svim ispitanim adsorbensima (slike 10.27. i 10.28.), što i u ovom adsorpcionom sistemu ukazuje na dodatnu adsorpciju boje iz dvokomponentnih rastvora koja se ostvaruje elektrostatičkom interakcijom sulfonskih grupa RB 5 boje i adsorbovanih jona  $Pb^{2+}$ . Adsorpciona ravnoteža iz dvokomponentnog rastvora na adsorbensima 2,0 HDTMA–B, 1,0 HDTMA–B i 2,0 DDTMA–B se znatno sporije uspostavlja u odnosu na ravnotežu iz jednokomponentnih rastvora i iznosi 1440 min, dok na drugim adsorbensima nema razlike u ravnotežnom vremenu.

Na slici 10.29. predstavljena je adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona iz dvokomponentnog rastvora sa RB 5 bojom na HDTMA–seriji adsorbentosa sa promenjivom  $K_{izm}$ , dok je na slici 10.30. prikazana adsorpcija na seriji sa promenjivom dužinom alkil niza KAAK kojim je izvršena modifikacija.



Slika 10.29. Uticaj  $K_{izm}$  na adsorpciju  $Pb^{2+}$  iz dvokomponentnog rastvora sa RB 5 bojom na: (1) Na–B; (2) 0,2 HDTMA–B; (3) 0,5 HDTMA–B; (4) 1,0 HDTMA–B; (5) 2,0 HDTMA–B.



Slika 10.30. Uticaj dužine alifatičnog niza na adsorpciju  $Pb^{2+}$  iz dvokomponentnog rastvora sa sa RB 5 na: (1) Na-B; (2) 2,0 TMA-B; (3) 2,0 DDTMA-B; (4) 2,0 HDTMA-B.

Adsorpcija jona  $Pb^{2+}$  iz dvokomponentnog rastvora sa RB 5 prati isti trend kao i kada se radi o adsorpciji iz jednokomponentnog rastvora  $Pb^{2+}$  jona, koji ukazuje na to da količina adsorbovanih jona  $Pb^{2+}$  je obrnuto proporcionalna organofilnosti adsorbensa (najuspešnija je na Na-B, a najmanje uspešna na 2,0 HDTMA-B). Pored toga, uočeno je da nema bitnije razlike u količini adsorbovanih jona  $Pb^{2+}$  između adsorpcije iz jednokomponentnog rastvora  $Pb^{2+}$  jona i dvokomponentnih rastvora sa RB 5 bojom, što znači da RB 5 i joni  $Pb^{2+}$  ne konkurišu za ista adsorpciona mesta, odnosno da se adsorpcija boje vrši na organofilnim centrima, a adsorpcija neorganskih jona na hidrofilnim centrima.



### 10.2.7.1. Kinetička studija za adsorpciju RB 5 i $Pb^{2+}$ jona iz rastvora njihove smeše

U tabelama 10.9. i 10.10. predstavljeni su kinetički parametri za adsorpciju RB 5 i  $Pb^{2+}$  iz dvokomponentnih rastvora, dobijeni na osnovu modela pseudo–prvog i pseudo–drugog reda.

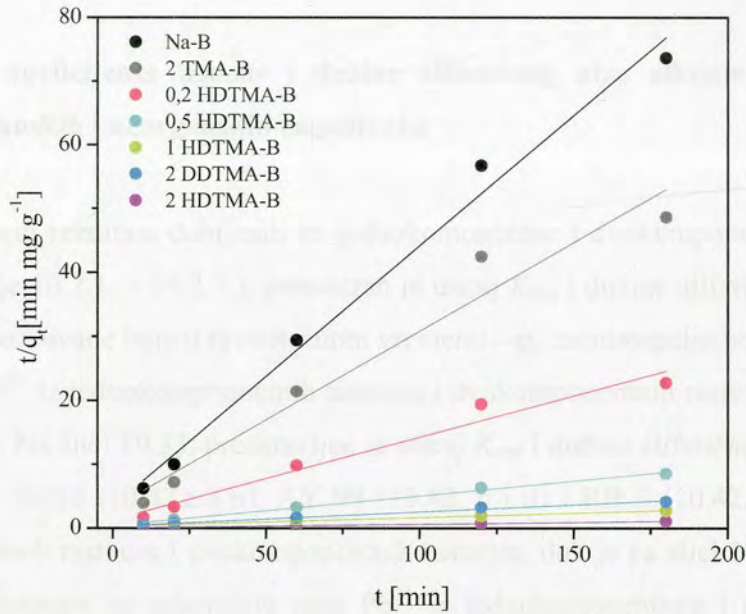
Tabela 10.9. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju RB 5 boje iz smeše sa  $Pb^{2+}$ .

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$
2,0 HDTMA–B	168,33	$3,9 \times 10^{-3}$	89,13	0,9905	$3,7 \times 10^{-4}$	200,00	0,9995
1,0 HDTMA–B	66,36	$4,3 \times 10^{-3}$	57,54	0,9889	$5,5 \times 10^{-4}$	76,92	0,9975
0,5 HDTMA–B	22,03	$2,2 \times 10^{-3}$	9,23	0,9670	$5,0 \times 10^{-3}$	21,74	0,9975
0,2 HDTMA–B	8,01	$2,6 \times 10^{-3}$	3,43	0,7804	$1,3 \times 10^{-2}$	7,75	0,9828
2,0 DDTMA–B	55,47	$8,7 \times 10^{-4}$	31,92	0,9555	$1,5 \times 10^{-3}$	45,45	0,9930
2,0 TMA–B	3,70	$7,4 \times 10^{-3}$	4,52	0,6440	$2,4 \times 10^{-2}$	3,62	0,9793
Na–B	3,50	$1,5 \times 10^{-4}$	1,35	/	$4,9 \times 10^{-2}$	2,45	0,9945

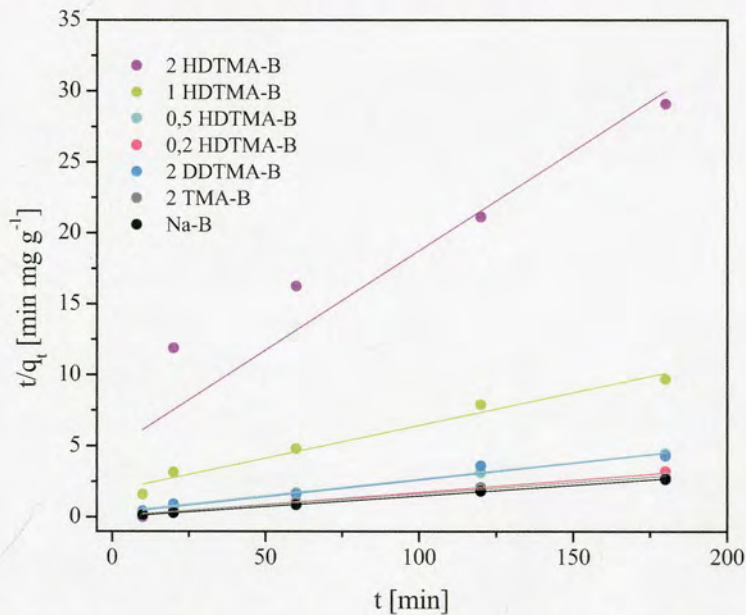
Tabela 10.10. Kinetički parametri izračunati za pseudo–prvi i pseudo–drugi red reakcije za adsorpciju jona  $Pb^{2+}$  iz smeše sa RB 5.

Adsorbens	$q_e^{exp}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	Pseudo–prvi red reakcije			Pseudo–drugi red reakcije		
		$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_1$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$r_2$ /
2,0 HDTMA–B	10,45	$8,7 \times 10^{-4}$	6,76	0,8420	$3,0 \times 10^{-3}$	10,47	0,9854
1,0 HDTMA–B	21,07	$1,7 \times 10^{-3}$	17,14	0,9899	$1,2 \times 10^{-3}$	21,74	0,9869
0,5 HDTMA–B	40,29	$2,6 \times 10^{-3}$	15,63	0,9762	$2,3 \times 10^{-3}$	43,48	0,9995
0,2 HDTMA–B	62,97	$8,7 \times 10^{-4}$	16,33	0,8781	$5,8 \times 10^{-3}$	58,82	0,9955
2,0 DDTMA–B	42,08	$3,0 \times 10^{-3}$	24,95	0,9849	$1,6 \times 10^{-3}$	43,48	0,9849
2,0 TMA–B	63,75	$1,3 \times 10^{-3}$	15,74	0,9317	$2,4 \times 10^{-3}$	66,67	0,9970
Na–B	79,48	$2,7 \times 10^{-4}$	13,87	0,9690	$5,6 \times 10^{-2}$	76,92	0,9995

Na slikama 10.31. i 10.32. su prikazane zavisnosti  $t/q_t = f(t)$  za pseudo drugi red reakcije adsorpcije RB 5 i jona  $Pb^{2+}$  iz njihovog dvokomponentnog rastvora.



Slika 10.31. Pseudo drugi red reakcije za adsorpciju RB 5 iz smeše sa  $Pb^{2+}$ .



Slika 10.32. Pseudo drugi red reakcije za adsorpciju  $Pb^{2+}$  iz smeše sa RB 5.

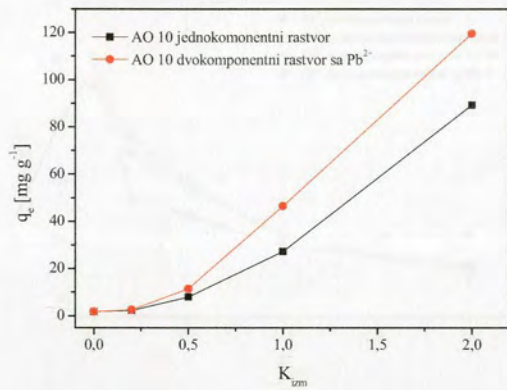
Kao i u prethodnim adsorpcionim studijama u kojima je proučavana kinetika adsorpcije boje i jona  $Pb^{2+}$  na ispitanim adsorbentima, izračunati kinetički parametri i ovde ukazuju da se radi o hemisorpciji koja može da se opiše kinetičkim modelom pseudo-drugog reda [145]. Iz tabela 10.9. i 10.10. i slika 10.31. i 10.32. se vidi da su koeficijenti korelacije



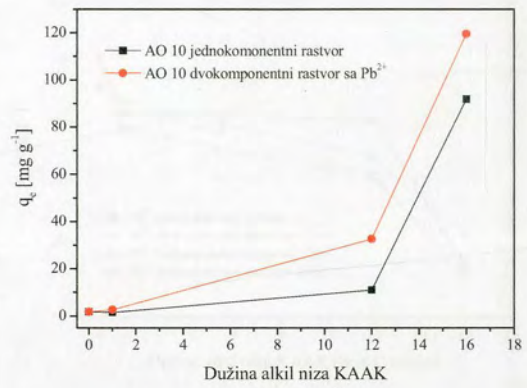
za pseudo–drugi red imaju vrednosti bliže 1 u odnosu na koeficijente korelacije pseudo–prvog reda, dok su vrednosti  $q_{max}$  vrlo bliske eksperimentalno dobijenim  $q_e^{exp}$ .

### 10.2.8. Uticaj koeficijenta izmene i dužine alifatičnog niza alkilamonijum jona na adsorpciju organskih i neorganskih zagađivača

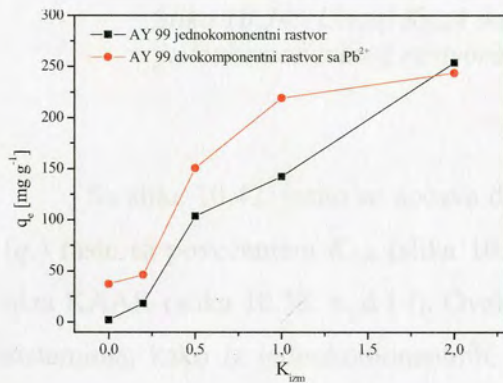
Sumiranjem rezultata dobijenih za jednokomponentne i dvokomponentne adsorpcione studije (Poglavlja 10.2.1. – 10.2.7.), posmatran je uticaj  $K_{izm}$  i dužine alifatičnog niza KAAK na količinu adsorbovane boje u ravnotežnom vremenu –  $q_e$  za adsorpciju boja AO 10, AY 99 i RB 5 i jona  $Pb^{2+}$  iz jednokomponentnih rastvora i dvokomponentnih rastvora svake ispitane boje i jona  $Pb^{2+}$ . Na slici 10.33. predstavljen je uticaj  $K_{izm}$  i dužine alifatičnog niza KAAK na adsorpciju boja AO10 (10.42.a i b), AY 99 (10.42. c i d) i RB 5 (10.42.e i f) iz njihovih jednokomponentnih rastvora i dvokomponentnih rastvora, dok je na slici 10.34. predstavljen uticaj istih parametara na adsorpciju jona  $Pb^{2+}$  iz jednokomponentnog i dvokomponentnih rastvora sa ispitanim bojama (10.34 a i b).



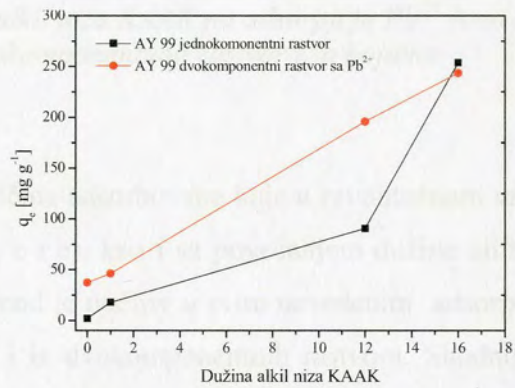
(a)



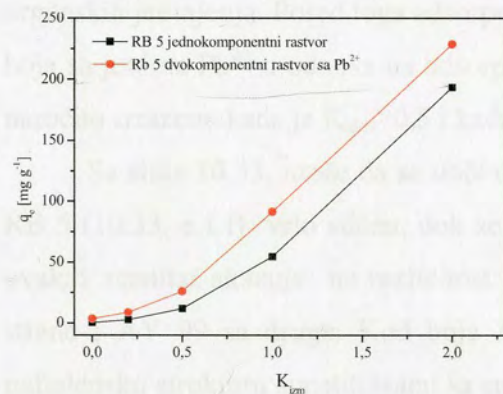
(b)



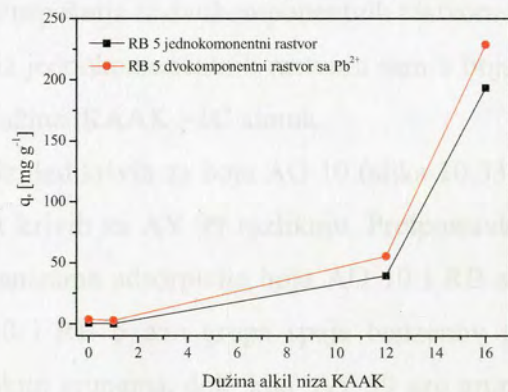
(c)



(d)



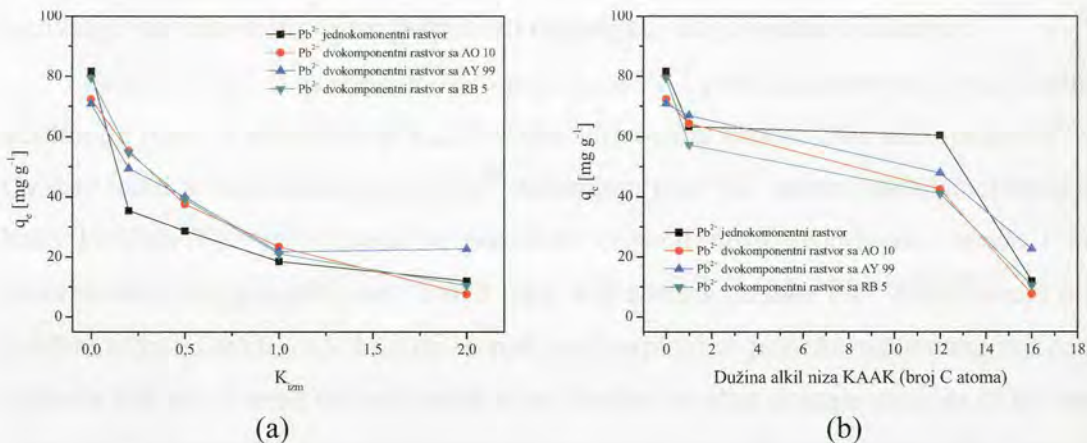
(e)



(f)

Slika 10.33. Uticaj  $K_{izm}$  i dužine alifatičnog niza KAAK na adsorpciju boja AO 10, AY 99 i RB 5 iz jednodokomponentnog rastvora i dvokomponentnog rastvora sa  $Pb^{2+}$ .





Slika 10.34. Uticaj  $K_{izm}$  i dužine alkil niza KAAK na adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona iz jednokomponentnog rastvora i dvokomponentnog rastvora sa bojama.

Sa slike 10.42. jasno se uočava da količina adsorbovane boje u ravnotežnom vremenu ( $q_e$ ) raste sa povećanjem  $K_{izm}$  (slika 10.33 a, c i e), kao i sa povećanjem dužine alifatičnog niza KAAK (slika 10.33. b, d i f). Ovakav trend je uočljiv u svim navedenim adsorpcionim sistemima, kako iz jednokomponentnih, tako i iz dvokomponentnih rastvora. Shodno tome, nesumnjivo je da je organofilnost površine od presudnog značaja kada se radi o adsorpciji organskih jedinjenja. Pored toga adsorpcija je uspešnija iz dvokomponentnih rastvora ispitnih boja sa jonima  $Pb^{2+}$  u odnosu na adsorpciju iz jednokomponentnih rastvora samih boja, što je naročito izraženo kada je  $K_{izm} > 0,5$  i kada je dužina KAAK  $> 1C$  atoma.

Sa slike 10.33. može da se uoči da je izgled krivih za boje AO 10 (slika 10.33 a i b) i RB 5 (10.33. e i f) vrlo sličan, dok se oblik krivih za AY 99 razlikuju. Pretpostavka je da ovakav rezultat ukazuje na različitost mehanizama adsorpcije boja AO 10 i RB sa jedne strane i AY 99 sa druge. Kod boja AO 10 i RB 5 azo grupa spaja benzenov prsten i naftalensku strukturu supstituisanu sa sulfonskim grupama, dok kod AY 99 azo grupa ima i ulogu elektron-donora u kompleksu sa trovalentnim hromom. Ispitane boje se razlikuju i u polarnosti kojoj u najvećoj meri doprinose sulfonske grupe. Boja AY 99 ima samo jednu sulfonsku grupu, što njen molekul čini najmanje polarnom. Na osnovu  $q_e^{exp}$  vrednosti za svaku ispitanu boju iz njenog jednokomponentnog i dvokomponentnog rastvora (slika 10.33 a, c i e) uočavamo da najveću vrednost ima upravo boja AY 99, najverovatnije usled najmanje polarnosti. Na osnovu kinetičkih studija ispitanih za sve boje (poglavlja 10.2.2.1., 10.2.4.1. i 10.2.6.1.) jasno je da se radi o hemisorpciji boja, ali detaljan mehanizam koji bi ukazao na

način stvaranje hemijske veze, kao i na to koje funkcionalne grupe boja imaju najveći udeo u vezivanju na adsorbens nije u potpunosti razjašnjen, niti je opisan u literaturi.

Slika 10.34a i b ukazuje da adsorpcija jona  $Pb^{2+}$  pokazuje suprotan trend u odnosu na adsorpciju boja: sa povećanjem  $K_{izm}$  i dužine alifatičnog niza KAAK adsorpcija  $Pb^{2+}$  opada. Ovakav trend je i očekivan jer joni  $Pb^{2+}$  zamenjuju jone  $Na^+$  unutar međulamelarnog sloja, a kako količina  $Na^+$  jona opada sa porastom organofilnosti adsorbensa, opada i količina adsorbovanih neorganskih jona. Pored toga, kod adsorpcije jona  $Pb^{2+}$  nema bitnije razlike u količini adsorbovanih jona, bilo da se radi o adsorpciji iz jednokomponentnog rastvora ili iz rastvora koji sadrži neku od ispitivanih boja. Ovakav rezultat ukazuje na to da se ispitane boje i joni  $Pb^{2+}$  adsorbuju na različita adsorpciona mesta za koja međusobno nisu konkurentni. Kada se adsorpcija boje i jona  $Pb^{2+}$  odvija simultano, boja se i dodatno adsorbuje, što se najverovatnije ostvaruje elektrostatičkom interakcijom sulfonskih grupa boja sa prethodno adsorbovanim jonima  $Pb^{2+}$ .





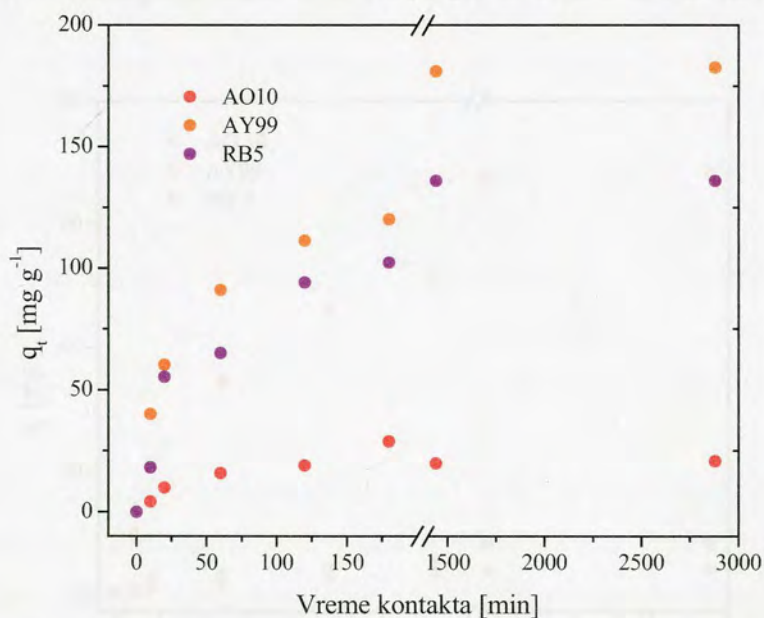
### 10.3. Adsorpcija iz rastvora trokomponentnih smeša

Kako bi se potpunije ispitala selektivnost adsorbensa koji je u prethodnim adsorpcionim studijama pokazao da ima najveći adsorpcioni kapacitet prema ispitanim bojama, odnosno jonima  $Pb^{2+}$ , u ovoj adsorpcionoj studiji izvedena su dva eksperimenta:

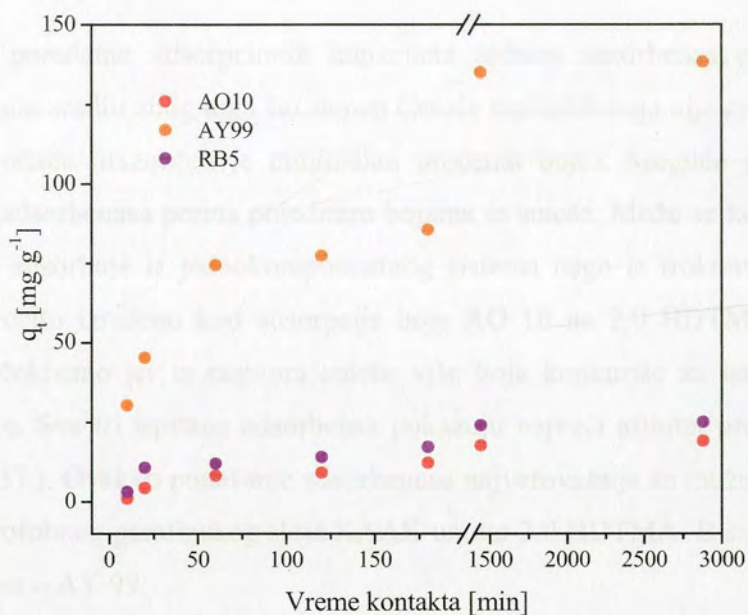
U prvom, ispitana je simultana adsorpcija smeše boja AO 10, AY 99 i RB 5 na adsorbensu koji je pokazao najveći adsorpcioni kapacitet prema bojama (2,0 HDTMA–B), ali i na onima za koje se pretpostavlja da predstavljaju i multifunkcionalne adsorbense: 1,0 HDTMA–B i 0,5 HDTMA–B.

Adsorpcija je izvedena pod eksperimentalnim uslovima opisanim u poglavlju 9.2.

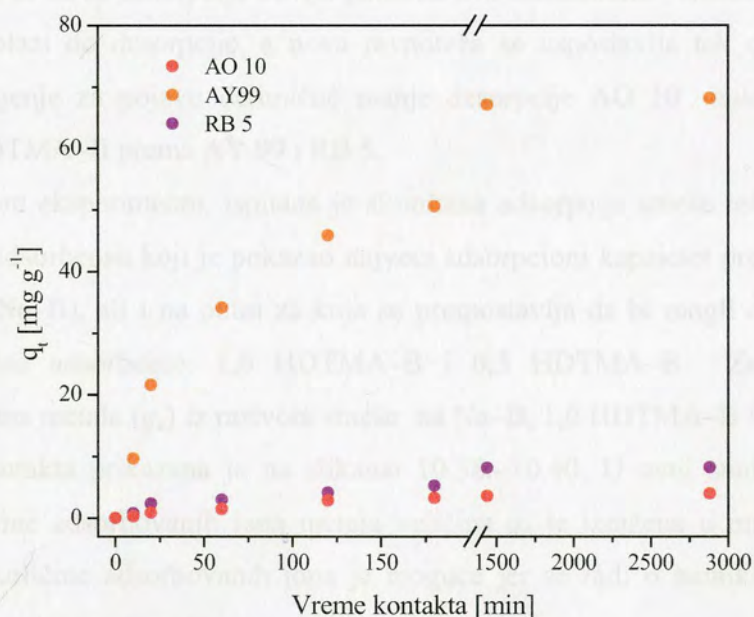
Zavisnost količine adsorbovanih boja iz rastvora trokomponentne smeše na 2,0 HDTMA–B, 1,0 HDTMA–B i 0,5 HDTMA–B od vremena kontakta prikazana je na slikama 10.35.–10.37.



Slika 10.35. Adsorpcija smeše boja AO 10, AY 99 i RB 5 na 2,0 HDTMA–B.



Slika 10.36. Adsorpcija smeše boja AO 10, AY 99 i RB 5 na 1,0 HDTMA-B.



Slika 10.37. Adsorpcija smeše boja AO 10, AY 99 i RB 5 na 0,5 HDTMA-B.

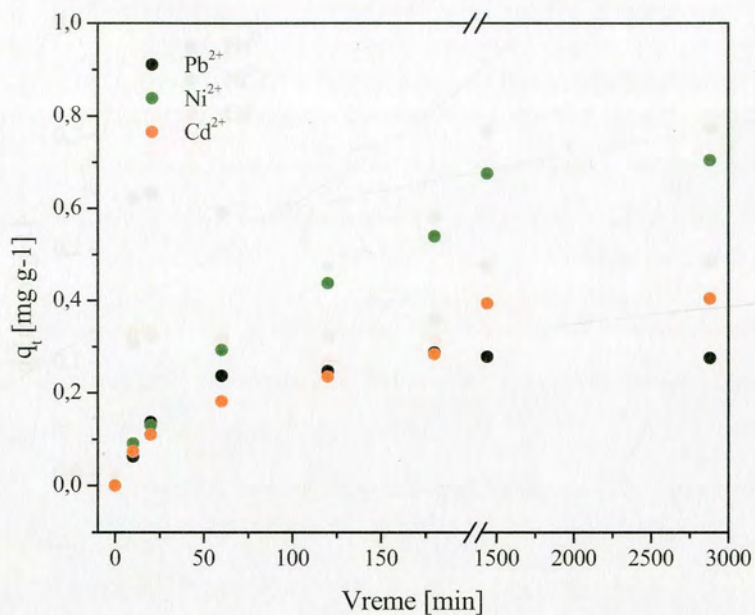
Poredeći adsorpcije trokomponentne smeše boja na adsorbensima 2,0 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B i 0,5 HDTMA, količina adsorbovane boje iz rastvora trokomponentne smeše takođe prati utvrđeni trend po kojem se adsorpcija boja povećava sa povećanjem stepena organofilnosti adsorbenasa (slike 10.35.–10.37.), kako je prethodno diskutovano u poglavlju 10.2.8..



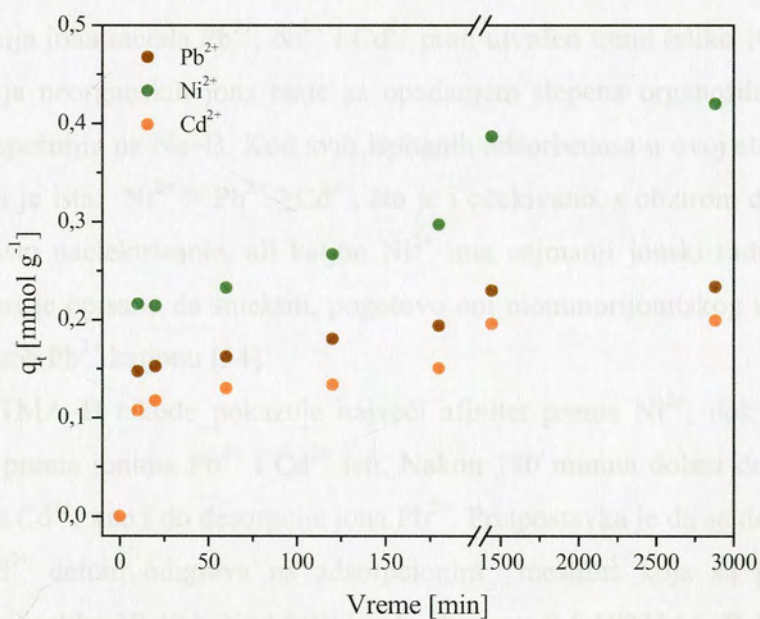
Direktno poređenje adsorpcionih kapaciteta jednog adsorbensa prema različitim bojama nije moguće uraditi zbog toga što stepen čistoće različitih boja nije precizno definisan od strane proizvođača (naznačen je minimalan procenat boje). Moguće je utvrditi samo afinitet ispitanih adsorbensa prema pojedinim bojama iz smeše. Može se konstatovati da se svaka boja bolje adsorbuje iz jednokomponentnog sistema nego iz trokomponentne smeše boja (što je naročito izraženo kod adsorpcije boje AO 10 na 2,0 HDTMA-B). Ovakvo ponašanje je i očekivano jer iz rastvora smeše više boja konkuriše za iste adsorpcione - organofilne centre. Sva tri ispitana adsorbensa pokazuju najveći afinitet prema boji AY 99 (slike 10.35.–10.37.). Ovakvo ponašanje adsorbensa najverovatnije se može objasniti jačom interakcijom hidrofobnog parafinskog sloja KAAK unutar 2,0 HDTMA-B sa bojom koja ima najmanju polarnost – AY 99.

Na 2,0 HDTMA-B (slika 10.35.) nakon 180 minuta za boje AY 99 i RB 5 količina adsorbovane boje naglo raste, pa se ravnoteža uspostavlja tek nakon 1440 minuta, što kod obe boje ukazuje na to da se adsorpcija odvija pomoću dva mehanizma. Nakon 180 minuta kod boje AO 10 dolazi do desorpcije, a nova ravnoteža se uspostavlja tek nakon 2880 min. Moguće objašnjenje za pojavu delimične manje desorpcije AO 10 nalazi se u većem afinitetu 2,0 HDTMA-B prema AY 99 i RB 5.

U drugom eksperimentu, ispitana je simultana adsorpcija smeše teških metala  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  na adsorbensu koji je pokazao najveći adsorpcioni kapacitet prema neorganskim zagađivačima (Na-B), ali i na onim za koje se pretpostavlja da bi mogli da predstavljaju i multifunkcionalne adsorbense: 1,0 HDTMA-B i 0,5 HDTMA-B. Zavisnost količine adsorbovanih jona metala ( $q_e$ ) iz rastvora smeše na Na-B, 1,0 HDTMA-B i 0,5 HDTMA-B, od vremena kontakta prikazana je na slikama 10.38.–10.40. U ovoj studiji, radi tačnijeg poređenja količine adsorbovanih jona metala veličina  $q_e$  je izražena u  $mmol\ g^{-1}$ . Ovakvo predstavljanje količine adsorbovanih jona je moguće jer se radi o hemikalijama poznatog sastava i visokog stepena čistoće *p.a.*

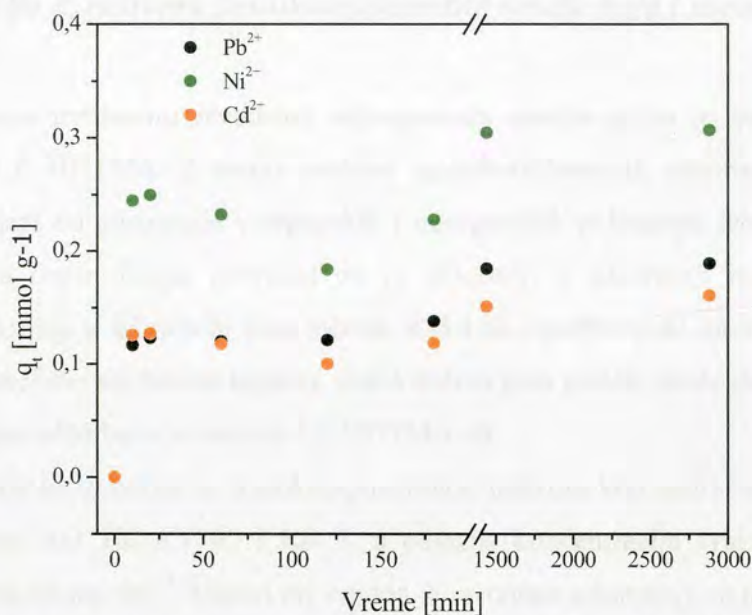


Slika 10.38. Adsorpcija smeše jona  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  na Na-B.



Slika 10.39. Adsorpcija smeše jona  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  na 0,5 HDTMA-B.





Slika 10.40. Adsorpcija smeše jona  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  na 1,0 HDTMA-B.

Adsorpcija jona metala  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  prati utvrđen trend (slike 10.38.– 10.40.) po kojem adsorpcija neorganskih jona raste sa opadanjem stepena organofilnosti adsorbensa, tako da je najuspešnijia na Na-B. Kod svih ispitanih adsorbenasa u ovoj studiji selektivnost prema metalima je ista:  $Ni^{2+} > Pb^{2+} \geq Cd^{2+}$ , što je i očekivano, s obzirom da sva tri ispitana katjona imaju isto naelektrisanje, ali katjon  $Ni^{2+}$  ima najmanji jonski radijus [7]. S druge strane u literaturi je opisano da smektiti, pogotovo oni montmorijonitskog tipa, imaju nešto veći afinitet prema  $Pb^{2+}$  katjonu [54].

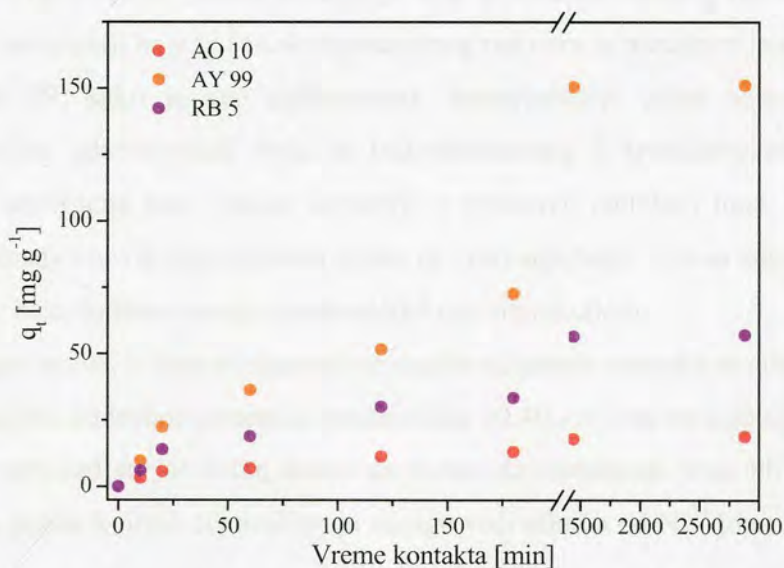
1,0 HDTMA-B takođe pokazuje najveći afinitet prema  $Ni^{2+}$ , dok je za prvih 180 minuta afinitet prema jonima  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  isti. Nakon 180 minuta dolazi do blagog skoka u adsorpciji  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$ , kao i do desorpcije jona  $Pb^{2+}$ . Pretpostavka je da se dodatna adsorpcija jona  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  delom odigrava na adsorpcionim mestima koja su postala dostupna desorpcijom  $Pb^{2+}$  (slika 10.40.). Kod lošijih adsorbenasa: 0,5 HDTMA-B i 1,0 HDTMA-B (slike 10.39. i 10.40.) nakon 180 minuta dolazi do naglog skoka u količini adsorbovanih jona što ukazuje na dodatni mehanizam adsorpcije, a ravnoteža se uspostavlja nakon 1440 minuta.

#### 10.4. Adsorpcija iz rastvora šestokomponentne smeše boja i metala

Na osnovu prethodno izvedenih adsorpcionih studija jasno je da adsorbensi 0,5 HDTMA-B i 1,0 HDTMA-B imaju osobine multifunkcionalnih adsorbenasa na kojima istovremeno dolazi do adsorpcije i organskih i neorganskih jedinjenja. Međutim, kako 1,0 HDTMA-B ima organofilniju površinu on je efikasniji u adsorpciji boja, dok je 0,5 HDTMA-B efikasniji u adsorpciji jona metala. Kako su otpadne vode tekstilnih industrija u većoj meri opterećene tekstilnim bojama, dok količina jona metala može da varira [37], kao multifunkcionalan adsorbens je testiran 1,0 HDTMA-B.

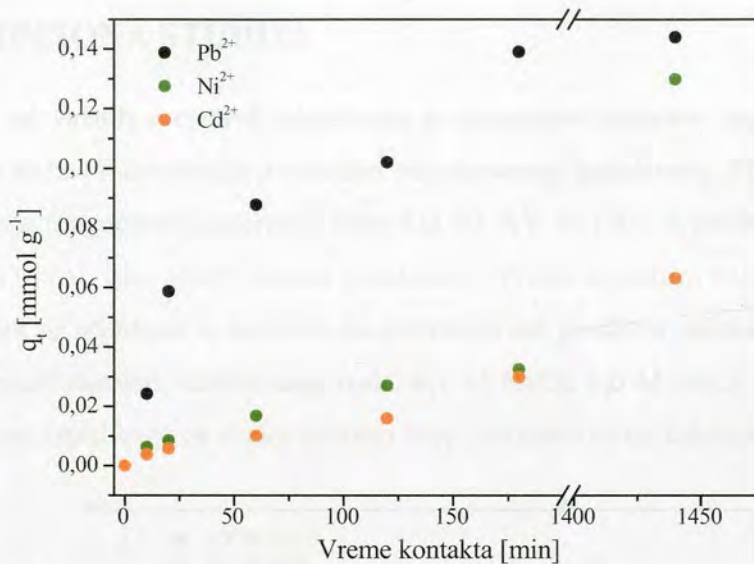
Adsorpcija je izvedena iz šestokomponentnog rastvora koji sadrži jone metala  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  i boje AO 10, AY 99 i RB 5, a polazna koncentracija svakog pojedinačnog zagađivača iznosi  $50 \text{ mg dm}^{-3}$ . Uslovi pri kojima je izvođena adsorpcija su prethodno opisani u poglavlju 10.2.

Na slici 10.41. prikazana je adsorpcija boja iz šestokomponentnog rastvora na 1,0 HDTMA-B, dok je na slici 10.42. prikazana adsorpcija metala na istom adsorbensu.



Slika 10.41. Adsorpcija boja AO 10, AY 99 i RB 5 iz šestokomponentnog rastvora sa metalnim jonima.





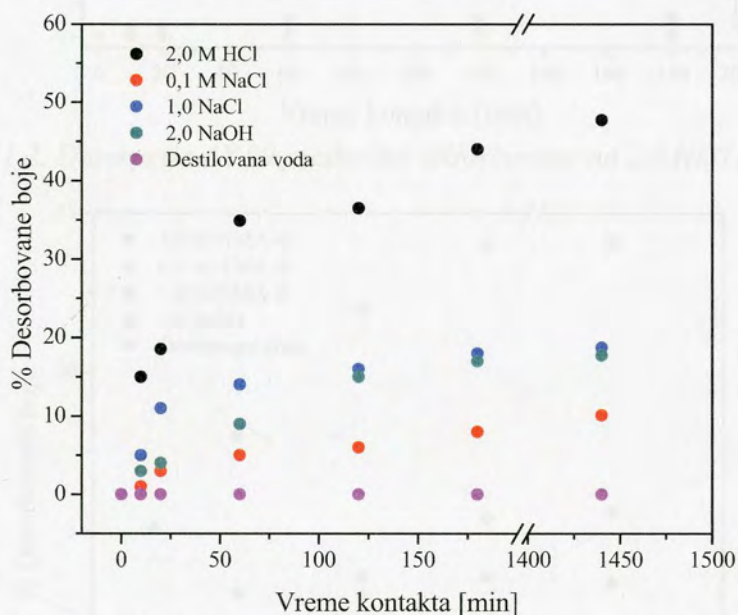
Slika 10.42. Adsorpcija jona metala  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  iz šestokomponentnog rastvora sa tekstilnim bojama.

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 10.36 i 10.41. uočavamo da je afinitet adsorbensa 1,0 HDTMA–B prema adsorpciji boja iz trokomponentnog rastvora ostala ista i kada se radi o adsorpciji boja iz šestokomponentnog rastvora sa metalnim jonima. Najbolje se adsorbuje AY 99, kako je već diskutovano, najverovatnije usled najmanje polarnosti. Poredeći količine adsorbovanih boja iz trokomponentnog i šestokomponentnog rastvora vidimo da je adsorpcija boja daleko uspešnija u prisustvu metalnih jona. Ovakav rezultat ukazuje na prisustvo novih adsorpcionih mesta za vezivanje boja – to su adsorbovani metalni joni na koje se boja dodatno vezuje elektrostatičkom interakcijom.

Sa druge strane, iz šestokomponentne smeše od metala najbolje se adsorbuju joni  $Pb^{2+}$  (10.40.), za razliku od trokomponentne smeše (slika 10.40.) iz koje se najbolje adsorbuju joni  $Ni^{2+}$ . Ovakvi rezultati su još jedan dokaz da dolazi do interakcije jona  $Pb^{2+}$  sa sulfonskim grupama boje, prema kojima ovi joni imaju mnogo veći afinitet od  $Ni^{2+}$  jona.

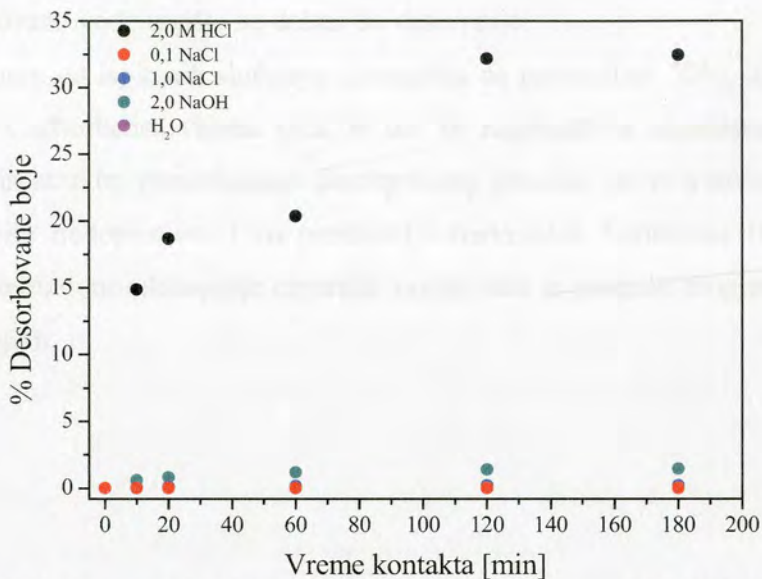
## 11. DESORPCIONA STUDIJA

Jedno od važnih svojstava adsorbensa je mogućnost njegove regeneracije, odnosno sposobnost da se izvrši desorpcija prethodno adsorbovanog zagađivača. Zbog toga je izvršena serija ispitivanja mogućnosti desorpcije boja AO 10, AY 99 i RB 5, prethodno adsorbovanih na adsorbensu sa najvišim adsorpcionim kapacitetom prema ispitanim bojama (2,0 HDTMA–B). Desorpcija je izvedena iz rastvora sa promenjivom jonskom jačinom i pH vrednošću. Ispitani su sledeći rastvori: destilovana voda; 0,1 M NaCl; 1,0 M NaCl; 2,0 M HCl; 2,0 M NaOH. Rezultati ispitivanja za svaku ispitanu boju prikazani su na slikama 11.1.–11.3.

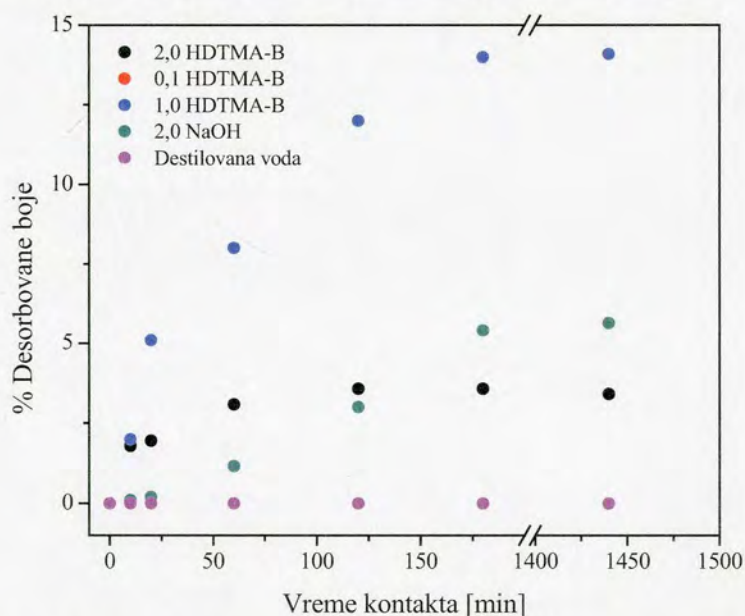


Slika 11.1. Desorpcija AO 10 prethodno adsorbovane na 2,0 HDTMA–B.





Slika 11.2. Desorpcija AY 99 prethodno adsorbovane na 2,0 HDTMA-B.



Slika 11.3. Desorpcija RB 5 prethodno adsorbovane na 2,0 HDTMA-B.

Sa slika 11.1–11.3. uočava se da je desorpcija za boje AO 10 i AY 99 boje najuspešnija iz 2,0 M rastvora HCl, za RB 5 iz 1,0 M rastvora NaCl, dok u prisustvu destilovane vode ne dolazi do desorpcije nijedne ispitane boje.

Desorpcija AO 10 boje (slika 11.1.) iz 1,0 M NaCl iznosi 17%, a iz 2,0 M rastvora NaOH 19%. Nesto je manje uspešna iz 0,1 M NaCl iznosi 10%. Desorpcija AY 99 boje je značajna samo iz 2,0 M rastvora HCl (slika 11.2.), dok voda i rastvori NaCl imaju zanemarljivo desorpciono dejstvo na AY 99. Tek rastvori jakih baza i kiseline imaju neki efekat, pri čemu je rastvor kiseline znatno efikasniji od rastvora baze. Na desorpciju RB 5,

rastvora NaCl slično desorpciono dejstvo imaju NaOH i HCl (5,6 % i 3,4%), dok u prisustvu 0,1 NaCl i destilovane vode uopšte ne dolazi do desorpcije.

Ni u jednom od ispitanih slučajeva desorpcija ne prevazilazi 50%, što ukazuje da je interakcija boje i adsorbensa veoma jaka, te da bi regeneracija adsorbensa mogla da se postigne samo višestrukim ponavljanjem desorpcionog procesa, što bi u tehnološkom smislu najverovatnije bilo nedopustivo. Ovo predstavlja nedostatak korišćenja HDTMA-B kao adsorbensa, a alternativno uklanjanje organsih zagađivača je moguće drugim metodama, na primer, spaljivanjem.

U ovom adsorpcijskom studiji izvedena je karakteristična krivina za utvrdnju učinkovitosti organskog adsorbensa 2,0 HDTMA-B za komercijalnu adsorbentnu boju proizvedenu prema recepturi boja AD 10, AY 99 i RB 5 iz njihovih jednodimenzionalnih rastvora. Američka agencija za zaštitu životne sredine predlaže aktivni uglj kao najefikasniji adsorbens za pročišćavanje otpadnih voda teških metalima [116, 117].

Na slikama 12.1-12.3 je prikazano poredenje učinkovitosti 2,0 HDTMA-B sa dva komercijalna aktivna uglja (uzvani po preporukama Eneka i Padure) kada se radi o adsorpciji AD 10, AY 99 i RB 5 boja.



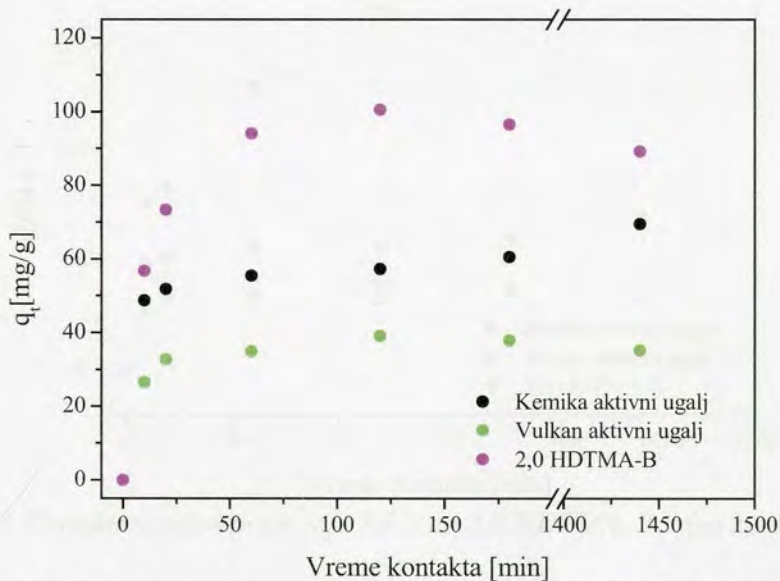
Slika 12.1. Poredenje adsorpcije boje AD 10 na 2,0 HDTMA-B i na komercijalnom aktivnom uglju.



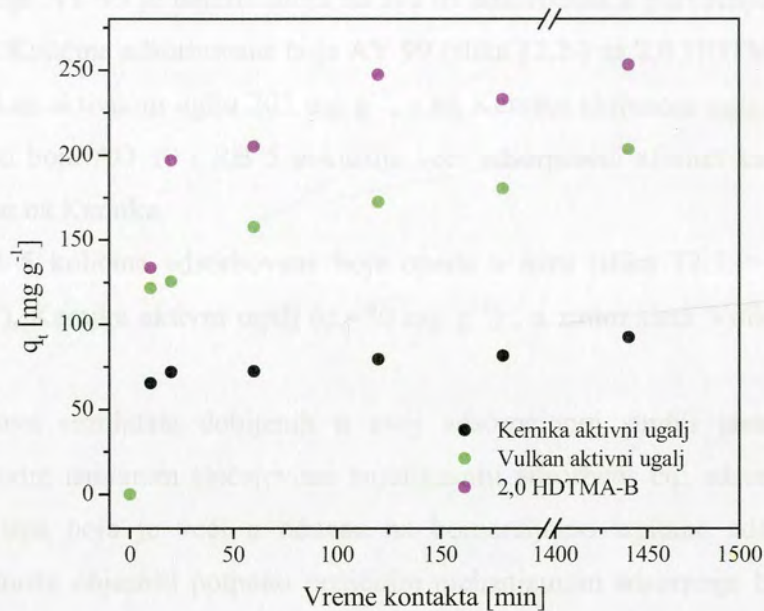
## 12. POREĐENJE EFIKASNOSTI MODIFIKOVANIH BENTONITA SA KOMERCIJALNIM ADSROBENSIMA

Na osnovu prethodno iznetih rezultata, uočava se da kod otpadnih voda istovremeno opterećenih bojama i jonima teških metala kao multifunkcionalni adsorbent može da se koristi 1,0 HDTMA–B. Sa druge strane, za otpadne vode tekstilne industrije koje sadrže neznatnu količinu teških metala efikasnost adsorbensa raste sa povećanjem količine ugrađene organske faze, odnosno  $K_{izm}$ . U ovoj adsorpcionoj studiji izveden je eksperiment kojim se utvrđuje efikasnost organofilnog adsorbensa 2,0 HDTMA–B sa komercijalnim adsorbentima dva proizvođača prema adsorpciji boja AO 10, AY 99 i RB 5 iz njihovih jednokomponentnih rastvora. Američka agencija za zaštitu životne sredine predlaže aktivni ugalj kao najefikasniji adsorbens za prečišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije [118, 141].

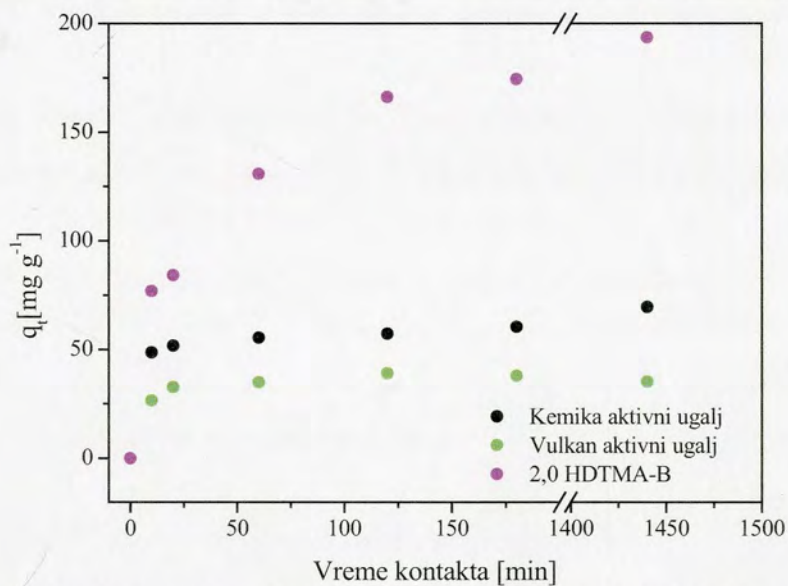
Na slikama 12.1.–12.3. je prikazano poređenje efikasnosti 2,0 HDTMA–B sa dva komercijalna aktivna uglja (nazvani po proizvođačima *Kemika* i *Vulkan*) kada se radi o adsorpciji AO 10, AY 99 i RB 5 boja.



Slika 12.1. Poređenje adsorpcije boje AO 10 na 2,0 HDTMA–B i dva komercijalna aktivna uglja.



Slika 12.2. Poređenje adsorpcije boje AY 99 na 2,0 HDTMA-B i dva komercijalna aktivna uglja.



Slika 12.3. Poređenje adsorpcije boje RB 5 na 2,0 HDTMA-B i dva komercijalna uglja.

Eksperimentalni podaci za AO 10 boju ukazuju da ravnotežna količina adsorbovane boje na 2,0 HDTMA-B iznosi  $90 \text{ mg g}^{-1}$ , na Kemika aktivnom uglju  $70 \text{ mg g}^{-1}$ , a na Vulkan aktivnom uglju  $35 \text{ mg g}^{-1}$  slika (slika 12.1.) Na osnovu ovih rezultata 2,0 HDTMA-B predstavlja najefikasniji adsorbens za ispitanu boju.



Adsorpcija AY 99 je najefikasnija na sva tri adsorbensa u poređenju sa adsorpcijom druge dve boje. Količina adsorbovane boje AY 99 (slika 12.2.) na 2,0 HDTMA-B iznosi 253 mg g<sup>-1</sup>, na Vulkan aktivnom uglju 203 mg g<sup>-1</sup>, a na Kemika aktivnom uglju 93 mg g<sup>-1</sup>. AY 99 za razliku od boja AO 10 i RB 5 pokazuje veći adsorpcioni afinitet ka aktivnom uglju Vulkan u odnosu na Kemika.

Kod RB 5 količina adsorbovane boje opada u nizu (slika 12.3.): 2,0 HDTMA-B ( $q_e=194$  mg g<sup>-1</sup>), Kemika aktivni ugalj ( $q_e=70$  mg g<sup>-1</sup>), a zatim sledi Vulkan aktivni ugalj ( $q_e=35$  mg g<sup>-1</sup>).

Na osnovu rezultata dobijenih u ovoj adsorpcionoj studiji jasno je da je 2,0 HDTMA-B u svim ispitanim slučajevima najefikasniji adsorbens čiji adsorpcioni kapacitet prema sva tri tipa boja je veći u odnosu na komercijalno ispitane adsorbense, što se najverovatnije može objasniti potpuno različitim mehanizmom adsorpcije boja na aktivnim ugljevima i 2,0 HDTMA-B. Pretpostavka je da do adsorpcije na aktivnom uglju dolazi usled njihove izuzetno razvijene površine, dok je interakcija boja i 2,0 HDTMA-B se zasniva na hemisorpciji boje na parafinskom sloju koji je formiran unutar međulamelarnog prostora 2,0 HDTMA-B.

## ZAKLJUČAK

Urađena je modifikacija bentonitne gline iz Rudnika mrkog uglja „Bogovina“ organskim KAAK. Modifikacija se odvijala u dva pravca: (1) upotrebljen je HDTMA bromid, a njegova količina odgovarala je  $K_{izm}=0,2-3,0$ ; (2) upotrebljeni su katjoni različite dužine alkil niza: HDTMA (16 C atoma), DDTMA (12 C atoma) i TMA (1 C atom), pri čemu je  $K_{izm}=2,0$ .

Na osnovu rendgeno–strukturne i infracrvene analize utvrđeno je da modifikacija dovodi isključivo do izmene katjona u međulamelarnom sloju smektita, pri čemu ne deluje na druge prateće minerale u bentonitu (kvarc, kalcit, feldspat). Na osnovu difraktograma je uočeno da modifikacija dovodi do promene međuravanskog rastojanja  $d_{001}$  smektita, koje se unutar prve serije OB povećava od 0,2 HDTMA–B za koji iznosi 1,44 nm do 2,00 nm za sve uzorke HDTMA–B kod kojih je  $K_{izm} >1,0$ . Kod serije OB sa  $K_{izm} = 2,0$ , čiji se članovi razlikuju u dužini KAAK upotrebljenog za modifikaciju, međuravansko rastojanje raste od Na–B, preko 2,0 TMA–B i 2,0 DDTMA–B, pa sve do 2,0 HDTMA–B, koji ima najveću vrednost od 2,00 nm, a povećanje međuravanskog rastojanja je direktna posledica povećanja broja C atoma.

U analiziranim IC spektrima uzoraka OB utvrđeno je postojanje traka koje potiču od vibracija metilenskih grupa, čiji intenzitet se smanjuje sa opadanjem  $K_{izm}$  unutar prve serije i opadanjem broja C atoma alkil niza unutar druge serije OB.

Kod OB HDTMA–serije dolazi do pada specifične površine materijala i prelazak mikro i mezoporoznog materijala u gotovo potpuno neporozan. Povećanje udela HDTMA katjona dovodi do smanjenja vrednosti svih parametara teksturalnih svojstava. Unutar druge serije OB, sa porastom dužine niza takođe dolazi do opadanja vrednosti teksturalnih svojstva u odnosu na Na–B. Ugradnjom kratkolančanog TMA nastaju mikropore, te specifična površina kod uzorka 2,0 TMA–B je veća u odnosu na Na–B.

Rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja ukazali su na tendenciju uspostavljanja ravnotežnog  $pH_{pZC} \sim 8$  u širokom opsegu polaznih  $pH_i$  kod svih OB.

Ispitane su adsorpcije iz jednokomponentnih rastvora: jona  $Pb^{2+}$  i boja – AO 10, AY 99 i RB 5, i iz dvokomponentnih rastvora svake pojedinačne boje i jona  $Pb^{2+}$ , kako bi se utvrdio međusobni uticaj adsorbata na adsorpciju. Uočeno je da se količina adsorbovane boje povećava sa povećanjem  $K_{izm}$  i dužine alkil niza u KAAK, odnosno sa povećanjem stepena organofilnosti adsorbensa, dok adsorpcija jona  $Pb^{2+}$  prati suprotan trend. Količina adsorbovane boje za sve ispitane sisteme veća je iz rastvora dvokomponentne smeše u odnosu na adsorpciju iz jednokomponentnog rastvora boje, dok nema bitnije razlike u količini



adsorbovanog  $Pb^{2+}$  bilo da se radi o adsorpciji iz jednokomponentnog rastvora ili iz rastvora smeša. Pretpostavka je da se adsorpcija boja odvija na organofilnim, a adsorpcija jona metala odvija na hidrofилnim adsorpcionim mestima, pri čemu boje mogu dodatno da se adsorbuju, najverovatnije putem elektrostatičke interakcije –  $SO_3^-$  grupa sa prethodno adsorbovanim jonima  $Pb^{2+}$ . Pored toga, za svaki navedeni adsorpcioni sistem je ispitan kinetički model i utvrđeno je da svi prate kinetiku pseudo–drugog reda.

Adsorpcija iz trokomponentnog rastvora smeše boja AO 10, AY 99 i RB 5 na adsorbensima 2,0 HDTMA–B, 1,0 HDTMA–B i 0,5 HDTMA–B je pokazala da ispitani adsorbensi najveći afinitet imaju prema boji AY 99. Sve tri boje iz smeše istovremeno konkurišu za ista adsorpciona mesta, te je količina adsorbovanih boja manja u poređenju sa adsorpcijom iz jednokomponentnih rastvora boja. Sa druge strane, utvrđeno je da adsorbensi Na–B, 0,5 HDTMA–B i 1,0 HDTMA–B pokazuju najveći afinitet prema jonima  $Ni^{2+}$  kada se radi o adsorpciji iz trokomponentne smeše teških metala  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$ . Na osnovu rezultata ove dve adsorpcione studije utvrđeno je i da 0,5 HDTMA–B i 1,0 HDTMA–B imaju osobine multifunkcionalnih adsorbensa na kojima istovremeno dolazi do adsorpcije i organskih i neorganskih zagađivača. Međutim, usled veće opterećenosti otpadnih voda tekstilnih industrija u bojama u poređenju sa teškim metalima, kao multifunkcionalan adsorbens je testiran 1,0 HDTMA–B. Adsorpcija izvedena iz kompleksne smeše boja i jona teških metala (AO 10, AY 99, RB 5,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Cd^{2+}$ ). Ovaj eksperiment je pokazao da je afinitet adsorbensa prema adsorpciji iz trokomponentnih smeša boja ostalo isti i kada je u pitanju adsorpcija iz kompleksne smeše: od boja najbolje se adsorbuje AY 99. Kada su metali u pitanju, najveći afinitet 1,0 HDTMA–B sada pokazuje prema jonima  $Pb^{2+}$ . Pored toga, adsorpcija boja je daleko uspešnija u prisustvu metala, što najverovatnije ukazuje na dodatni mehanizam vezivanja boja na adsorbens interakcijom sa metalnim jonima.

Desorpciona studija izvedena je u cilju pronalaženja uslova pri kojima može doći do regeneracije adsorbensa. Utvrđeno je da je interakcija boje i adsorbensa veoma jaka, te da bi regeneracija adsorbensa mogla da se postigne samo višestrukim ponavljanjem desorpcionog procesa. Alternativno uklanjanje organskih zagađivača je moguće drugim metodama, na primer žarenjem.

Izvršeno je upoređenje adsorpcione efikasnosti 2,0 HDTMA–bentonita, sa dva komercijalna aktivna uglja (Kemika i Vulkan) prema bojama AO 10, AY 99 i RB 5. U svim ispitanim slučajevima najefikasniji adsorbens je bio 2,0 HDTMA–B, čiji je adsorpcioni kapacitet prema sva tri tipa boja je znatno veći u odnosu na komercijalno ispitane adsorbense.

Ovom doktorskom disertacijom je potvrđeno da se domaća bentonitna glina iz nalazišta Bogovina delimičnom organskom modifikacijom heksadeciltrimetilamonijum-bromidom može prevesti u multifunkcionalni adsorbent kiselih i reaktivnih boja i jona teških metala koji se nalaze u otpadnim vodama tekstilne industrije.

3. US EPA Wastewater Technology Fact Sheet: Granular Activated Carbon Adsorption and Regeneration. EPA 832-F-00-017, September 2000.

4. V.A. Oyazedek-Cramer, M. Fullera, J.A. Smith. *J. Colloid Interf. Sci.* (2007) 309, 485-492.

5. E.Nehrer, D.H.S. Richardson. *Environ. Pollut.* (1980)(Series B) 1, 3-26.

6. J. O.Nriagu. *Nature* (1989) 338, 47-49.

7. D.S. Veselinović, I.A. Orđić, Š.A. Darnuš, D.A. Marković. *Stana i procesi u zivnoj sredini - knjiga prva*. Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1993.

8. US Environmental Protection Agency - National Priorities List, <http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/lead> (17.11.2010).

9. L.B. Gulson, K.J. Mizan, M. J. Korich, J.M. Palmer, J.B. Donnelly. *Sci. Total Environ.* (2003) 303, 73-104.

10. M.M. Jones, M.A. Businger, G.R. Gale, L.M. Atkins, A.B. Smith, A. Stone. *Toxicology* (1994) 89, 91-100.

11. C.Gundacker, M. Genek, M. Tengelschläger. *Mutat. Res.* (2010) 705, 130-140.

12. G. Lockitch. *Chn. Biochem.* (1993) 26, 371-387.

13. A. Katz-Jacobson. *Journal of Maternity & Women's Health* (2003) 48, 30-36.

14. Ljiljana M. Rajić - *Uspostavljanje elektrokromatske metode za određivanje težine metala u tkivima*. doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu. Prirodno-matematički fakultet, 2010.

15. G. E. Nordberg. *Toxicol. Appl. Pharm.* (2009) 238, 192-200.

16. International Agency for Research on Cancer <http://www.iarc.fr/cgi-bin/qst.cgi?lang=eng> (09.10.2010.)

17. M. Vicini, M. Ventura, C. Sestini, F. Tizzoli, F. Bonvicini, A. Ferrini, G. Bianchi, G. Sario, M. Bergomi. *Chemosci. Sci. Total Environ.* (2007) 372, 77-87.

18. F.H. Nielsen, J.R. Shiller, T.G. McLeod, Zimmerman T.J. *J. Nutr.* (1984) 114, 1256-1258.



## REFERENCE

1. Q.Sun, L. Yung. *Water Res.* (2003) 37, 1535–1544.
2. R. Kumar. *React. Funct. Polym.* (2000) 46, 1–27.
3. US EPA Wastewater Technology Fact Sheet: Granular Activated Carbon Adsorption and Regeneration. EPA 832–F–00–017, September 2000.
4. V.A. Oyanedel–Craver, M. Fullera, J.A. Smith. *J. Colloid Interf. Sci.* (2007) 309, 485–492.
5. E.Nieboer, D.H.S. Richardson. *Environ. Pollut.* (1980)(Series B) 1, 3–26.
6. J. O.Nriagu. *Nature* (1989) 338, 47–49.
7. D.S. Veselinović, I.A. Gržetić, Š.A.Đarmati, D.A. Marković. Stanja i procesi u zivonj sredini – knjiga prva. Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1995.
8. US Environmental Protection Agency – National Priorities List; <http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/lead/> (17.11.2010.).
9. L.B. Gulson, K.J. Mizon, M. J. Korsch, J.M. Palmer, J.B.Donnelly. *Sci. Total Environ.* (2003) 303, 79–104.
10. M.M. Jones, M.A. Basinger, G.R. Gale, L.M. Atkins, A.B. Smith, A. Stone. *Toxicology* (1994) 89, 91–100.
11. C.Gundacker, M. Gencik, M. Hengstschläger. *Mutat. Res.* (2010) 705, 130–140.
12. G. Lockitch. *Clin. Biochem.* (1993) 26, 371–381.
13. A. Katz–Jacobson. *Journal of Midwifery & Women's Health* (2003) 48, 30–38;
14. Ljiljana M. Rajić – Unapređivanje elektrokinetičke remedijacije sedimenta zagađenog teškim metalima, doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Pirodno –matematički fakultet, 2010.
15. G. F. Nordberg. *Toxicol. Appl. Pharm.* (2009) 238, 192–200.
16. International Agency for Research on Cancer <http://www.iarc.fr/cgi-bin/htsearch> (09.10.2010.).
17. M. Vinceti, M. Venturelli, C. Sighinolfi, P. Trerotoli, F. Bonvicini, A. Ferrari, G. Bianchi, G. Serio, M. Bergomi, G.Vivoli. *Sci.. Total Environ.* (2007) 373, 77–81.
18. F.H. Nielson, T.R. Shuler, T.G. McLeod, Zimmermann TJ. *J. Nutr.* (1984) 114, 1280–1288.

19. K. Kasprzak, F. Stangl, M. Kirchgessner. *J. Nutr.* (1996) 126, 2466–2473.
20. W.E. Sanford, E. Nieboer, P. Bach, B. Stace, N. Gregg, M. Dobrota. IV International Conference on Nickel Metabolism and Toxicology, Abstracts, Espoo, Finland, 5–9 September 1988, Helsinki.
21. V. Bencko, T. Geist, D. Arbetova, D.M. Dharmadikari, E. Svandova. *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.* (1986) 30, 1–10.
22. International Agency for Research on Cancer; Nickel and nickel compounds – Group I; <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/suppl7/Suppl7-117.pdf> (09.10.2010.)
23. M. Krajčinović. Tehnologija bojenja i analiza boja. Nakladni zavod, Zagreb (1947).
24. A. Alinsafi, M. Da Motta, S. Le Bonté, M. N. Pons, A. Benhammou. *Dyes Pigments* (2006) 69, 31–39.
25. G. Crini. *Bioresour. Technol.* (2006) 97, 1061–1085.
26. Q.Sun, L. Yung. *Water Res.* (2003) 37, 1535–1544.
27. R. Kumar. *React. Funct. Polym.* (2000) 46, 1–27.
28. P.A. Brown, S.A. Allen. *Water Res.* (2000) 34, 3907–3916.
29. Danish Environmental Protection Agency. <http://glwww.mst.dk/udgiv/publications/> (17.11.2010).
30. S.C.Chena, C.H. Chen, C.L. Chern, L.S. Hsu, Y.C. Huang, K.T. Chung, S.M. Chye. *Toxicol. Vitro* (2006) 20, 801–807.
31. M. Krajčinovoć, Tehnologija bojenja i analiza boja, Nakladni zavod, Zagreb, 1947.
32. C.I. Pearce, J.R. Lioyd, J.T. Guthrie. *Dyes Pigments* (2003) 58, 179–196.
33. C.O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Lourenco, N.D. Pinheiro, H.M. Delée. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (1999) 74, 1009–1018.
34. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigar. *Bioresour. Technol.* (2001) 77, 247–255.
35. A. Marco, S. Esplugas, G. Saum. *Water Sci. Technol.* (1997) 35, 321–327.
36. G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Smyth. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2001) 56, 81–87.
37. Y. Fu, T. Viraraghavan. *Water Qual. Res. J. Canada* (2000) 35, 95–111.
38. H. Selcuk. *Dyes Pigments* (2005) 64, 217–222.
39. R. Kumar. *React. Funct. Polym.* (2000) 46, 1–27.



40. O.O. Ademola, A. Balgobind, B. Pillay. *J. Environ. Sci.* (2009) 21, 661–666.
41. F. Nerud, P. Baldrian, J. Gabriel, D. Ogbeifun. *Chemosphere* (2001) 44, 957–961.
42. I. Poullos, I. Aetopoulou. *Environ. Tech.* (1999) 20, 479–487.
43. C.L. Yang, J. McGarrah. *J. Hazard. Mater.*(2005) 127, 40–47.
44. A. Dabrowski. *Adv. Colloid Int. Sci.* (2001) 93, 135–224.
45. D.A. Marković, Š.A. Đarmati, I.A. Gržetić, D.S. Veselinović. *Fizičko-hemijski osnovi zaštite životne sredine – Izvori zagađivanja, posledice i zaštita.* Univerzitet u Beogradu, Beograd 1996.
46. F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin–Gullon, E. Grulke. *Carbon materials in Environmental applications.* New York 2001.
47. S.E. Bailey, T.J. Olin, M. Bricka, D.D. Adrian. *Water Res.* (1999) 33, 2469–2479.
48. A. G. Espantaleón, J. A. Nieto, M. Fernández, A. Marsal. *Appl. Clay Sci.* (2003) 24, 105–110.
49. M. Özcar, A.I. Sengil. *J. Hazardous Mater.* (2003) 98, 211–224.
50. O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik. *Dyes Pigments* (2004) 62, 49–60.
51. Y.C. Wong, Y.S. Szeto, W.H. Cheung, G. McKay. *Proc. Biochem.* (2004) 39, 693–702.
52. F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang. *J. Hazardous Mater.* (2000) 73, 63–75.
53. S. Netpradit, S. Towprayoon, P. Thiraveyan. *J. Colloid Int. Sci.* (2004) 270, 255–261.
54. F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1,* Elsevier, Amsterdam (2006).
55. Z. Vuković, *Teksturalna svojstva bentonita modifikovanog kiselinom,* Magistarski rad, Fakultet za fizičku–hemiju, Beograd 2007.
56. J. Konta. *Appl. Clay Sci.* (1995) 10, 275–335.
57. F. Wypych, K. G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications* Elsevier, Amsterdam (2004).
58. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen. *Studies in Surface Science and Catalysis 58 – Introduction to Zeolite Science and Practice,* Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1991).
59. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids,* Academic Press, London (1999).

60. A. Vaccari. *Appl. Clay Sci.* (1999) 14, 161–198.
61. A. Weiss. *Secret of Chinese porcelain manufacture. Angewandte Chemie, International Edition in English* (1963) 2, 697–703.
62. B.K.G. Theng. *The Chemistry of Clay–Organic Reactions*. Adam Hilger, London (1974).
63. G. Lagaly. *Philos. T. Roy. Soc. London* (1984) 311, 315–332.
64. K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1993).
65. S. Yariv, H. Cross. *Organo–Clay Complexes and Interactions*. Marcel Dekker, New York (2002).
66. M. Ogawa, M. Hirata, K. Kuroda, C. Kato. *Chemistry Letters* (1992) 21, 365–368.
67. M. Auboiroux, F. Melou, F. Bergaya, J.C. Touray. *Clays Clay Miner.* (1998) 46, 546–555.
68. G.W. Brindley, S. Ray. *Am. Mineral.* (1964) 49, 106–115.
69. G.W. Brindley, W.F. Moll. *Am. Mineral* (1965) 50, 1355–1370.
70. H.E. Doner, M.M. Mortland. *Science* (1969) 66, 1406–1407.
71. T.J. Pinnavaia, M.M. Mortland. *J. Phys. Chem.* (1971) 75, 3957–3962.
72. B.K.G. Theng. *Clays Clay Miner.* (1971) 19, 383–390.
73. S. Yariv, N. Lahav, M. Lacher. *Clays Clay Miner.* (1976) 24, 51–52.
74. N. Lahav. *Israel J. Chem.* (1972) 10, 925–934.
75. Y. Soma, M. Soma. *Clay Miner.* (1988) 23, 1–12.
76. S.B. Hendricks, L.T. Alexander. *J. Am. Soc. Agronomy* (1940) 32, 455–458.
77. J.M. Serratosa. *Clays Clay Miner.* (1966) 14, 385–391.
78. J.M. Serratosa. *Am. Miner.* (1968) 53, 1244–1251.
79. F. Annabi–Bergaya, I.M. Cruz, L. Gatinéau, J.J. Fripiat. *Clay Miner.* (1981) 16, 115–122.
80. D.R. Narine, R.D. Guy. *Clays Clay Miner.* (1981) 29, 205–212.
81. Z. Klapýta, T. Fujita, N. Iyi. *Appl. Clay Sci.* (2001) 19, 5–10.
82. S.Y. Lee, S.J. Kim. *Clays Clay Miner.* (2001) 50, 435–445.
83. M. Janek, G. Lagaly. *Colloid Polym. Sci.* (2003) 281, 293–301.



84. M. Ogawa, T. Handa, K. Kuroda, C.Kato. *Chem. Lett.* (1990) 19, 71–74.
85. G. Lagaly, K. Beneke. *Colloid Polym. Sci.* (1991) 269, 1198–1211.
86. S. Yariv. *Thermochimica Acta* (1996) 274, 1–35.
87. T.K. Pratum. *J. Phys. Chem.* (1992) 96, 4567–4571.
88. A. Nyntya, S. Sompech, S. Aukkaravittayapumn, J. Pumchasak. *Chang. Mai J. Sci.* (2008) 35, 199–205.
89. R.E. Grim. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw–Hill, New York (1962).
90. R.H.S.Robertson. *Fuller’s Earth: A History of Calcium Montmorillonite*. Volturna Press, Hythe, Kent (1986).
91. T.A. Jackson. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer–Verlag, Berlin (1998).
92. R.S. Swift, R.G. McLaren. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. Kluwer, Dordrecht (1991).
93. G. Sposito. The diffuse–ion swarm near smectite particles suspended in 1:1 electrolyte solutions: modified Gouy–Chapman theory and quasicrystal formation. *Workshop Lectures*, vol. 4. The Clay Minerals Society, Boulder, CO (1992).
94. W.P. Inskeep, J. Baham. *Soil Sci. Soc. Am. J.*(1983) 47, 660–665.
95. T. Undabeytia, S. Nir, G. Rytwo, E. Morillo, C. Maqueda. *Clays Clay Miner.* (1998) 46, 423–428.
96. T. Undabeytia, S. Nir, G. Rytwo, C. Serban, E. Morillo, C. Maqueda. *Environ. Sci. Technol.* (2002) 36, 2677–2683.
97. K.G. Tiller. Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: Naidu, R., Kookana, R.S., Oliver, D.P., Rogers, S., McLaughlin, M.J. (Eds.), *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia–Pacific Region*. Kluwer, Dordrecht (1996).
98. M.B. McBride. Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. Kluwer, Dordrecht (1991).
99. R.N. Yong, B.P. Warkentin, Y. Phadungchewit, R. Galvez. *Water Air Soil Poll.* (1990) 53, 53–67.
100. H. Farrah, W.F. Pickering. *Water Air Soil Poll.* (1978) 9, 23–31.
101. G. Lagaly. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. In: Churchman,



G.J., Fitzpatrick, R.W., Eggleton, R.A. (Eds.), *Clays: Controlling the Environment*, Proceedings of the 10th International Clay Conference. Adelaide, Australia, 1993. CSIRO Publishing, Melbourne (1995).

102. A.I.Metwally, A.S. Mashhady, A.M. Falatah, M.Red. *J. Plant Nutr. Soil Sc.* (1993) 156, 131–135.

103. S. Komarneni, T. Kodama, W.J. Paulus, C. Carlson. *J.Mater. Res.* (2000)15, 1254–1256.

104. U.Chandra. *Procc.1970. NTIS. BARC-454*, 29pp. (Water Resources Abstract No. 7109517).

105. C.T.Cowan, D.White. *Clays Clay Miner.*(1962) 9, 459–467.

106. G.B.Street, D.White. *J. Appl. Chem.*(1963)13, 288–291.

107. M.M. Mortland, S. Shaobai, S.A. Boyd. *Clays Clay Miner.* (1986) 34, 581–595.

108. J.F. Lee, M.M. Mortland, C.T. Chiou, D.E. Kile, S.A. Boyd. *Clays Clay Miner.* (1990) 38, 113–120.

109. W.F. Jaynes, S.A. Boyda. *Soil Sc. Soc. Am. J.* (1991) 55, 43–48.

110. S.A. Boyd, M.M. Mortland, C.T. Chiou. *Soil Sc. Soc. Am. J.* (1988) 52, 652–657.

111. J.A. Smith, P.R. Jaffe', C.T. Chiou. *Environ. Sc. Technol.* (1990) 24, 1167–1172.

112. G. Lagaly, A. Weiss. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. In: Heller, L. (Ed.), *Proceedings of the International Clay Conference*, Tokyo. Israel University Press, Jerusalem (1969).

113. V.A. Oyanedel-Craver, J. A. Smith. *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1102–1114.

114. L.Su-Hsia, J. Ruey-Shin. *J.Hazard. Mater.* (2002) 92, 315–326.

115. J.J. Lee, J. Choi, J.W. Park. *Chemosphere* (2002) 49, 1309–1315.

115. Z. Vuković. *Modifikacija porozne strukture Ca-smektita, kopolimera glicidilmetakrilata i njihovih kompozita*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju, 2010.

116. G. Espantaleón, J. A. Nieto, M. Fernández, A. Marsal. *Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters*. *Appl. Clay Sci.* (2003) 24, 105–110.

117. P.Baskaralingam, M.Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan. *J. Hazard. Mater.* (2006) 128, 138–144.

118. N. Jović-Jovičić. *Sinteza, karakterizacija i primena organobentonita kao sorbenata tekstilnih boja*. Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, 2008.



- 119.. Environmental Protection Agency, 1986. Method 9080 – Cation exchange capacity of soils (ammonium acetate).
120. N. Jović–Jovičić, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, B. Marković, I. Gržetić, D. Jovanović. *Hemijska industrija* (2008) 62, 131–137.
121. N. Jović, A. Milutinović–Nikolić, I. Gržetić, D. Jovanović, Abstracts of “YUCOMAT 2007”, Herceg Novi, Montenegro, 2007, 135.
122. N. Jović, A. Milutinović–Nikolić, I. Gržetić, D. Jovanović, Book of Abstracts „1st Symposium of Chemistry and Environment“, Miločer–Budva, Montenegro, 2007, 110.
123. N. Jović–Jovičić, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, B. Marković, I. Gržetić, D. Jovanović, *Zbornik izvoda VI konferencija mladih istraživača–Nauka i inženjerstvo materijala*, 2007, 24.
124. H. He, Q. Qhou, W. Martens, T. Klopogge, P. Yuan, Y. Xi, J. Zhu, R. Frost. *Clays Clay Miner.* (2006) 54, 689–696.
125. Z. Vukovic, A. Milutinović–Nikolić, Lj. Rožić, Z. Nedić, D. Jovanović. *Clays Clay Miner.* (2006) 54, 697–702.
126. D. M. Moore, C. Reynolds. *X–Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals* 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press, Oxford, (1997).
127. D.M.C MacEwan, M.J. Wilson. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X–Ray Identification*. Mineralogical Society, London (1980).
128. P. S. Nayak, B. K. Singh. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *B. Mater. Sci.* (2007) 30, 235–238.
129. J. Madejová, P. Komadel, B. Čičel. *Clay Miner.* (1994) 29, 319–326.
130. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London (1999).
131. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Perolti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* (1985) 57, 603.
132. S.K. Milonjić, A.L. Ruvarac, M.V. Šušić. *Thermohim. Acta* (1975) 11, 261–266.
133. L. Zhu, Y. Su. *Clays Clay Miner.* (2002) 50, 421–427.
134. International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 1990, Swarthmore, USA.
135. R. Jenkins, M. Holomany. *Powder Diffr.* (1987) 2, 215–219.
136. H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Klopogge. *Appl. Clay Sci.* (2006) 31, 262–271.



137. E.A.V. Ebsworth, N. Sheppard. *Spectrochim. Acta* (1959) 13, 261–270.
138. Advanced Data Processing. Version 5.1, Release 5.13. Thermo Electron 2005.
139. C.C.Wang, L.C.Juang, C.K.Lee, T.C. Hsu, J.F. Lee, H.P. Chao. *J. Coll. Inter. Sci.* (2004) 280, 27–35.
140. N. Jović–Jovičić, A. Milutinović–Nikolić, I. Gržetić, D. Jovanović. *Chem. Eng. Technol* (2008) 31, 1–9.
141. M. Todorović, P. Đurđević, V. Antonijević. *Optičke metode instrumentalne analize*. Hemjski fakultet, Beograd (1997).
142. S. Azizian. *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. *J. Coll. Inter. Sci.* (2004) 276, 47–52.
143. A.A. Frost, G.R. Pearson. *Kinetics and Mechanism – A study of Homogenous Chemical Reaction*, New York, 1961.
144. N. Jović–Jovičić, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, M. Žunić, I. Gržetić, D. Jovanović. *Appl. Clay Sci.* (2010) 47, 452–456.
145. Z. Eren, F. N. Acar. *J.Hazard. Mater.* (2007) 143, 226–232.
146. N. Jović–Jovičić, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, B. Nedić, D. Jovanović. Abstracts of “XIV International Clay Conference”, Castellana Marina, Italy June 14–20, 2009, Vol. II, 163.
147. N. Jović–Jovičić, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, B. Dojčinović, B. Nedić, I. Gržetić, D. Jovanović. *Acta Phys. Pol. A.* (2010) 117, 849–854.
148. M. Žunić, A. Milutinović–Nikolić, N. Jović–Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, D. Jovanović. *Hemijska industrija* (2010) 64, 193–199.
149. N. Jović–Jovičić, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, B. Nedić, B. Dojčinović, D. Lončarević, D. Jovanović. Abstracts of “YUCOMAT 2009”, Herceg Novi, Montenegro, August 31–September 4, 2009, 135.
150. N. Jović–Jovičić, M. Žunić, P. Banković, Z. Mojović, A. Milutinović–Nikolić, B. Dojčinović, I. Gržetić. *Proc. X International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry*, Beograd, Serbia . September 21 – 24, 2010, 173–175.



# Prilog

## JCDPS kartice identifikovanih faza



Ca(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

Calcium Aluminum Silicate

Anorthite

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icon.: 0.54

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Angel, R.J., Carpenter, M.A., Finger, L.W., Am. Mineral., 75, 150 (1990)

Sys.: Triclinic

S.G.:  $\bar{1}$ 

a: 8.175(1) b: 12.873(1) c: 14.17(1) A: 0.6351 C: 1.1008

α: 93.11(1) β: 115.89(1) γ: 91.28(1) Z: 8 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.763

Dm:

Peak height intensity. Specimen from Val Paseda, Italy.

R-factor: 0.048. C.D. Cell: a=8.770, b=9.443, c=8.175,

α=96.92, β=95.56, γ=89.87, a/b=0.9288, c/b=0.8657,

S.G.=P-1(2). PSC: aP52. Mwt: 278.21. Volume[CD]: 668.90.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
9.435	8	0	1	1	24.608	369	1	3	0					
10.134	1	0	1	1	25.041	10	2	1	3					
10.954	1	1	0	1	25.183	8	2	1	3					
13.579	116	1	1	0	25.361	38	1	3	2					
13.797	38	0	2	0	25.758	132	1	1	4					
13.929	13	0	0	2	25.935	31	2	2	2					
15.322	4	1	1	2	26.202	71	2	2	2					
15.657	2	1	1	2	26.500	296	1	1	4					
16.372	1	1	0	1	27.354	568	2	2	0					
17.553	3	1	2	1	27.798	550	0	4	0					
17.746	15	1	2	1	27.926	999*	2	0	4					
18.935	172	0	2	2	28.070	919	0	0	4					
20.348	2	0	2	2	28.616	432	0	3	3					
20.731	12	1	2	1	28.616	432	2	2	0					
21.434	9	0	3	1	29.377	193	1	3	2					
21.607	8	0	1	3	29.377		2	1	1					
22.010	563	2	0	2	29.843	7	1	4	1					
22.388	12	0	3	1	29.938	9	2	3	1					
22.555	18	0	1	3	30.291	292	0	4	2					
22.723	124	1	1	2	30.479	197	0	2	4					
23.062	15	1	2	3	30.926	75	2	2	4					
23.519	306	1	3	0	30.926	75	2	3	1					
23.701	182	1	1	2	31.655	246	2	2	4					
24.104	14	1	2	3	31.655		1	3	2					
24.236	15	2	0	0	31.788	153	1	0	5					

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
31.935	88	2	3	3	41.208	15	3	3	4	47.530		3	4	5	52.412	17	0	5	5
31.935		1	3	4	41.376	15	0	4	4	47.753	19	2	5	5	52.543	30	1	5	4
32.791	1	1	2	3	41.376		1	4	5	47.753		4	2	2	52.543	30	4	3	1
33.091	6	2	0	2	41.547	23	3	3	0	47.893	12	2	6	2	52.694	37	2	6	2
33.159	4	1	4	3	41.836	30	1	4	3	48.110	42	3	5	2	52.818	53	4	4	2
33.373	8	2	1	5	41.836		2	2	6	48.110		2	6	0	52.818	53	1	3	6
33.373		1	4	1	42.182	164	2	4	2	48.236	26	3	3	6	52.947	50	2	2	8
33.502	20	3	1	2	42.182	164	0	6	0	48.236		3	4	1	52.947	50	0	7	3
33.745	152	1	3	4	42.739	12	2	5	3	48.365	22	3	4	5	53.334	51	4	4	4
33.874	93	3	1	2	42.739	12	1	3	4	48.365		2	6	2	53.334	51	1	7	2
34.652	2	1	4	3	42.850	7	3	1	6	48.501	75	2	2	4	53.483	51	0	4	6
35.089	45	2	2	2	43.190	112	1	5	2	48.501	75	1	5	4	53.483	51	4	1	7
35.164	29	0	5	1	43.190	112	3	1	6	48.835	19	3	3	2	53.684	18	1	6	3
35.536	245	1	1	4	43.518	12	3	3	0	48.964	13	2	3	7	53.684		3	2	3
35.536	245	2	4	2	43.667	8	1	6	1	48.964		4	3	3	53.915	41	4	4	4
35.937	313	2	4	2	43.667	8	0	6	2	49.401	94	4	0	6	54.019	23	3	1	8
36.031	178	3	2	3	43.948	2	2	5	1	49.401	94	3	5	2					
36.216	21	2	4	0	44.034	2	1	4	5	49.546	66	1	4	5					
36.216		2	3	1	44.034		0	2	6	49.649	168	4	0	0					
36.329	13	3	2	3	44.148	1	3	4	3	49.649	168	1	1	6					
36.476	10	1	5	0	44.459	3	1	6	1	49.849	100	1	6	3					
36.476	10	0	1	5	44.732	22	1	5	4	49.849		0	4	6					
36.579	11	1	1	4	44.732		4	1	3	50.152	7	3	5	0					
36.905	41	2	2	2	44.889	32	4	0	4	50.152	7	3	2	7					
37.026	52	3	1	0	44.978	52	4	0	2	50.454	54	2	6	0					
37.395	33	1	5	2	45.177	29	2	1	7	50.454		3	5	4					
37.504	20	3	2	1	45.177	29	2	0	4	50.576	38	3	0	3					
37.757	37	1	5	0	45.248	31	3	1	2	50.709	67	1	7	0					
37.757		3	1	0	45.248		2	4	2	50.709		2	6	4					
38.125	42	1	5	2	45.525	28	3	4	1	50.832	106	0	7	1					
38.125		2	4	0	45.525		1	3	6	50.832	106	1	1	6					
38.760	69	1	4	3	45.694	40	0	6	2	51.027	45	2	3	7					
38.760		3	3	2	45.888	21	1	6	3	51.027		4	2	0					
38.921	41	1	1	6	45.888	21	2	1	7	51.181	7	2	5	3					
39.250	7	2	4	4	46.048	9	0	2	6	51.498	38	3	3	2					
39.740	48	0	5	3	46.200	29	3	1	2	51.498	38	4	3	5					
39.740		3	3	2	46.407	22	2	2	4	51.684	196	2	0	8					
39.811	54	1	1	6	46.787	7	4	2	2	51.684	196	4	2	6					
39.908	39	1	3	4	47.026	86	4	1	1	51.904	108	2	1	5					
39.908	39	0	3	5	47.026		4	2	4	51.944	69	2	4	4					
40.294	40	1	5	2	47.147	65	3	3	6	51.944		1	7	0					
40.368	42	2	4	4	47.147	65	4	1	5	52.083	44	2	6	4					
41.067	10	3	3	4	47.346	40	4	2	4	52.083		1	6	5					
41.067	10	3	2	5	47.530	22	3	0	7	52.267	28	1	7	2					



CaCO3	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Carbonate	23.051	99	0	1	2	77.132	20	1	1	12
	29.394	999*	1	0	4	78.418	1	2	2	3
	31.424	19	0	0	6	80.223	1	1	3	1
Calcite	35.966	140	1	1	0	80.932	5	3	1	2
	39.403	177	1	1	3	81.502	22	2	1	10
	43.154	149	2	0	2	82.071	3	0	1	14
	47.107	66	0	2	4	83.759	40	1	3	4
	47.490	188	0	1	8	84.791	18	2	2	6
	48.494	195	1	1	6	85.868	1	3	1	5
	56.557	31	2	1	1	86.433	4	1	2	11
	57.392	89	1	2	2					
	58.058	11	1	0	10					
	60.660	52	2	1	4					
	60.982	24	2	0	8					
	61.356	24	1	1	9					
	63.043	19	1	2	5					
	64.654	59	3	0	0					
	65.585	32	0	0	12					
	69.173	10	2	1	7					
	70.220	19	0	2	10					
	72.876	28	1	2	8					
	73.655	6	3	0	6					
	76.264	12	2	2	0					

Peak height intensity. R-factor: 0.019. PSC: hr10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 368.93.

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
41.195	18	1	1	1	81.150	12	3	1	6
41.202	18	1	1	1	81.151	12	3	1	6
41.213	18	1	1	1	81.152	12	3	1	6
41.227	18	1	1	1	81.153	12	3	1	6
41.242	18	1	1	1	81.154	12	3	1	6
41.258	18	1	1	1	81.155	12	3	1	6
41.275	18	1	1	1	81.156	12	3	1	6
41.293	18	1	1	1	81.157	12	3	1	6
41.312	18	1	1	1	81.158	12	3	1	6
41.332	18	1	1	1	81.159	12	3	1	6
41.353	18	1	1	1	81.160	12	3	1	6
41.375	18	1	1	1	81.161	12	3	1	6
41.398	18	1	1	1	81.162	12	3	1	6
41.422	18	1	1	1	81.163	12	3	1	6
41.447	18	1	1	1	81.164	12	3	1	6
41.473	18	1	1	1	81.165	12	3	1	6
41.500	18	1	1	1	81.166	12	3	1	6
41.528	18	1	1	1	81.167	12	3	1	6
41.557	18	1	1	1	81.168	12	3	1	6
41.587	18	1	1	1	81.169	12	3	1	6
41.618	18	1	1	1	81.170	12	3	1	6
41.650	18	1	1	1	81.171	12	3	1	6
41.683	18	1	1	1	81.172	12	3	1	6
41.717	18	1	1	1	81.173	12	3	1	6
41.752	18	1	1	1	81.174	12	3	1	6
41.788	18	1	1	1	81.175	12	3	1	6
41.825	18	1	1	1	81.176	12	3	1	6
41.863	18	1	1	1	81.177	12	3	1	6
41.902	18	1	1	1	81.178	12	3	1	6
41.942	18	1	1	1	81.179	12	3	1	6
41.983	18	1	1	1	81.180	12	3	1	6
42.025	18	1	1	1	81.181	12	3	1	6
42.068	18	1	1	1	81.182	12	3	1	6
42.112	18	1	1	1	81.183	12	3	1	6
42.157	18	1	1	1	81.184	12	3	1	6
42.203	18	1	1	1	81.185	12	3	1	6
42.250	18	1	1	1	81.186	12	3	1	6
42.298	18	1	1	1	81.187	12	3	1	6
42.347	18	1	1	1	81.188	12	3	1	6
42.397	18	1	1	1	81.189	12	3	1	6
42.448	18	1	1	1	81.190	12	3	1	6
42.500	18	1	1	1	81.191	12	3	1	6
42.553	18	1	1	1	81.192	12	3	1	6
42.607	18	1	1	1	81.193	12	3	1	6
42.662	18	1	1	1	81.194	12	3	1	6
42.718	18	1	1	1	81.195	12	3	1	6
42.775	18	1	1	1	81.196	12	3	1	6
42.833	18	1	1	1	81.197	12	3	1	6
42.892	18	1	1	1	81.198	12	3	1	6
42.952	18	1	1	1	81.199	12	3	1	6
43.013	18	1	1	1	81.200	12	3	1	6
43.075	18	1	1	1	81.201	12	3	1	6
43.138	18	1	1	1	81.202	12	3	1	6
43.202	18	1	1	1	81.203	12	3	1	6
43.267	18	1	1	1	81.204	12	3	1	6
43.333	18	1	1	1	81.205	12	3	1	6
43.400	18	1	1	1	81.206	12	3	1	6
43.468	18	1	1	1	81.207	12	3	1	6
43.537	18	1	1	1	81.208	12	3	1	6
43.607	18	1	1	1	81.209	12	3	1	6
43.678	18	1	1	1	81.210	12	3	1	6
43.750	18	1	1	1	81.211	12	3	1	6
43.823	18	1	1	1	81.212	12	3	1	6
43.897	18	1	1	1	81.213	12	3	1	6
43.972	18	1	1	1	81.214	12	3	1	6
44.048	18	1	1	1	81.215	12	3	1	6
44.125	18	1	1	1	81.216	12	3	1	6
44.203	18	1	1	1	81.217	12	3	1	6
44.282	18	1	1	1	81.218	12	3	1	6
44.362	18	1	1	1	81.219	12	3	1	6
44.443	18	1	1	1	81.220	12	3	1	6
44.525	18	1	1	1	81.221	12	3	1	6
44.608	18	1	1	1	81.222	12	3	1	6
44.692	18	1	1	1	81.223	12	3	1	6
44.777	18	1	1	1	81.224	12	3	1	6
44.863	18	1	1	1	81.225	12	3	1	6
44.950	18	1	1	1	81.226	12	3	1	6
45.038	18	1	1	1	81.227	12	3	1	6
45.127	18	1	1	1	81.228	12	3	1	6
45.217	18	1	1	1	81.229	12	3	1	6
45.308	18	1	1	1	81.230	12	3	1	6
45.400	18	1	1	1	81.231	12	3	1	6
45.493	18	1	1	1	81.232	12	3	1	6
45.587	18	1	1	1	81.233	12	3	1	6
45.682	18	1	1	1	81.234	12	3	1	6
45.778	18	1	1	1	81.235	12	3	1	6
45.875	18	1	1	1	81.236	12	3	1	6
45.973	18	1	1	1	81.237	12	3	1	6
46.072	18	1	1	1	81.238	12	3	1	6
46.172	18	1	1	1	81.239	12	3	1	6
46.273	18	1	1	1	81.240	12	3	1	6
46.375	18	1	1	1	81.241	12	3	1	6
46.478	18	1	1	1	81.242	12	3	1	6
46.582	18	1	1	1	81.243	12	3	1	6
46.687	18	1	1	1	81.244	12	3	1	6
46.793	18	1	1	1	81.245	12	3	1	6
46.900	18	1	1	1	81.246	12	3	1	6
47.008	18	1	1	1	81.247	12	3	1	6
47.117	18	1	1	1	81.248	12	3	1	6
47.227	18	1	1	1	81.249	12	3	1	6
47.338	18	1	1	1	81.250	12	3	1	6
47.450	18	1	1	1	81.251	12	3	1	6
47.563	18	1	1	1	81.252	12	3	1	6
47.677	18	1	1	1	81.253	12	3	1	6
47.792	18	1	1	1	81.254	12	3	1	6
47.908	18	1	1	1	81.255	12	3	1	6
48.025	18	1	1	1	81.256	12	3	1	6
48.143	18	1	1	1	81.257	12	3	1	6
48.262	18	1	1	1	81.258	12	3	1	6
48.382	18	1	1	1	81.259	12	3	1	6
48.503	18	1	1	1	81.260	12	3	1	6
48.625	18	1	1	1	81.261	12	3	1	6
48.748	18	1	1	1	81.262	12	3	1	6
48.872	18	1	1	1	81.263	12	3	1	6
49.000	18	1	1	1	81.264	12	3	1	6
49.129	18	1	1	1	81.265	12	3	1	6
49.260	18	1	1	1	81.266	12	3	1	6
49.392	18	1	1	1	81.267	12	3	1	6
49.525	18	1	1	1	81.268	12	3	1	6
49.660	18	1	1	1	81.269	12	3	1	6
49.796	18	1	1	1	81.270	12	3	1	6
49.933	18	1	1	1	81.271	12	3	1	6
50.072	18	1	1	1	81.272	12	3	1	6
50.212	18	1	1	1	81.273	12	3	1	6
50.353	18	1	1	1	81.274	12	3	1	6
50.495	18	1	1	1	81.275	12	3	1	6
50.638	18	1	1	1	81.276	12	3	1	6
50.782	18	1	1	1	81.277	12	3	1	6

Mg<sub>5</sub>OAl<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>Al<sub>1.00</sub>Si<sub>3.00</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>Magnesium Aluminum Chromium Silicate  
Hydroxide

Chlorite, chromian

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 0.58

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)

Ref: Phillips, T.L., Loveless, J.K., Bailey, S.W., Am.

Mineral., 65, 112 (1980)

Sys.: Triclinic

S.G.: C $\bar{1}$ 

a: 5.334(2) b: 9.228(3) c: 14.371(8) A: 0.5780 C: 1.5573

α: 90.530(6) β: 97.430(3) γ: 89.900(2) Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.661

Dm:

Peak height intensity. Specimen from Siskiyou Co., CA, USA.

R-factor: 0.056. C.D. Cell: a=5.334, b=14.371, c=5.325,

α=93.25, β=119.95, γ=82.57, a/b=0.3712, c/b=0.3706.

S.G.=P-1(2). PSC: aP36. Mwt: 562.05. Volume[CD]: 350.70.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
6.203	763	0	0	1	33.700	42	1	3	0
12.423	999*	0	0	2	34.679	224	1	3	1
18.681	840	0	0	3	34.762	234	1	3	1
19.338	415	1	1	0	35.146	296	1	3	2
19.338		1	1	0	35.358	442	2	0	1
19.615	72	1	1	1	35.358		1	3	2
19.615		1	1	1	36.754	296	1	3	2
20.176	162	0	2	1	36.927	211	0	2	5
20.285	208	0	2	1	36.927		1	3	2
20.972	185	1	1	1	37.534	92	1	3	3
20.972		1	1	1	37.785	180	2	0	2
21.884	244	1	1	2	37.785		1	3	3
23.061	76	0	2	2	38.958	18	1	1	5
24.262	112	1	1	2	39.102	23	2	2	1
24.996	638	0	0	4	39.102	23	1	1	5
25.361	122	1	1	3	39.257	12	2	2	0
26.815	105	0	2	3	39.516	9	0	4	1
28.466	61	1	1	3	39.793	115	1	3	3
28.578	44	1	1	3	39.793	115	2	2	2
30.058	33	1	1	4	40.043	77	1	3	3
31.388	149	0	0	5	40.538	9	2	2	1
31.590	23	0	2	4	40.538		2	2	1
31.877	49	0	2	4	40.685	10	1	1	6
33.597	37	1	1	4	40.836	14	1	3	4
33.700	42	1	3	0	40.836		1	1	6

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
41.195	12	2	0	3	52.714	21	1	5	1	58.830	80	3	1	5	67.051	149	2	0	8
41.195		1	3	4	52.863	22	3	1	0	59.128	96	1	3	7	67.051		1	3	9
41.243	12	0	4	2	52.863	22	3	1	0	59.128	96	2	2	6	67.783	2	1	5	6
41.661	4	2	2	3	53.049	19	2	4	2	59.692	10	2	4	5	67.881	4	2	2	9
41.849	6	2	2	3	53.049		2	0	7	59.692		1	1	9	68.260	5	2	2	9
42.659	12	0	2	6	53.162	16	1	3	6	60.060	176	3	3	1	69.031	3	3	3	6
42.659		2	2	2	53.162		1	5	1	60.158	337	3	3	1	69.142	6	0	6	5
42.783	7	2	2	2	53.484	14	1	5	2	60.158	337	0	6	0	69.142	6	0	2	10
42.992	9	0	2	6	53.574	16	1	3	6	60.368	177	0	4	7	69.445	8	3	3	4
43.453	13	0	4	3	53.574		2	4	1	60.368	177	3	3	2	69.445	8	2	4	6
43.631	20	2	0	5	53.968	10	2	2	5	60.868	15	1	5	5	69.657	8	3	3	4
43.631		1	3	4	53.968		3	1	3	60.868	15	0	4	7	69.747	5	0	6	5
43.945	10	1	3	4	54.159	23	2	2	5	61.130	10	2	4	4	69.858	4	1	5	7
44.507	60	0	0	7	54.159	23	3	1	1	61.464	31	2	4	4	70.623	5	2	2	8
44.622	35	2	2	4	54.502	3	2	4	3	61.464	31	3	3	3	70.623	5	2	6	1
44.889	176	1	3	5	54.658	11	1	5	2	61.574	41	0	6	2	70.902	9	2	6	0
44.977	102	1	1	6	54.751	21	1	3	7	61.697	74	3	3	1	70.902	9	2	6	0
45.271	298	2	0	4	54.751		2	4	3	61.697	74	3	3	1					
45.271		1	3	5	54.869	13	1	5	2	61.831	49	0	6	2					
45.738	11	2	2	3	55.099	8	0	2	8	62.273	3	3	1	6					
45.879	13	2	2	3	55.224	40	2	0	6	62.478	5	2	2	8					
46.651	3	1	1	7	55.224	40	1	3	7	62.478		3	1	4					
46.836	10	1	1	7	55.385	25	2	4	2	63.290	13	3	3	4					
47.129	7	0	4	4	55.565	16	2	4	2	63.290		2	4	6					
48.124	77	1	3	5	55.565		1	5	3	63.402	14	0	6	3					
48.124	77	2	2	5	55.808	6	0	4	6	63.574	25	3	3	4					
48.490	54	1	3	5	55.967	4	3	1	4	63.574	25	3	3	2					
49.079	7	0	2	7	56.069	6	3	1	4	63.781	19	0	6	3					
49.560	61	2	2	4	56.254	13	3	1	2	64.375	12	2	2	7					
49.560		1	3	6	56.254		3	1	2	64.576	11	2	0	9					
49.706	36	2	2	4	56.735	7	2	4	4	64.576		1	3	8					
50.016	111	2	0	5	56.846	15	2	2	7	65.119	6	1	3	8					
50.016		1	3	6	56.846		1	5	3	65.343	7	1	5	6					
50.684	6	0	4	5	57.125	8	2	4	4	65.343		2	4	5					
51.002	3	1	1	7	57.125		2	2	7	65.505	23	0	0	10					
51.170	15	1	1	7	57.230	7	1	5	3	65.825	9	3	3	5					
51.170		0	4	5	57.481	6	1	1	8	65.937	13	0	6	4					
51.291	12	0	0	8	57.683	4	1	1	8	65.937		0	4	8					
52.084	3	2	2	6	57.683		1	5	4	66.166	22	3	3	5					
52.426	12	2	4	1	58.144	5	2	4	3	66.166	22	3	3	3					
52.426	12	3	1	1	58.144		1	5	4	66.488	83	0	6	4					
52.546	28	1	5	0	58.275	7	0	0	9	66.488		1	3	9					
52.546	28	2	4	1	58.677	140	1	3	7	66.710	47	0	4	8					
52.714	21	2	4	0	58.677	140	3	1	5	66.710	47	3	1	5					



(K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2

Potassium Aluminum Silicate Hydroxide

Illite-2M#1 [NR]

Rad.: CoK $\alpha$   $\lambda$ : 1.7902 Filter: Fe Beta d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.:

Ref: Sekino et al., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 189 (1973)

S.G.: Monoclinic

S.G.: C2/c (15)

a: 5.19 b: 9.00 c: 20.16 A: 0.5767 C: 2.2400

 $\alpha$ :  $\beta$ : 95.18  $\gamma$ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.820 Dm: 2.790 SS/FOM: F<sub>18</sub> = 2(0.082, 148) $\omega$ : 1.579  $\eta\omega\beta$ : 1.602  $\epsilon\gamma$ : 1.618 Sign: -2V: 37°

Ref: Ibid.

Color: White

Specimen from Tanakami-yama pegmatite, Shiga Prefecture, Japan.

Chemical analysis (wt.%): Si O2 45.67, Al2 O3 36.88, Mn O 0.82, K2 O

8.90, H2 O 6.78, F 0.64, minor Na2 O, Fe O, Fe2 O3. Density

calculated for K1 no H3 O. 2M1 structure. Mica Family,

dioctahed-2TMARG SuperGroup. C.D. Cell: a=20.160,

b=9.000, c=5.190,  $\beta$ =95.18, a/b=2.2400, c/b=0.5767,

S.G.=A2/a(15). Silicon used as an internal stand. PSC: mC84. To

replace 9-334 and 15-603. Volume[CD]: 937.83.

2 $\theta$	Int	h	k	l
8.843	90	0	0	2
17.668	50	0	0	4
19.818	16	1	1	0
19.998	14	$\bar{1}$	1	1
22.861	8b	$\bar{1}$	1	3
23.921	12	0	2	3
25.748	14b	$\bar{1}$	1	4
26.690	100	0	0	6
27.881	16	1	1	4
29.903	18b	0	2	5
31.197	12b	1	1	5
31.975	12	$\bar{1}$	1	6
35.081	12b	1	3	1
35.789	8	0	0	8
36.480	8	1	3	3
40.242	4	2	2	0
45.225	50	1	3	6
61.90	14	3	3	1

KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide											
		8.627	61	0	0	2	52.275		1	1	$\bar{1}\bar{1}$
		17.527	47	0	0	4	53.358	11	[ 2	0	10 ]
		19.773	67	1	1	0	54.141	17	0	2	9
		19.773		1	1	$\bar{1}$	54.141	17	1	3	1
		20.322	17	2	0	2	55.056		3	1	8
		20.608	6	1	1	1	55.056	17	2	0	$\bar{1}\bar{2}$
		22.417	6	1	1	2	56.340		4	2	5
		22.678	23	1	1	3	56.340	9	1	3	3
		24.178	48	2	0	4	57.064		5	1	6
		25.302	37	1	1	4	57.064	9	3	1	$\bar{1}\bar{1}$
		26.625	64	0	0	6	58.207	9	0	2	10
		27.783	31	1	1	4	58.207		1	3	$\bar{5}$
		29.126	44	2	0	4	58.858	6	3	1	9
		30.340	17	2	0	$\bar{6}$	61.854	33	3	3	$\bar{1}$
		31.175	24	1	1	5	61.854	33	6	0	2
		31.823	20	1	1	6	62.737		2	0	$\bar{1}\bar{2}$
		34.730	100	0	2	1	62.737	4	3	3	1
		35.730	11	0	0	8					
		36.681	18	3	1	4					
		37.057	17	0	2	3					
		37.441	16	3	1	2					
		39.435	4	3	1	3					
		40.037	9	2	2	$\bar{1}$					
		40.037		4	0	$\bar{2}$					
		40.832	8	4	0	0					
		40.832		2	2	1					
		41.301	8	2	2	$\bar{3}$					
		41.301		0	2	5					
		43.466	22	4	0	2					
		43.466		3	1	$\bar{7}$					
		44.066	17	0	2	6					
		45.201	33	0	0	10					
		52.275	3	2	2	$\bar{8}$					
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15) a: 9.017(12) b: 5.210(7) c: 20.437(15) A: 1.7307 C: 3.9226 $\alpha$ : $\beta$ : 100.4(10) $\gamma$ : Z: 4 mp: Ref: Ibid. Dx: 2.802 Dm: 2.810 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 6(0.053, 99) $\epsilon\alpha$ : 1.563(11) $\eta\omega\beta$ : 1.596(14) $\epsilon\gamma$ : 1.602(15) Sign: - 2V: 38(8)° Ref: Deer, W., Howie, R., Zussmann, J., Rock Forming Minerals, 3, 11 (1962) Specimen from Shakanai mine, Akita Prefecture, Japan. Chemical analysis (wt.%): Si O <sub>2</sub> 47.14, Ti O <sub>2</sub> 0.34, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 37.09, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.49, MgO 0.83, CaO 0.57, Na <sub>2</sub> O 0.35, K <sub>2</sub> O 7.10, H <sub>2</sub> O + 5.18, H <sub>2</sub> O- 0.99, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.01. Mica Family, dioctahed-2MTRG SuperGroup. C.D. Cell: a=20.437, b=5.210, c=9.017, $\beta$ =100.40, a/b=3.9226, c/b=1.7307, S.G.=A2/a(15). Silicon used as an internal stand. PSC: mC84. Validated by calculated pattern 34-175. To replace 24-495. Mwt: 398.31. Volume[CD]: 944.33.											



KAl4(Si,Al)8O10(OH)4.4H2O

Potassium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate

Illite-montmorillonite

Rad.: CuKα1 λ: 1.5406 Filler: Graph Mono d-sp: Diff.  
 Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.: 0.4

Ref: Bayliss, P., Dept. of Geology and Geophysics, University of Calgary, Alberta, Canada, Private Communication, (1984)

2θ	Int	h	k	l
7.016	70	0	0	1
9.309		0	0	2
9.309	90	0	0	1
17.151		0	0	3
17.151	40	0	0	2
19.907	30	0	2	0
19.907	30	1	1	0
26.772		0	0	5
26.772	100	0	0	3

Sys.: S.G.:  
 a: 5.15 b: c: 12.0 A: C:  
 α: β: γ: Z: mp:

Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4, 19 (1989)

Dx: Dm: SS/FOM: F =

Specimen from Central Alberta, Canada. Glycol treated.  
 Pseudohexagonal, a=5.15, c=~12, Z=1. Mixed-layer Family,  
 random Subfamily. C.D. Cell: a=, c=, a/b=, S.G.=, PSC:  
 [LP43]. See original PDF card for Graphical diffractometer trace.

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

h	k	l	2θ	Intensity	h	k	l	2θ	Intensity
0	0	1	7.016	70	0	0	1	7.016	70
0	0	2	9.309		0	0	2	9.309	
0	0	1	9.309	90	0	0	1	9.309	90
0	0	3	17.151		0	0	3	17.151	
0	0	2	17.151	40	0	0	2	17.151	40
0	2	0	19.907	30	0	2	0	19.907	30
1	1	0	19.907	30	1	1	0	19.907	30
0	0	5	26.772		0	0	5	26.772	
0	0	3	26.772	100	0	0	3	26.772	100

K(AISI308)				2 <sub>θ</sub>	Int	h	k	l	2 <sub>θ</sub>	Int	h	k	l
Potassium Aluminum Silicate				13.406	68	1	1	0	35.324	86	1	1	2
				13.625	67	0	2	0	35.800	89	3	1	0
				13.739	26	0	0	1	36.236	37	2	4	0
Feldspar (K- component)				15.128	77	1	1	1	37.203	81	1	5	1
				19.396	21	0	2	1	37.835	100	3	3	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated				21.100	643	2	0	1	37.920	60	2	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 0.73				22.641	195	1	1	1	38.844	50	1	1	3
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++				23.197	47	2	0	0	39.017	29	2	4	2
Ref: Organova, N.I et al., Kristallografiya, 44, 829 (1999)				23.585	793	1	3	0	39.377	1	0	4	2
				24.624	156	1	3	1	39.865	18	3	3	2
				25.202	117	2	2	1	40.471	13	2	2	3
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)				25.748	493	1	1	2	40.570	10	1	3	2
a: 8.544(2) b: 12.998(4) c: 7.181(2) A: 0.6573 C: 0.5525				26.999	999*	2	2	0	41.054	47	3	3	0
α: β: 116.16(2) γ: Z: 4 mp:				27.187	647	2	0	2	41.054	1	5	1	
Ref: Ibid.				27.448	331	0	4	0	41.693	199	0	6	0
				27.680	797	0	0	2	42.056	9	0	0	3
				29.928	535	1	3	1	42.645	88	2	4	1
				30.528	84	2	2	2	42.876	39	4	0	1
				30.816	233	0	4	1	42.962	58	1	5	2
Dx: 2.583 Dm:				30.973	126	0	2	2	42.962	4	0	2	
				31.991	4	2	0	1	43.733	9	1	3	3
				32.389	208	1	3	2	43.955	24	2	0	2
Peak height intensity. Specimen from Primor'e, Russia.				34.529	172	3	1	2	44.101	58	3	1	1
R-factor: 0.036. C.D. Cell: a=8.394, b=12.998, c=7.181.				34.877	359	2	4	1	44.101	0	6	1	
β=114.00, α/b=0.6458, c/b=0.5525, S.G.=I2/m(12). PSC:				34.877		2	2	1	45.278	111	4	2	2
mC52. Mwt: 278.33. Volume[CD]: 715.80.													

2 <sub>θ</sub>	Int	h	k	l	2 <sub>θ</sub>	Int	h	k	l	2 <sub>θ</sub>	Int	h	k	l	2 <sub>θ</sub>	Int	h	k	l
46.231	97	2	2	2	58.773	9	2	4	4	68.046	19	1	3	4	76.918	5	4	8	0
46.520	27	3	3	3	59.065	44	0	2	4	68.222	12	6	0	1	77.098	4	4	8	3
47.182	9	2	6	1	59.065		3	3	2	68.382	11	6	2	3	77.525	1	1	9	3
47.420	102	4	0	0	59.416	7	5	3	1	68.686	11	1	1	5	77.525	2	10	0	0
47.420	102	2	4	3	59.416		3	7	1	68.686	11	3	1	3	77.823	3	6	4	4
47.657	60	4	0	3	59.583	14	2	2	3	68.894	7	1	9	1	77.823	5	7	3	3
48.250	23	2	6	0	60.531	58	5	3	3	69.068	15	3	3	5	78.821	15	3	5	3
48.505	17	3	3	1	60.711	47	0	6	3	69.068		4	2	5	78.821	15	6	0	5
49.081	7	3	5	2	60.913	14	3	7	2	69.326	8	5	1	1	79.024	9	7	1	3
49.335	55	1	1	3	61.133	13	1	5	3	69.949	17	6	2	1	79.282	14	2	10	2
49.573	26	4	2	0	61.133		2	8	1	70.253	42	2	8	3	79.282	7	1	2	
49.681	26	1	5	2	61.344	57	4	6	1	70.253		1	9	2	79.513	17	0	10	2
49.803	21	4	2	3	61.344		4	6	2	71.125	15	6	0	4	79.513	17	2	8	4
50.043	25	3	5	0	61.747	6	3	7	0	71.408	9	5	5	0	80.088	6	0	4	5
50.488	39	2	6	2	62.038	153	2	8	0	71.703	6	1	7	3	80.636	27	3	1	6
50.576	29	1	7	0	62.185	84	2	6	2	71.946	6	4	6	1	80.636	27	2	6	5
50.782	104	0	6	2	63.001	24	5	1	4	72.110	38	1	3	5					
50.876	223	2	0	4	63.216	17	4	4	1	72.110		3	3	3					
50.876		0	4	3	63.822	19	1	7	3	72.343	33	2	4	5					
51.665	58	4	4	1	63.944	14	2	8	2	72.343	33	5	1	5					
51.740	43	4	4	2	63.944		3	5	4	72.553	17	6	4	2					
52.604	36	3	1	4	64.197	12	0	8	2	72.737	26	5	3	1					
52.604		2	4	2	64.444	32	5	3	0	72.737	26	0	10	0					
53.146	7	1	1	4	64.444		1	5	4	73.038	31	0	8	3					
53.462	13	1	3	3	64.523	35	1	1	4	73.038		2	0	4					
53.462		2	6	1	64.523		0	4	4	73.206	23	0	6	4					
54.178	17	5	1	2	65.048	66	2	4	3	73.459	14	5	5	4					
54.178		1	7	1	65.148	37	4	6	3	73.459		0	0	5					
54.862	44	3	5	3	65.391	24	5	5	2	73.648	80	4	8	2					
55.292	5	3	1	2	65.391		2	0	5	73.648	80	4	4	2					
55.736	24	4	0	1	65.645	53	3	1	5	74.167	34	4	4	5					
55.736	24	1	7	2	65.645		6	0	2	74.167		6	0	0					
55.875	12	4	4	3	65.801	37	1	9	0	74.359	82	3	7	4					
56.076	4	4	0	4	66.003	11	3	7	3	74.359		2	8	2					
56.634	69	3	5	1	66.265	4	1	9	1	74.871	14	1	5	4					
56.634		0	8	0	66.388	6	3	5	2	74.871	14	3	9	2					
56.754	42	5	1	3	66.636	5	5	3	4	75.023	21	6	4	1					
57.078	9	1	3	4	66.636	5	6	0	3	75.342	8	1	9	2					
57.078		0	0	4	66.887	47	4	0	2	75.747	29	5	3	5					
57.695	9	4	2	1	67.331	22	4	0	5	75.820	32	3	5	5					
57.695	9	2	0	3	67.331		6	2	2	75.820		6	2	0					
57.998	44	4	2	4	67.596	13	3	7	1	76.604	5	3	7	2					
57.998		5	3	2	67.704	20	5	5	3	76.738	3	2	10	1					
58.593	7	0	8	1	67.808	27	2	6	4	76.857	5	5	7	1					



Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O

2 $\theta$	Int	h	k	l
6.499	100			
17.185	12	0	0	3
19.907	65	1	0	0
35.052	18	1	0	5
54.280	8	2	1	0
62.084	12	3	0	0

Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate

Montmorillonite-15A

Rad.: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5418 Filler: Ni Beta d-sp: Diff.  
 Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: I/lor.:

Ref: Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)

Sys.: Hexagonal S.G.: P  
 a: 5.165(21) b: c: 15.54(19) A: C: 3.0087  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 1 mp:

Ref: Bayliss, P., Powder Diffraction, 4, 19 (1989)

Dx: Dm: SS/FOM: F<sub>5</sub> = (0.088, 43)

Specimen from Wyoming, USA. CAS #: 1318-93-0. 50% relative humidity. Reflection at 3.13 (I=80) was deleted, because it was probably cristobalite. Smectite Family, dioctahedral SuperGroup. PSC: hp32.30. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. To replace 2-37, 3-9 and 3-16. Volume[CD]: 359.02.

ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.4

2 $\theta$	Int	h	k	l
6.499	100			
17.185	12	0	0	3
19.907	65	1	0	0
35.052	18	1	0	5
54.280	8	2	1	0
62.084	12	3	0	0
64.999	100			
67.185	12	0	0	3
69.907	65	1	0	0
85.052	18	1	0	5
104.280	8	2	1	0
122.084	12	3	0	0

Na(AlSi3O8)		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Sodium Aluminum Silicate											
Feldspar (Na-component)											
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated								
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ cor.: 0.63											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++											
Ref: Organova, N.I et al., Kristallografiya, 44, 829 (1999)											
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)											
a: 8.126(1)	b: 12.996(3)	c: 7.164(2)	A: 0.6253	C: 0.5512							
$\alpha$ :	$\beta$ : 116.65(2)	$\gamma$ :	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 2.576 Dm:											
Peak height intensity. Specimen from Primor'c, Russia.											
R-factor: 0.036. C.D. Cell: a=8.070, b=12.996, c=7.164,											
$\beta$ =115.85, a/b=0.6210, c/b=0.5512. S.G.=I2/m(12). PSC:											
mC52. At least one TF implausible. Mwt: 262.22. Volume[CD]:											
676.18.											

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
47.622	55	2	2	2	60.519	1	3	7	1	69.177		3	7	1	76.854	17	3	9	0
47.622	55	2	4	3	60.621	1	4	2	1	69.331	7	3	3	5	77.117	12	2	10	1
48.621	14	3	5	1	60.941	9	5	3	2	69.638	24	6	0	2	77.190	18	5	3	5
48.966	69	2	6	0	60.941		0	6	3	69.638		5	5	1	77.569	3	1	9	3
49.181	71	4	0	3	61.106	10	2	2	3	69.897	18	4	2	5	78.164	1	2	10	0
50.156	61	1	1	3	61.295	6	3	3	2	69.897		5	5	3	78.164		5	7	2
50.249	83	1	5	2	61.555	18	2	8	1	70.121	27	6	0	3	78.534	1	3	7	2
50.249		4	0	0	61.709	12	3	7	2	70.121		4	0	2	79.120	20	4	8	0
50.501	17	3	3	1	61.915	6	1	5	3	70.288	55	1	9	2	79.120		6	0	0
50.784	58	1	7	0	61.915		1	7	2	70.288		2	8	3	79.354	13	6	4	1
50.784		2	6	2	62.648	77	2	8	0	71.165	4	3	1	3	79.523	7	2	10	2
50.900	108	0	6	2	62.648		5	3	1	71.350	9	6	2	2	79.615	7	0	10	2
50.993	194	2	0	4	62.851	65	5	3	3	71.827	11	6	2	3	79.779	8	2	8	4
51.203	105	1	7	1	63.106	30	4	6	2	71.827		4	2	2	79.779		5	7	1
52.317	35	4	2	0	63.106		3	7	0	72.305	22	1	3	5	80.063	15	3	9	3
52.455	21	1	5	3	63.332	44	4	6	1	72.305		1	7	3	80.643	10	6	4	4
53.040	5	3	1	4	63.332		2	6	2	72.438	13	2	4	5	80.643		0	4	5
53.040		2	2	4	63.866	4	1	7	3	72.702	6	6	0	1					
53.255	4	1	1	4	64.202	7	2	8	2	72.702		0	10	0					
53.536	56	4	4	2	64.303	3	0	8	2	73.223	23	4	6	4					
53.874	91	4	4	1	64.372	4	3	5	4	73.223		0	8	3					
53.874		2	4	2	64.558	6	5	1	0	73.384	13	5	1	1					
54.239	11	1	3	3	64.558	6	1	5	4	73.575	17	0	6	4					
54.501	29	2	6	1	64.893	23	5	1	4	73.858	10	5	1	5					
54.501		1	7	1	64.893		0	4	4	74.027	12	6	0	4					
55.481	19	3	5	3	65.492	19	1	1	4	74.027		0	0	5					
55.771	2	1	7	2	65.492		2	0	5	74.384	5	6	2	1					
56.661	20	0	8	0	65.957	38	1	9	0	74.541	11	3	9	1					
56.967	9	3	3	4	65.957		4	4	1	74.541	11	3	3	3					
57.183	17	1	3	4	66.402	16	1	9	1	74.780	15	3	7	4					
57.183	17	4	4	3	66.402		4	6	3	74.780		2	0	4					
57.581	17	3	1	2	66.500	32	2	4	3	74.894	26	4	4	5					
57.581		0	0	4	66.500		3	7	3	74.894	26	1	7	4					
57.782	9	2	6	3	67.289	16	4	6	0	75.137	56	4	8	2					
58.208	6	4	4	0	67.289	16	2	8	1	75.137	56	5	5	4					
58.435	22	3	5	1	67.910	15	2	6	4	75.418	54	4	8	1					
58.628	16	0	8	1	68.086	51	5	3	0	75.418		2	8	2					
58.882	23	2	4	4	68.086	51	4	0	5	75.698	29	6	2	4					
59.050	39	5	1	1	68.407	13	5	3	4	75.698	29	0	2	5					
59.050		4	2	4	68.407		3	5	2	76.092	8	3	5	5					
59.246	23	5	1	3	68.884	17	1	1	5	76.388	17	6	4	2					
59.246		2	0	3	68.991	27	1	3	4	76.388		2	2	4					
59.472	19	0	2	4	69.177	22	1	9	1	76.854	17	4	4	2					



89-8934

Wavelength= 1.54184

C

SiO2	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon Oxide	20.875	212	1	0	0	81.256	20	1	1	4
	26.662	999*	0	1	1	81.566	25	3	1	0
	36.575	66	1	1	0	83.916	14	1	3	1
Quartz lpha	39.503	67	1	0	2	85.045	2	2	0	4
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	40.325	31	1	1	1	87.160	1	2	2	2
	42.486	49	2	0	0	87.535	2	3	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/leor.: 3.03	45.833	26	2	0	1					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	50.185	111	1	1	2					
Ref: Kihara, K., Eur. J. Mineral., 2, 63 (1990)	50.671	4	0	0	3					
	54.923	32	0	2	2					
	55.380	15	0	1	3					
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 <sub>2</sub> 21 (154)	57.281	2	2	1	0					
a: 4.9137(8) b: c: 5.4047(12) A: C: 1.0999	60.012	79	1	2	1					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 3 mp:	64.097	14	1	1	3					
Ref: Ibid.	65.843	3	3	0	0					
	67.806	47	1	2	2					
	68.209	59	2	0	3					
	68.374	59	0	3	1					
	73.543	18	1	0	4					
Dx: 2.649 Dm:	75.731	23	3	0	2					
	77.741	12	2	2	0					
Peak height intensity. R-factor: 0.017. PSC: hP9. Mwt:	79.962	23	2	1	3					
60.08. Volume[CD]: 113.01.	80.118	13	2	2	1					

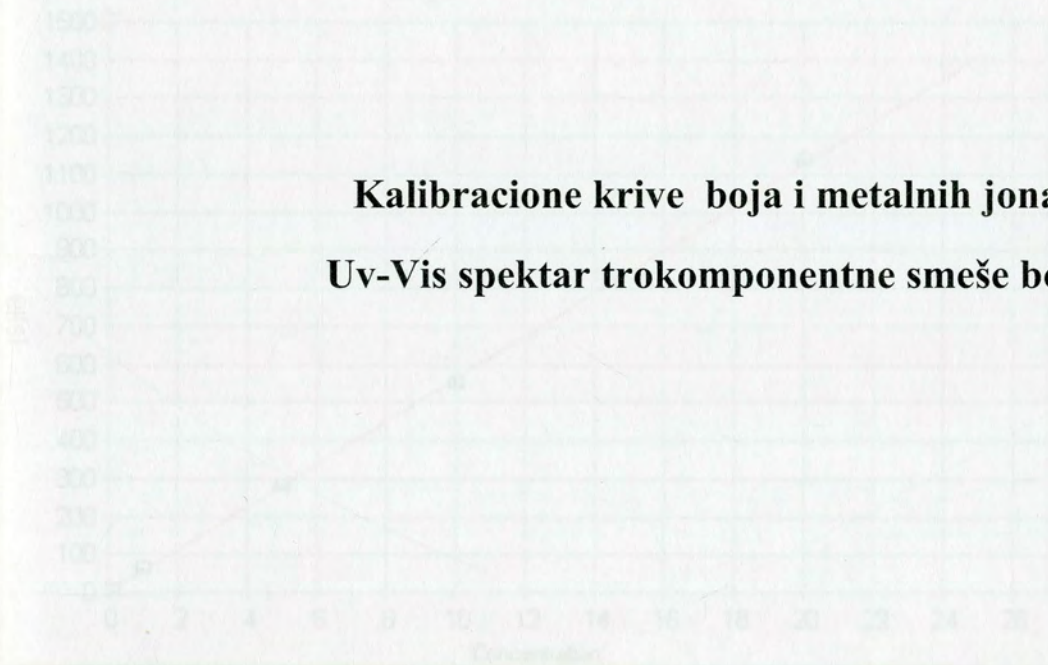
ICDD . 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

Kalibracione krive boja i metalnih jona.

Dv-Vis spektar trokomponentne smеше boja

## Kalibracione krive boja i metalnih jona.

### Uv-Vis spektar trokomponentne smeše boja



Concentration	Abs (Red)	Abs (Blue)	Abs (Green)	Abs (Yellow)
0	0	0	0	0
2	100	100	100	100
4	200	200	200	200
6	300	300	300	300
8	400	400	400	400
10	500	500	500	500
12	600	600	600	600
14	700	700	700	700
16	800	800	800	800
18	900	900	900	900
20	1000	1000	1000	1000
22	1100	1100	1100	1100
24	1200	1200	1200	1200
26	1300	1300	1300	1300



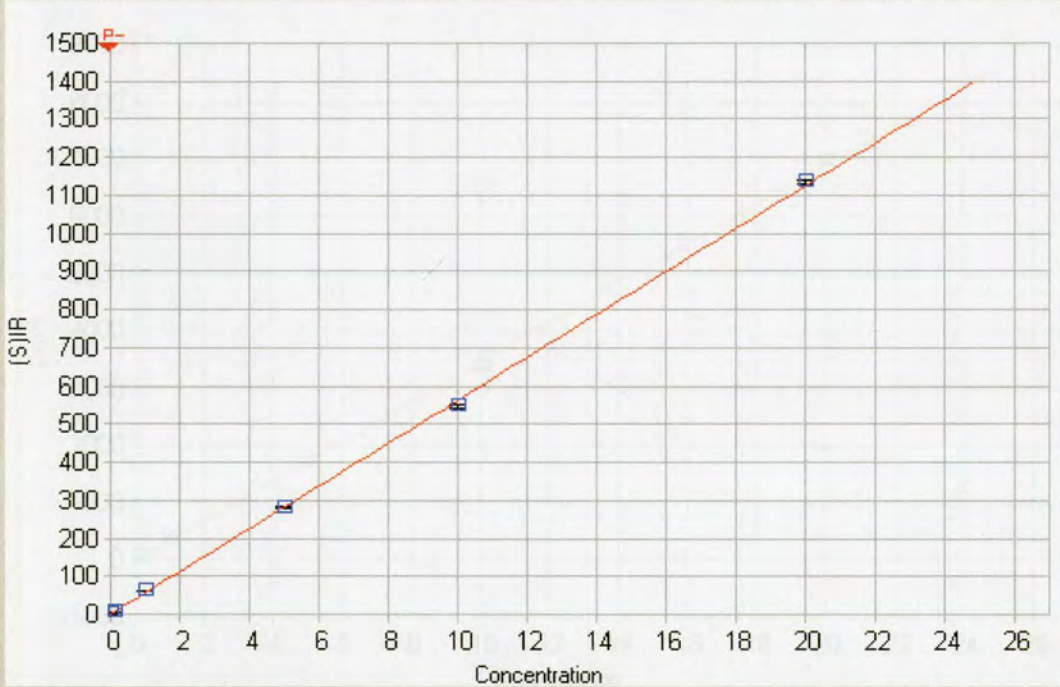
Element Parameters for Pb 220.353 {453}

General Standards Fit IECs Subarray

Advanced...

Date of Cal: 30/09/2010 10:58:27  
 Date of Fit: 30/09/2010 10:58:27

Type of Fit: Linear Weighting: 1/Conc



Details:

A0 (Offset): 0.178865  
 A1 (Gain): 56.237017  
 A2 (Curvature): 0.000000  
 n (Exponent): 1.000000  
 Correlation: 0.999708  
 Std Error of Est: 4.080810  
 MDL: 0.217693  
 MQL: 0.725645  
 Status: OK.

Re-Slope: 1.000000  
 Y-int: 0.000000

Line Switch  
 Print Limits:  High  Low  
 MDL  MQL

Cursor: \_\_\_\_\_  
 (S)/IR: 547.297  
 Conc: 5.6

Standard Name	Concentration		Difference		Signal		Emphasis
	Stated	Found	Diff	%	(S)/IR	Std Dev	
1 Blank	.00000	-.00002	.000	.000	.17778	.140	1
2 CalibStd-1	.10000	.11151	.012	11.5	6.4500	406	1
3 CalibStd-2	1.0000	1.1000	.100	10.0	62.042	661	1
4 CalibStd-3	5.0000	4.9858	-.014	-2.83	280.57	3.08	1
5 CalibStd-4	10.000	9.7176	-.282	-2.82	546.67	4.70	1
6 CalibStd-5	20.000	20.185	.185	.925	1135.3	6.14	1



Element Parameters for Ni 231.604 {446}

General Standards Fit IECs Subarray

Advanced...

Date of Cal: 30/09/2010 10:58:27  
 Date of Fit: 30/09/2010 10:58:27

Type of Fit: Linear Weighting: 1/Conc



Details:

A0 (Offset): 0.114553  
 A1 (Gain): 345.419804  
 A2 (Curvature): 0.000000  
 n (Exponent): 1.000000  
 Correlation: 0.999670  
 Std Error of Est: 26.656000  
 MDL: 0.231510  
 MQL: 0.771699

Status: OK.

Re-Slope: 1.000000  
 Y-int: 0.000000

Line Switch  
 Print Limits:  High  
 MDL  MQL  Low

Cursor:  
 (S)IR: ----  
 Conc: ----

	Standard Name	Concentration		Difference		Signal		Emphasis
		Stated	Found	Diff	%	(S)IR	Std Dev	
1	Blank	.00000	-.00001	.000	.000	.11000	.326	1
2	CalibStd-1	.10000	.10484	.005	4.84	36.328	.196	1
3	CalibStd-2	1.0000	1.1131	.113	11.3	384.62	2.85	1
4	CalibStd-3	5.0000	4.9319	-.068	-1.36	1703.7	5.34	1
5	CalibStd-4	10.000	9.7281	-.272	-2.72	3360.4	15.4	1
6	CalibStd-5	20.000	20.222	.222	1.11	6985.2	38.2	1



Element Parameters for Pb 220.353 {453}

General Standards Fit IECs Subarray

Advanced...

Date of Cal: 30/09/2010 10:58:27

Date of Fit: 30/09/2010 10:58:27

Type of Fit: Linear

Weighting: 1/Conc

Details:

A0 (Offset): 0.178865  
 A1 (Gain): 56.237017  
 A2 (Curvature): 0.000000  
 n (Exponent): 1.000000  
 Correlation: 0.999708  
 Std Error of Est: 4.080810  
 MDL: 0.217693  
 MQL: 0.725645

Status: OK.

Re-Slope: 1.000000  
 Y-int: 0.000000

Line Switch

Print Limits:  High

MDL  MQL  Low

Cursor:

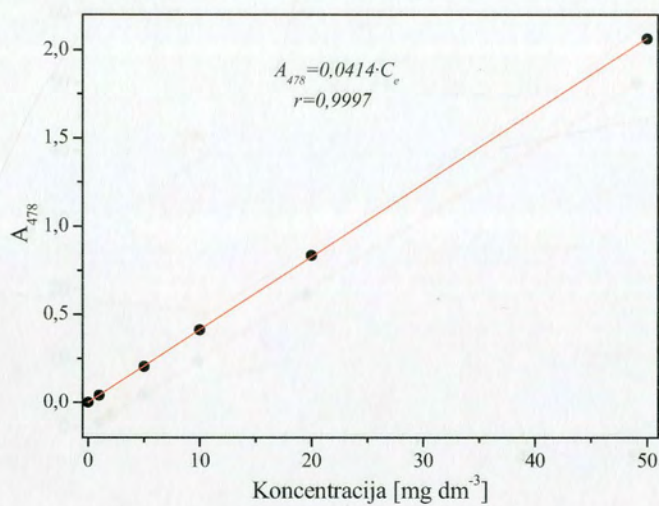
(S)IR: 547.297

Conc: 5.6

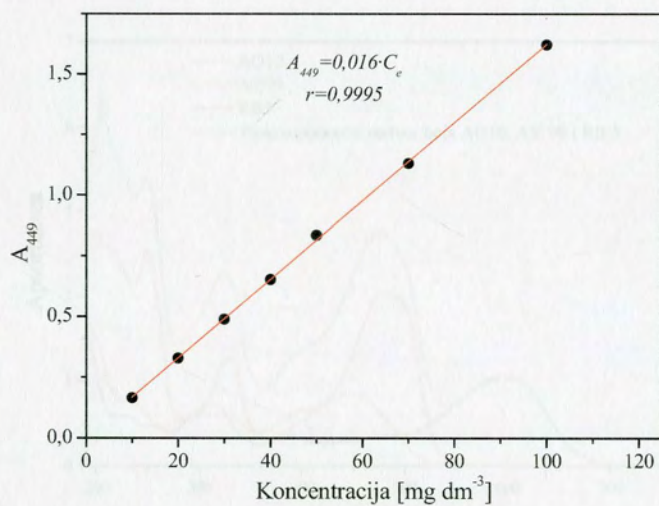


	Standard Name	Concentration		Difference		Signal		Emphasis
		Stated	Found	Diff	%	(S)IR	Std Dev	
1	Blank	.00000	-.00002	.000	.000	.17778	.140	1
2	CalibStd-1	.10000	.11151	.012	11.5	6.4500	.406	1
3	CalibStd-2	1.0000	1.1000	.100	10.0	62.042	.661	1
4	CalibStd-3	5.0000	4.9858	-.014	-2.83	280.57	3.08	1
5	CalibStd-4	10.000	9.7176	-.282	-2.82	546.67	4.70	1
6	CalibStd-5	20.000	20.185	.185	.925	1135.3	6.14	1

### Acid Orange 10

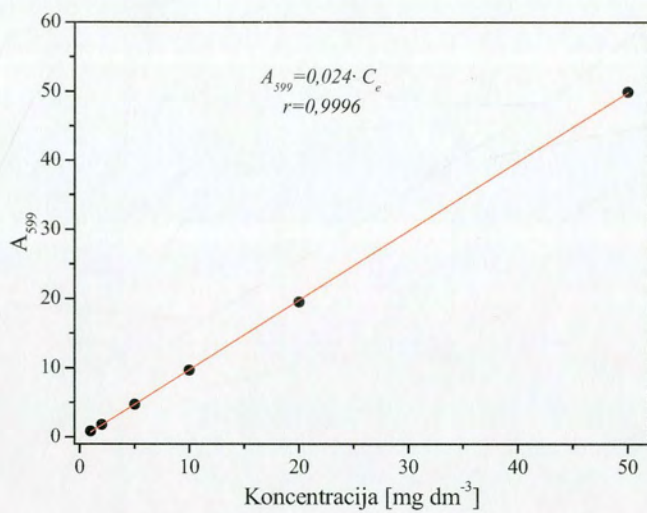


### Acid Yellow 99

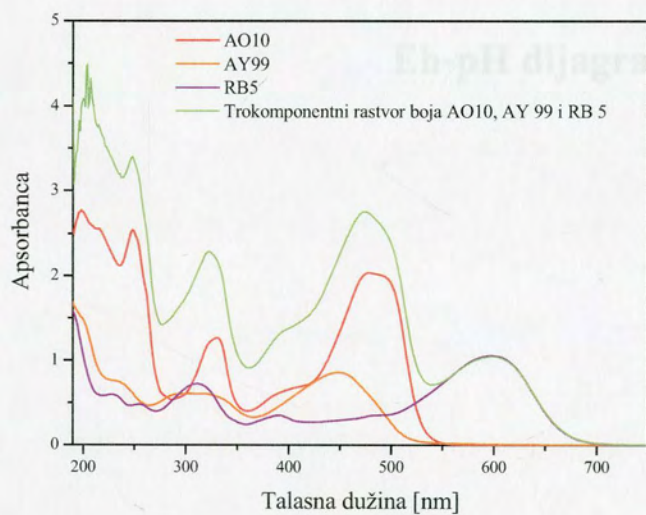


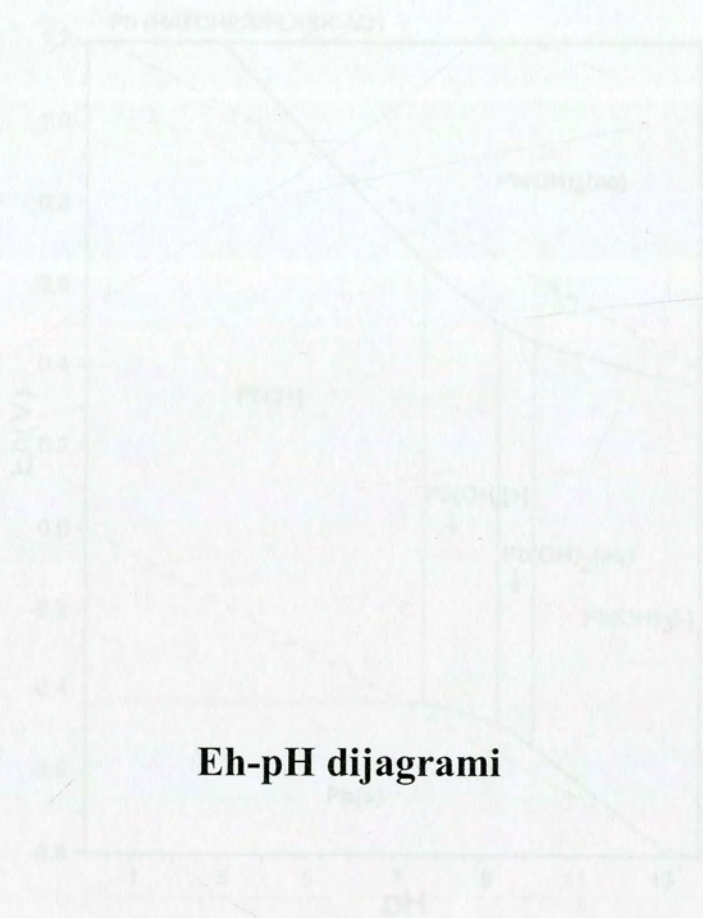


## Reactive Black 5



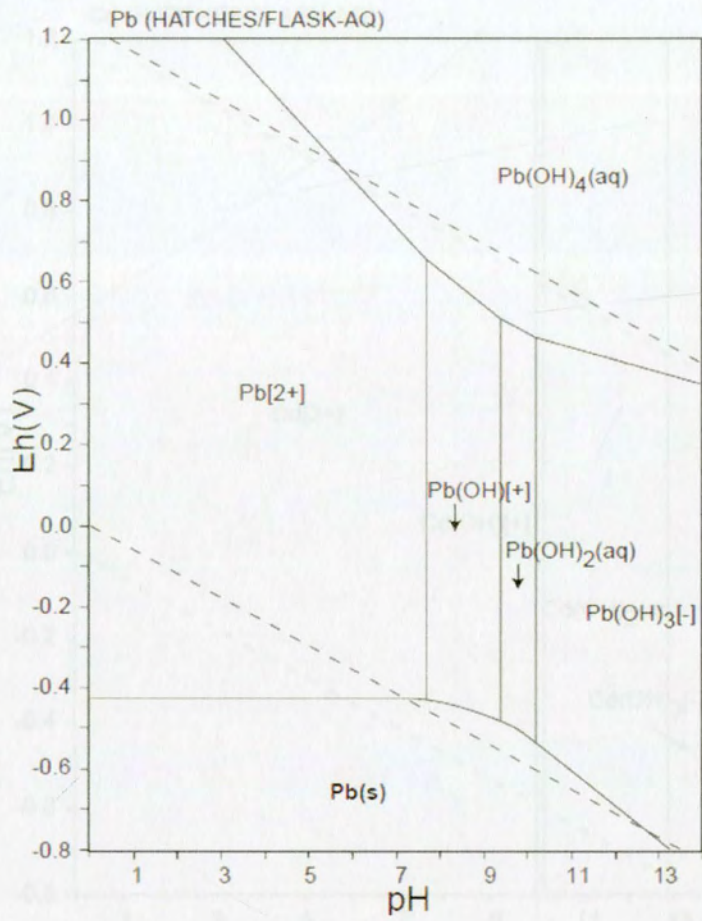
## Spektri boja AO 10, AY 99 i RB 5, kao i njihove trokomponentne smeše

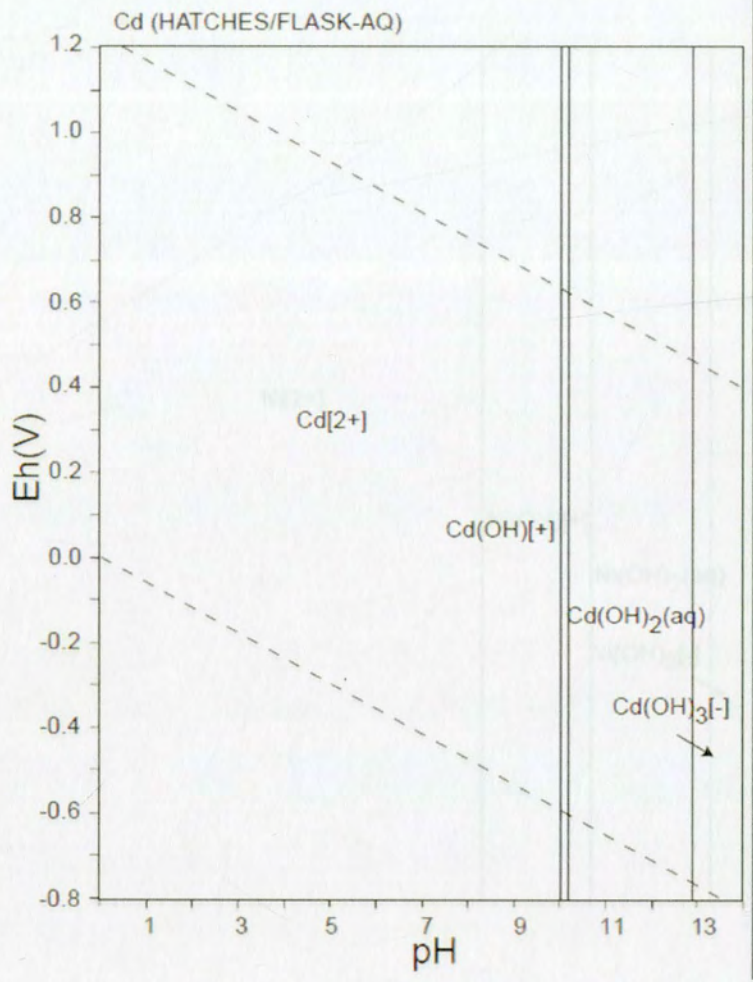




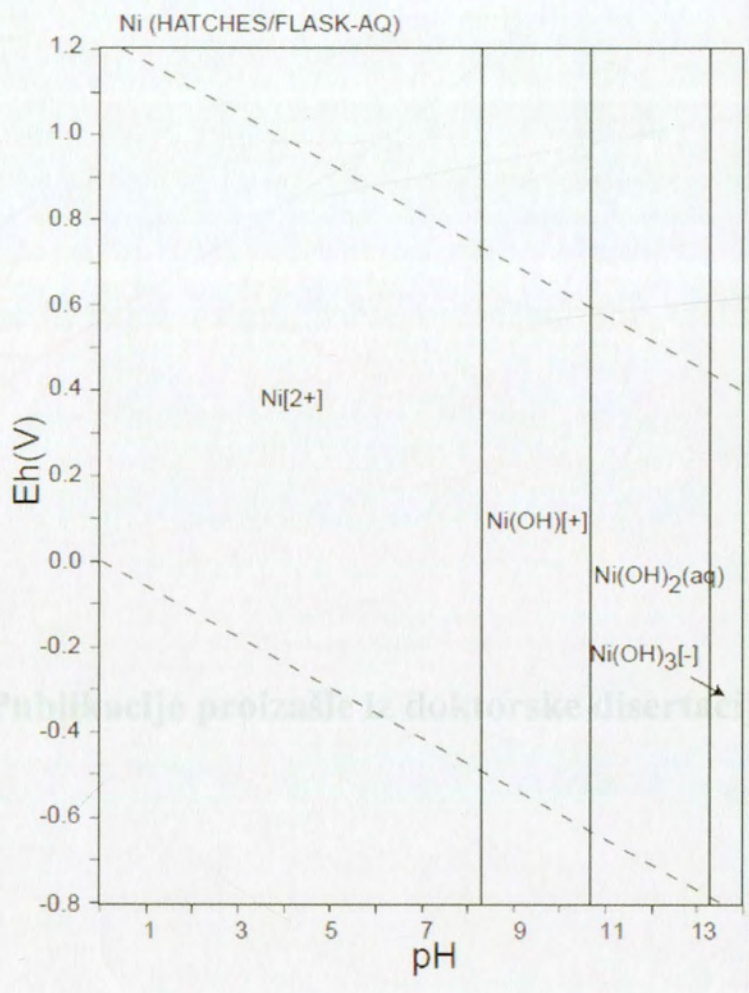
**Eh-pH dijagrami**











Publikacije proizašle iz doktorske disertacije

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Јовић-Јовичић, Наташа П.

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, карактеризација и сорпциона својства бентонита модификованих тетраалкиламонијум јонима

- 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**

У Београду, 03.03.2014.

Наташа Јовић-Јовичић





## Прилог 2.

### Изјава о коришћењу

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

**Синтеза, карактеризација и сорпциона својства бентонита модификованих тетраалкиламонијум јонима**

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

У Београду, 03.03.2014.

