

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Anđelka B. Đukić

**ADSORPCIJA JONA TEŠKIH METALA IZ
VODENIH RASTVORA NA KOMPOZITU
MONTMORIONIT/KAOLINIT GLINA-
TITAN(IV)OKSID**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Anđelka B. Đukić

**ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS
FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO
MONTMORILLONITE/KAOLINITE CLAY-
TITANIUM(IV)OXIDE COMPOSITE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentori

dr Nikola Vukelić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Ljiljana Matović, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Članovi komisije

dr Nikola Vukelić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Ljiljana Matović, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

dr Ljubiša Ignjatović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za Fizičku hemiju

dr Ksenija Kumrić, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datum odbrane

Naslov disertacije

Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina-titan(IV)oksid

Rezime

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je primenljivost metode mehanohemijske aktivacije za poboljšanje sorpcionih svojstava lokalno dostupne interstratifikovane montmorionit/kaolinit (NM) gline za istovremeno uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora. Takođe je ispitana i mehanohemijska sinteza njenog kompozita sa amorfnim i kristalnim TiO_2 (NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ i NM/ $\text{TiO}_{2,c}$).

Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija uzoraka gline i nastalih promena u njihovoj strukturi izvršena je primenom rendgenostrukturne analize (RSA), laserske metode za određivanje raspodele veličine čestica (PSD), potencimetrijske metode za određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Rezultati mikrostrukturne karakterizacije mehanički modifikovanih glina u trajanju od 1h (M1), 2h (M2), 10h (M10) i 19h (M19) ukazali su na narušavanje slojevite strukture gline i smanjenje prosečne veličine čestica za faktor 2,8 – 3,2 u odnosu na NM glinu.

Rezultati adsorpcionih istraživanja su pokazali da su optimalni parametri adsorpcije pri kojima se postiže maksimalno uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora primenom NM gline: vreme kontakta od 60 min, koncentracija adsorbensa 2 g dm^{-3} i pH vodenog rastvora od 4,5 - 6,5. Efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona su povećane sa povećanjem vremena mlevenja; najveće efikasnosti uklanjanja ispitivanih jona teških metala dobijene su za M19 glinu. Poboljšanje adsorpcionih svojstava NM gline sa mlevenjem pripisano je mikrostrukturnim promenama (eksfolijacija i smanjenje veličine čestica).

Dalje, efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona određene za NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ i NM/ $\text{TiO}_{2,c}$ kompozite su pokazale da u odnosu na M19 glinu, samo NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ kompozit poseduje bolja adsorpciona svojstva za uklanjanje sva četiri ispitivana jona iz jako kiselih vodenih rastvora ($\text{pH} < 3$). Optimalna količina aditiva u mehanohemijski sintetisanom kompozitu je 20 mas.%. Razlika u adsorpcionom ponašanju sintetisanih kompozita pripisana je različitim kristalnim strukturama aditiva, s obzirom da oba

kompozita imaju bliske prosečne veličine čestica (3,9 μm i 4,6 μm), iste vrednosti pH_{PZC} (~ 9.1) i sličnu morfologiju i raspodelu čestica TiO_2 na matriksu gline.

Postojanost mehanohemijski modifikovanih uzoraka gline, kao i mehanohemijski sintetisanog $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita na vazduhu (proces starenja), procenjena je ispitivanjem uticaja različitih vremena starenja od: tri, šest i/ili dvanaest meseci. Starenje M2 gline je pored M19 gline ispitano zbog male razlike u njihovom adsorpcionom ponašanju, a znatno kraćem vremenu potrebnom za modifikaciju uzorka. Rezultati adsorpcionih istraživanja su pokazali da $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozit gubi poboljšana adsorpciona svojstva nakon dvanaest meseci, a M2 i M19 gline nakon tri i šest meseci, redom. Razlika u adsorpcionom ponašanju ispitivanih adsorbenasa pripisana je mikrostrukturnim promenama, odnosno rekristalizaciji glinenog minerala montmorionita i promeni prosečne veličine čestica nastale aglomeracijom čestica. Duža stabilnost $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita u poređenju sa M2 i M19 glinama pripisana je stabilizujućem efektu dobro dispergovanih $\text{TiO}_{2,a}$ čestica na matriksu gline koje sprečavaju rekristalizaciju čestica $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita.

Ključne reči: mlevenje, glina, kompozit, TiO_2 , otpadne vode, teški metali, adsorpcija, starenje

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK:

Title

Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions onto montmorillonite/kaolinite clay-titanium(IV)oxide composite

Abstract

The aim of this doctoral dissertation was to investigate the applicability of mechanochemical activation method for improving the adsorption properties of locally available interstratified montmorillonite/kaolinite (NM) clay for the simultaneous removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions. The mechanochemical synthesis of its composite with amorphous and crystalline TiO_2 (NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ and NM/ $\text{TiO}_{2,c}$) was investigated also.

The microstructural and morphological characterizations of clay samples and assessment of their mechanochemically induced changes were investigated using: X-ray Diffraction Analysis (XRD), Laser diffraction method for particle size distribution (PSD), potentiometric method for determination of point of zero charge (pHpzc) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of microstructural characterization of clays mechanically modified for 1h (M1), 2h (M2), 10h (M10) and 19h (M19) have pointed to the distortion of layered clay structure and reduction in the mean particle size by a factor of 2.8 to 3.2 compared to the NM clay.

The results of adsorption studies have shown that optimum adsorption parameters required for maximum removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solution by NM clay were: contact time of 60 min, adsorbent's concentration of 2 g dm^{-3} and pH of the aqueous solution in the range of 4.5- 6.5. The removal efficiencies of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions increased with increasing the milling time of the clay apropos the highest removal efficiencies of investigated heavy metal ions were obtained for M19 clay. The improvement of the adsorption ability of NM clay was attributed to the microstructural changes (exfoliation and reduction in particle size) induced by milling.

Further, the removal efficiencies of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions determined for NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ and NM/ $\text{TiO}_{2,c}$ composites have indicated that compared to the M19 clay, only NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ composite show better adsorption properties for removal of all four heavy metals from acidic aqueous solution ($\text{pH} < 3$). The optimum amount of TiO_2 , in

mechanochemically synthesized composite was 20 wt.%. Considering that NM/TiO_{2,a} and NM/TiO_{2,c} composites showed: the similar mean particle size (3,9 μm and 4,6 μm respectively), the same values of pH_{pzc} (~9.1) and the same morphologies and distribution of the TiO₂ particles on the clay matrix, the difference in the adsorption behavior of the composites is attributed to the different crystal structures of the additive.

Stability of mechanochemically modified clay samples as well as mechanochemically synthesized NM/TiO_{2,a} composite in air (the aging process), was determined by investigating the effect of the different aging times of: 3, 6 and/or 12 months. The aging of M2 clay was investigated along the M19 clay because of slight differences in their adsorption behavior, but a significantly shorter period of time required for the modification of the sample. The results of adsorption studies have shown that NM/TiO_{2,a} composite lost enhanced adsorption properties after twelve months of aging, while M2 and M19 clays after three and six months of aging, respectively. The different responses on the ageing process of the investigated samples were attributed to the microstructural changes such as recrystallization of montmorillonite and decrease in particle size. Slower ageing of NM/TiO_{2,a} composite compared to the M2 and M19 clays was attributed to the stabilization effect of TiO₂ particles which prevented the process of recrystallization.

Keywords: milling, clay, composite, TiO₂, wastewater, heavy metals, adsorption, aging

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry Of Materials

UDC:

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
1.1. Zagađenje vode teškim metalima.....	3
1.2. Metode za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala.....	5
1.2.1. Hemijsko taloženje	5
1.2.2. Jonska izmena	5
1.2.3. Membranska filtracija	6
1.2.4. Elektrohemijsko taloženje.....	7
1.2.5. Adsorpcija	7
1.2.5.1. Adsorpcione izoterme	9
1.2.5.2. Langmirova izoterma.....	9
1.2.5.3. Frojndliхова izoterma.....	10
1.3. Materijali za prečišćavanje otpadnih voda	11
1.3.1. Aktivni ugalj.....	12
1.3.2. Zeoliti.....	13
1.3.3. Metalni oksidi.....	14
1.4. Gline kao materijali za prečišćavanje otpadnih voda	16
1.4.1. Struktura glinenih minerala.....	17
1.4.2. Podela glinenih minerala.....	19
1.4.3. Osobine glinenih minerala	21
1.4.4. Montmorionit	22
1.4.5. Aktivna mesta glinenih minerala	25
1.4.6. Mehanizam uklanjanja teških metala primenom glina	28
1.5. Pregled literature za modifikaciju glina	30
1.5.1. Aktivacija kiselinama	30
1.5.2. Interkalacija i pilarenje	33
1.5.3. Mehaničko mlevenje.....	36
2. CILJ RADA.....	41
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	43
3.1. Reagensi i materijali.....	43
3.2. Metoda modifikacije i sinteze materijala	44

3.2.1. Mehaničko mlevenje sa kuglama	44
3.2.2. Priprema adsorbensa	46
3.2.2.1. Mehanički modifikovana glina	46
3.2.2.2. Kompozit prirodna glina-titan(IV)oksid	46
3.3. Metoda za određivanje hemijskog sastava	47
3.3.1. Induktivno spregnuta plazma sa atomskom emisionom spektrometrijom	47
3.4. Metode mikrostrukturne i morfološke karakterizacije	48
3.4.1. Rendgenostrukturna analiza	49
3.4.2. Laserska metoda za određivanje veličine čestica	51
3.4.3. Potenciometrijsko određivanje tačke nultog naelektrisanja	53
3.4.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija	53
3.5. Metode određivanja koncentracije	55
3.5.1. Anodna stripping voltametrija	55
3.5.2. Jonska hromatografija	57
3.6. Eksperimentalni uslovi procesa adsorpcije	59
3.6.1. Adsorpcija teških metala na nemodifikovanoj i mehanički modifikovanim glinama	61
3.6.1.1. Uticaj vremena kontakta	61
3.6.1.2. Uticaj pH vrednosti	62
3.6.1.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora	62
3.6.1.4. Uticaj količine adsorbensa	62
3.6.1.5. Uticaj vremena mlevenja na adsorpciona svojstva nemodifikovane gline	62
3.6.2. Adsorpcija teških metala na kompozitu prirodna glina-TiO ₂	63
3.6.2.1. Uticaj pH vrednosti	63
3.6.2.2. Uticaj masenog udela TiO ₂	63
3.6.2.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora	64
3.6.3. Adsorpcija teških metala na mehanički modifikovanim glinama i kompozitu prirodna glina-TiO ₂ nakon starenja	64
3.6.3.1. Uticaj vremena starenja	65
4. REZULTATI I DISKUSIJA	66
4.1. Nemodifikovana glina i mehanički modifikovane gline	66
4.1.1. Karakterizacija adsorbensa	66
4.1.2. Adsorpcija teških metala na nemodifikovanoj i mehanički modifikovanim glinama	70
4.1.2.1. Uticaj vremena kontakta	70

4.1.2.2. Uticaj pH vrednosti.....	72
4.1.2.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora na efikasnost adsorpcije teških metala na nemodifikovanoj glini	75
4.1.2.4. Uticaj vremena mlevenja na adsorpciona svojstva gline	76
4.1.2.5. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora na efikasnost adsorpcije teških metala na mehanički modifikovanim glinama	78
4.1.2.6. Uticaj koncentracije adsorbensa	79
4.1.2.7. Adsorpcione izoterme	82
4.2. Kompozit prirodna glina-TiO ₂	84
4.2.1. Karakterizacija adsorbensa.....	84
4.2.2. Adsorpcija teških metala na kompozitu prirodna glina-TiO ₂	89
4.2.2.1. Uticaj pH vrednosti.....	90
4.2.2.2. Uticaj masenog udela TiO ₂	92
4.2.2.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora na efikasnost adsorpcije teških metala na kompozitu prirodna glina-TiO ₂	93
4.2.2.4. Adsorpcione izoterme	94
4.3. Mehanički modifikovane gline i kompozit prirodna glina-TiO ₂ nakon starenja.....	95
4.3.1. Adsorpcija teških metala na mehanički modifikovanim glinama i kompozitu prirodna glina-TiO ₂ nakon starenja.....	95
4.3.1.1. Uticaj vremena starenja.....	96
5. ZAKLJUČAK.....	101
6. LITERATURA	104
7. PRILOG	113

PREDGOVOR

Zagađenje prirodnih vodenih sistema teškim metalima, koji poreklo vode iz različitih izvora zagađenja, predstavlja jedan od najvećih problema sa kojima se čovečanstvo susreće poslednjih decenija. Teški metali ubrajaju se u grupu stabilnih zagađujućih supstanci, koje uključivanjem u lanac ishrane ispoljavaju niz štetnih uticaja na biološke sisteme čak i pri veoma niskim koncentracijama. U cilju efikasnog rešavanja prethodno iznetog problema, širom sveta su pokrenuta brojna istraživanja koja su usmerena ka pronalaženju i/ili poboljšanju metoda i materijala kojim se koncentracija teških metala u vodama može svesti na nanjiže vrednosti.

Adsorpcija se među brojnim metodama koje se danas koriste za prečišćavanje vodenih sistema od teških metala, izdvaja zbog velike efikasnosti, ekonomičnosti i dostupnosti velikog broja različitih prirodnih i sintetičkih adsorbenasa. Među prirodnim adsorbensima koji se koriste za prečišćavanje zagađenih voda, gline privlače veliku pažnju zbog velikog kapaciteta katjonske izmene, slojevite strukture, velike dostupnosti, ekonomičnosti i mogućnosti regeneracije. Takođe, primenom različitih metoda modifikacije, adsorpciona svojstva glina se mogu dodatno poboljšati te na taj način proširiti i oblast njihove primene. Međutim, proces modifikacije glina uglavnom je praćen stvaranjem otpadnih materija koje dalje zahtevaju prečišćavanje i/ili odgovarajući način skladištenja. Kao posledica toga, javlja se problem povećanja cene procesa uklanjanja teških metala iz vodenih sistema primenom ovih jeftinih adsorbenasa.

Prema tome, predmet ove disertacije je pronalaženje potencijalnih rešenja za prethodno pomenute probleme. S obzirom da je metoda mehaničkog mlevenja jeftina i ekološki bezbedna metoda modifikacije materijala, opšti cilj disertacije je bio da se prvenstveno ispita primenljivost pomenute metode u svrhe poboljšanja adsorpcionih svojstava prirodne gline iz rudnika „Bogovina” (Bor, Istočna Srbija), a zatim i mogućnost mehanosinteze kompozita prirodna glina/metalni oksid.

U *uvodnom delu* disertacije ukratko su predstavljani problemi zagađenja vodenih sistema teškim metalima, kao i metode i materijali koji se primenjuju za rešavanje prethodno pomenutog problema. Posebna pažnja posvećena je adsorpciji kao metodi

prečišćavanja vodenih sistema zagađenih teškim metalima i glinama kao materijalima koji se koriste u navedene svrhe. Prikazan je i kratak literaturni pregled metoda koje se najčešće koriste za modifikaciju glina u cilju poboljšanja njenih adsorpcionih svojstava kao i pregled postignutih rezultata.

Eksperimentalni deo disertacije sadrži teorijske osnove metode mehaničkog mlevenja, koja je korišćena za modifikaciju prirodne gline i sintezu kompozita gline sa metalnim oksidom. Takođe, u okviru eksperimentalnog dela opisane su i metode za karakterizaciju ispitivanih adsorbenasa, kao i metoda za određivanje koncentracije jona u vodenim rastvorima nakon adsorpcije na ispitivanim materijalima.

Odeljak *Rezultati i diskusija* su podeljeni na tri dela. U prvom delu su prikazani rezultati mikrostrukturne karakterizacije prirodne, nemodifikovane gline i glina mehanički modifikovanih u mlinu sa kuglicama. Takođe, prikazani su i rezultati koji su se odnosili na određivanje optimalnih uslova za istovremenu adsorpciju četiri teška metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+}) iz vodenih rastvora. U drugom delu ovog odeljka prikazani su rezultati mikrostrukturne i morfološke karakterizacije mehanohemijski sintetisanog kompozita prirodna glina/metalni oksid koji su potvrdili primenjivost ispitivane metode u svrhe sinteze. Prikazani su i rezultati dobijeni za adsorpciju ispitivanih jona teških metala iz vodenih rastvora na sintetisanom kompozitu. Treći deo ovog odeljka sadrži rezultate mikrostrukturne karakterizacije mehanohemijski sintetisanih uzoraka nakon određenog vremena starenja kao i rezultate adsorpcije ispitivanih jona teških metala na navedenim adsorbensima.

Eksperimentalni deo teze urađen je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Institutu za multidisciplinarna istraživanja i Tehničkom institutu pri Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti („SANU“).

Tema doktorske disertacije prihvaćena je na Naučno-nastavnom veću Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu održanog 17.07.2014. godine. Za mentore su odabrani dr Nikola Vukelić, vanredni profesor na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu i dr Ljiljana Matović, viši naučni saradnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, kojima se ovom prilikom zahvaljujem na nesebičnim savetima i pomoći.

Ogromnu zahvalnost dugujem i članovima komisije, dr Kseniji Kumrić, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ i dr Ljubiši Ignjatoviću, vanredom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, koji su svojim savetima doprineli konačnoj formi ovog teksta.

1. UVOD

Voda je najdragoceniji prirodni resurs na planeti Zemlji neophodan za život i održivost biljaka, životinja i čoveka. Voda prekriva oko 71% površine planete Zemlje i to uglavnom kao slana voda raspoređena u morima i okeanima (97,5%). Uprkos velikim zalihama vode, samo oko 2,5% od ukupne zapremine pripada slatkim vodama raspoređenim u površinskim, podzemnim i atmosferskim vodama te glečerima. Literaturni podaci ukazuju da je samo oko 1% planetarne vode dostupno za ljudsku potrošnju, kao i da se oko 1,2 milijardi ljudi susreće sa problemom pristupa čistoj vodi za piće [1].

Porast populacije i tehničko-tehnološki razvoj doveli su do porasta stepena iskorišćenja slatkih voda, a u isto vreme i porasta proizvodnje i ispuštanja zagađenih otpadnih voda različitog porekla u životnu sredinu. Procesima samoprečišćavanja i preraspodele putem hidrološkog ciklusa, vodeni sistemi prirodno smanjuju koncentraciju prisutnih zagađujućih materija. Međutim, zbog sve veće ljudske aktivnosti i nepromišljenog ispuštanja različitih zagađujućih materija u vodene sisteme, prirodni procesi samoprečišćavanja postali su nedovoljni za održavanje zadovoljavajućeg kvaliteta vode.

Zagađenje vode definiše se kao bilo koja promena fizičkih, hemijskih i bioloških parametara kvaliteta vode koji imaju negativan uticaj na biološke sisteme. Zagađenje vode najčešće se javlja kao posledica akumulacije različitih tečnih, čvrstih i gasovitih zagađujućih materija koji vode poreklo najčešće iz industrije, domaćinstva i poljoprivrede. Među najčešće zagađivače koji se mogu pronaći u zagađenim vodama ubrajaju se teški metali (olovo (Pb^{2+}), bakar (Cu^{2+}), živa (Hg^{2+}), arsen (As^{3+} , As^{5+}), hrom (Cr^{3+} , Cr^{6+}) i dr.), organska jedinjenja (rastvarači, ugljovodonici, boje i dr.), mikroorganizmi (bakterije, paraziti i dr.) i različiti hemijski proizvodi (različiti farmaceutski i kozmetički preparati). Voda zagađena, na bilo koji od mnogobrojnih načina zagađenja, smatra se otpadnom vodom i predstavlja globalni problem koji prati čovečanstvo kroz celu istoriju njegovog postojanja.

Povećana potražnja za čistom vodom širom sveta privukla je pažnju velikog broja naučnih institucija i industrije koje su imale za cilj razvijanje efikasne i

ekonomične tehnologije za prečišćavanje otpadnih voda. Prečišćavaju se industrijske, gradske, poljoprivredne i atmosferske otpadne vode koje se nakon prečišćavanja ponovo koriste. Izbor metode kojom se vrši prečišćavanje otpadnih voda zavisi od vrste i koncentracije prisutnih zagađujućih materija.

U cilju rešavanja postojećeg problema zagađenja vodenih sistema koriste se različite metode koje jedne u odnosu na druge imaju određene prednosti i nedostatke. Hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija, elektrohemijske metode i adsorpcija ubrajaju se u najčešće primenjivane metode. Visoka cena instrumenata i materijala, niska efikasnost, loša selektivnost i problem rukovanja sa otpadnim materijalom koji nastaje u procesu prečišćavanja voda, samo su neki od nedostataka pomenutih metoda. U poređenju sa ostalim prethodno navedenim metodama, adsorpcija se izdvaja zbog jednostavnosti, fleksibilnosti i lakog izvođenja, kao i mogućnosti upotrebe jeftinih, alternativnih materijala čime se doprinosi sniženju cene celokupnog procesa prečišćavanja.

Različiti prirodni i sintetički materijali kao što su ugljeni materijali (aktivni ugalj), prirodne gline, zeoliti, poljoprivredni i industrijski otpad uspešno se koriste za uklanjanje teških metala iz zagađenih vodenih sistema. Iako se aktivni ugalj ubraja u najefikasnije adsorbense za tretman otpadnih voda od pomenutih zagađivača visoka cena proizvodnje kao i regeneracije utrošenog materijala uveliko ograničavaju njegovu primenu. Poslednjih decenija velika pažnja je posvećena upotrebi alternativnih materijala, koji se odlikuju pre svega visokim efikasnostima uklanjanja ali isto tako i niskom cenom koja predstavlja jedan od ograničavajućih parametara. Među brojnim prirodnim, alternativnim materijalima koji se danas koriste za tretman zagađenih voda izdvajaju se glineni minerali, najčešće smektitni (montmorionit), zbog velikog kapaciteta katjonske izmene (*eng. cation exchange capacity, CEC*), jonske selektivnosti, velike specifične površine, hemijske i mehaničke stabilnosti, velike dostupnosti i niske cene. Takođe, adsorpciona svojstva glinenih minerala mogu se poboljšati primenom različitih metoda modifikacije kao što su aktivacija kiselinama, interkalacija, pilarenje i dr. Međutim, problem vezan za nastanak otpadnih materija nakon modifikacije glina, na primer aktivacijom kiselinama, koje zahtevaju posebno skladištenje ili regeneraciju nakon primene, ograničava primenu hemijskih metoda modifikacije glina.

Stoga, svakodnevno se radi na pronalaženju ekonomičnih i ekološki povoljnih metoda i materijala, kojim se koncentracije zagađivača mogu svesti na minimum.

1.1. Zagađenje vode teškim metalima

Teškim metalima nazivaju se elementi sa relativno velikom gustoćom čija je vrednost iznad 5 g cm^{-3} [2]. Pojam „teški metali” obuhvata prelazne metale, neke metaloide, lantanide i aktinide. Teški metali svrstavaju se u grupu najopasnijih neorganskih zagađujućih materija životne sredine zbog nebiorazgradivosti, težnje ka bioakumulaciji i ispoljavanja toksičnog efekta čak i pri niskim koncentracijama. Neki teški metali kao što su bakar, cink, selen i gvožđe ubrajaju se u grupu mikroelemenata i toksični su samo pri višim koncentracijama [2].

Zagađenje životne sredine teškim metalima (Cr, Cu, Cd, Ni, Co, Zn, Pb i dr.) u najvećoj meri je posledica ispuštanja neprečišćenih ili nedovoljno prečišćenih industrijskih otpadnih voda, iskopavanja ruda ili površinske obrade metalnih predmeta. Dospevanjem teških metala u životnu sredinu pokreće se niz lančanih reakcija koje menjaju kvalitet vode, zemljišta i atmosfere. Na primer, prisustvo ovih zagađivača u vodenim sistemima dovodi do promene fizičko-hemijskih parametara kvaliteta vode, odnosno boje, mirisa, ukusa, prozračnosti, pH, tvrdoće itd. Teški metali se u prirodnim vodenim sistemima mogu naći u obliku slobodnih jona, kompleksa sa organskim i neorganskim ligandima, dispergovanih koloida itd. Bez obzira u kome obliku su prisutni, porast koncentracije ovih zagađivača u vodenim sistemima, odnosno životnoj sredini uopšte, negativno se odražava na sve biološke sisteme. Na primer, porast koncentracije teških metala u rekama i sedimentima dovodi i do povećanja njihove koncentracije u žitaricama i dr. biljkama koje rastu na ili u blizini zagađenih područja [3,4]. Uključivanjem tih biljaka u lanac ishrane negativni efekti teških metala ispoljavaju se i na životinje i čoveka.

Dospevanjem u ljudski organizam bilo putem kože, respiratornog i gastrointestinalnog trakta (hrana i voda za piće) teški metali podležu biohemijskim transformacijama koje dalje utiču na sposobnost njihovog zadržavanja i eliminacije iz organizma. Akumulacija teških metala u masnom tkivu, kostima, žlezdama sa

unutrašnjim lučenjem, centralnom nervnom sistemu itd., dovodi do ozbiljnih posledica i teških oboljenja [5].

Teški metali kao što su Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Hg, Ni i As najčešće su zastupljeni u vodenim sistemima zbog velike upotrebe u kožnoj i tekstilnoj industriji, proizvodnji baterija, boja, pigmenata, pesticida itd. Maksimalno dozvoljene koncentracije prethodno navedenih teških metala u vodi za piće kao i negativni uticaji koji ovi metali ispoljavaju na organizam prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Pregled dozvoljenih koncentracija teških metala u vodi za piće i uticaj na zdravlje [6].

Teški metal	Standardi za vodu za piće (mg L ⁻¹)			Zdravstveni efekti (akutni i hronični)
	EU ¹	WHO ²	US EPA ³	
Bakar (Cu)	0,1 – 3	2	1	Duža izloženost izaziva nadraženost očiju, nosa i usta, glavobolju, dijareju, oštećenje bubrega i smrt;
Cink (Zn)	0,1 – 5	1	5	Stomačni problemi, uznemirenost, oštećenje imunog sistema i uticaj na sposobnost organizma da koristi bakar i gvožđe;
Kadmijum (Cd)	0,005	0,003	0,005	Povraćanje, dijareja, uticaj na respiratorni sistem, gubitak težine, smrt;
Olovo (Pb)	0,05	0,01	0,015	Anemija, gubitak apetita, sterilitet, povraćanje, oštećenje bubrega i nervnog sistema;
Hrom (Cr)	0,05	0,05	0,1	Alergijski dermatitis, nadraženost organa za disanje, oštećenje bubrega i jetre, smrt;
Živa (Hg)	0,001	0,001	0,002	Nadraženost nosa, usta, oštećenja pluća, bubrega, uticaj na nervni sistem i razvoj ploda, depresija;
Nikl (Ni)	0,2	1	0.07	Hronični bronhitis, uticaj na nervni i imuni sistem, jetru, alergijske reakcije;
Arsen (As)	0,01	0,01	0,05	Uticaj na kožu, gastrointestinalni i nervni sistem, smanjenje proizvodnje krvnih zrnaca.

¹EU –eng. European Commission, drinking water directive - Direktiva Evropske komisije o pijaćoj vodi;

²WHO – eng. World Health Organization - Svetska zdravstvena organizacija;

³US EPA –eng. United States Environmental Protection Agency - Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država.

U cilju rešavanja postojećeg problema zagađenja voda teškim metalima ulažu se veliki naponi kako bi se razvile ekonomične i ekološki povoljne metode i materijali, kojim se koncentracija ovih zagađivača može svesti na minimum.

1.2. Metode za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala

Poslednjih decenija razvijen je veliki broj fizičko-hemijskih metoda koje se mogu koristiti za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala. Hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija, elektrohemijski tretmani i adsorpcija su samo neke od metoda koje se mogu koristiti za rešavanje problema zagađenja vodenih sistema. Nešto više o navedenim metodama, odnosno njihovim prednostima i nedostacima biće ukratko istaknuto u nastavku teksta.

1.2.1. Hemijsko taloženje

Hemijsko taloženje jedna je od metoda koja se koristi za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih teškim metalima. Zasniva se na prevođenju rastvorenih teških metala u nerastvornu čvrstu fazu dodatkom hemijskih reagenasa ili podešavanjem pH vrednosti. Istaloženi u obliku sulfida ili hidroksida, teški metali se zatim uklanjaju iz vode filtracijom ili centrifugiranjem.

Metoda hemijskog taloženja obično se koristi u kombinaciji sa drugim metodama prečišćavanja otpadnih voda. Iako je efikasna i relativno jednostavna metoda prečišćavanja, problem upotrebe velikih količina hemijskih reagenasa za taloženje teških metala kao i proizvodnja otpadnih materija koje zahtevaju naknadnu preradu čine je skupom i ekološki nepovoljnom [7].

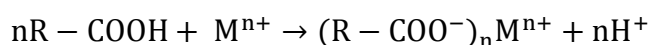
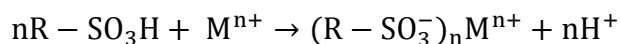
1.2.2. Jonska izmena

Jonska izmena je proces u kome dolazi do reverzibilne izmene jona između čvrste i tečne faze, pri čemu čvrsta faza, odnosno jonoizmenjivačka smola, uklanja jone iz tečne faze i oslobađa jone sličnog naelektrisanja u hemijski ekvivalentnoj količini bez strukturnih promena jonoizmenjivačke smole. Princip metode je jednostavan, odnosno

zasniva se na propuštanju otpadne vode sa teškim metalima kroz jednu stranu kolone pod pritiskom pri čemu se joni teških metala zadržavaju na smoli te na taj način uklanjanju. Kada kapacitet smole dostigne granicu zasićenja, kolona se ispira, a zatim regeneriše [2].

Jonoizmenjivačke smole koje se koriste za prečišćavanje vode prema poreklu mogu biti prirodne ili sintetičke, a u zavisnosti od vrste funkcionalnih grupa, dele se na anjonske i katjonske.

Jonoizmenjivačke smole sa sulfonskim ($-\text{SO}_3\text{H}$) i karboksilnim ($-\text{COOH}$) grupama ubrajaju se u najčešće primenjivane katjonske izmenjivače. Prolaskom rastvora sa jonima teških metala (M^{n+}) kroz kolonu sa katjonskim izmenjivačem ($n\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$) dolazi do njihove izmene sa vodoničnim jonima (H^+) smole [8]:



Parametri koji utiču na proces jonske izmene su temperatura, početna koncentracija jona metala, vreme kontakta, pH, jonska jačina i dr. [9].

Međutim, nepotpuno uklanjanje jona teških metala usled zasićenja jonoizmenjivačke smole, kao i visoka cena jonoizmenjivačkih kolona i instrumenta, samo su neki od nedostataka ove metode [2].

Pored sintetičkih smola prirodni materijali kao što su gline, zeoliti i drugi silikatni materijali često se upotrebljavaju za uklanjanje teških metala iz vodenih sistema zbog velikog CEC-a, niske cene i lake dostupnosti [8].

1.2.3. Membranska filtracija

Membranska filtracija poslednjih decenija privlači veliku pažnju kao metoda uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Zavisno od veličine čestica koje datom membranom mogu biti zadržane, mebranska filtracija se deli na ultrafiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu [7].

Ultrafiltracijom se na osnovu veličine pora (5 – 20 nm) i molekulske težine (1000 – 100 000 Da) mogu razdvojiti teški metali, makromolekuli i suspendovane

materije. Prečišćavanje otpadnih voda sa teškim metalima primenom *reverzne osmoze* zasniva se na primeni polupropustljivih (semi-permeabilnih) membrana koje omogućavaju prolazak vode uz zadržavanje teških metala. Veličina pora membrana koje se koriste može biti i ispod 10^{-4} μm . *Nanofiltracijom* se teški metali iz zagađene vode uklanjaju mehanizmom koji uključuje prostorne i električne efekte. Brzina prečišćavanja zagađenih voda ovom tehnikom određena je kapacitetom naelektrisanja membrane, koncentracijom i valencom jona u otpadnoj vodi.

Izbor odgovarajuće tehnike zavisi od brojnih faktora kao što su: karakteristike otpadne vode, priroda i koncentracija zagađujućih materija prisutnih u otpadnoj vodi, pH, temperatura i dr. [2].

Smanjenje brzine protoka nakon određenog vremena upotrebe izazvano zaprljavanjem membrane, kao i velika potrošnja električne energije i potreba za obučanim osobljem za pokretanje procesa prečišćavanja otpadne vode navode se kao glavni nedostaci metode [2].

1.2.4. Elektrohemijsko taloženje

Elektrohemijsko taloženje je metoda prečišćavanja otpadnih voda od teških metala koja se koristi i za koncentracije reda veličine ppm. Elektrohemijsko taloženje teških metala vrši se primenom elektrohemijskog potencijala kako bi se povećala efikasnost uklanjanja teških metala iz otpadne vode u poređenju sa klasičnom metodom hemijskog taloženja. Efikasnost uklanjanja ograničena je niskim vrednostima pH i prisustvom drugih jona. Dodavanje reagenasa sa ciljem otklanjanja prethodno navedenih problema dovodi do stvaranja toksičnog otpada koji zahteva dodatni tretman pre ispuštanja u životnu sredinu [2,7].

1.2.5. Adsorpcija

Adsorpcija je pojava povećanja ili smanjenja koncentracije pojedinih komponenata (adsorbata) na površini faze (adsorbensa) usled čega dolazi do smanjenja slobodne energije granične površine [10]. Princip adsorpcije zasniva se na selektivnom

prenosu čestica adsorbata iz tečne faze na površinu nerastvornog adsorbensa suspendovanog ili pakovanog u kolone [11].

U zavisnosti od agregatnog stanja adsorbata i adsorbensa razlikuju se tečno-tečna, tečno-čvrsta, gasno-tečna i gasno-čvrsta adsorpcija. U pogledu prečišćavanja otpadnih voda od teških metala od najvećeg značaja je adsorpcija na čvrstim adsorbensima prirodnog ili veštačkog porekla. Prema prirodi veze između adsorbata i adsorbensa, adsorpcija se deli na fizičku i hemijsku.

U slučaju fizičke adsorpcije (*fizisorpcije*) adsorbat se za površinu čvrstog adsorbensa vezuje slabim van der Waalsovima silama (disperzione ili dipolne), dok kad je reč o hemijskoj adsorpciji (*hemisorpciji*), vezivanje se zasniva na jačim, hemijskim vezama (kovalentna veza). Fizisorpcija i hemisorpcija se osim po prirodi veze između adsorbata i adsorbensa razlikuju i po vrednostima entalpije adsorpcije, temperaturama na kojima se proces adsorpcije dešava, reverzibilnosti, zavisnosti od karakteristika adsorbensa i adsorbata i dr. (tabela 2.).

Tabela 2. Osnovne karakteristike fizisorpcije i hemisorpcije [12].

Fizisorpcija	Hemisorpcija
Van der Waalsove sile	Hemijske veze
Višeslojna	Monoslojna
Energija aktivacije nije uključena	Energija aktivacije može biti uključena
Dešava se na temperaturama nižim od tačke ključanja adsorbata	Dešava se i na višim temperaturama
Zavisí više od karakteristika adsorbata nego adsorbensa	Zavisí od karakteristika adsorbata i adsorbensa
Niska entalpija adsorpcije (20 - 40 kJ mol ⁻¹)	Visoka entalpija adsorpcije (200 - 400 kJ mol ⁻¹)
Reverzibilna	Ireverzibilna

Zavisno od temperature sistema, prirode adsorbensa i adsorbata određeno je koji će tip adsorpcije preovladati. Faktori koji utiču na adsorpciju su vrednost specifične površine adsorbensa, temperatura na kojoj se proces adsorpcije odvija, pH vrednost rastvora, priroda adsorbensa i adsorbata i dr.

Za razliku od drugih prethodno navedenih metoda, odnosno hemijskog taloženja, membranske filtracije i dr. adsorpcija se može koristiti i za prečišćavanje otpadnih voda

u kojim je koncentracija teških metala ispod 100 ppm. Efikasnost, ekonomičnost, jednostavnost, mogućnosti izvođenja serijskih procesa, regenerisanje i ponovna upotreba adsorbenasa samo su neke od prednosti ove metode [13,14]. Visoka cena komercijalno dostupnih adsorbenasa koja je ograničavala primenu ove metode za prečišćavanje otpadnih voda prevaziđena je uvođenjem jeftinih materijala kao što su gline, zeoliti, poljoprivredni otpad itd.

1.2.5.1. Adsorpcione izoterme

Uspostavljanjem kontakta između tečnog adsorbata i čvrstog adsorbensa (tečno-čvrsti sistem) dolazi do transfera čestica, odnosno jona, atoma ili molekula na granici faze; jedan deo čestica adsorbata se odmah adsorbuje na površini adsorbensa dok se drugi deo vraća u tečnu fazu, odnosno desorbuje se. Proces adsorpcije i desorpcije odvija se sve do trenutka dok se brzine adsorpcije i desorpcije ne izjednače, odnosno dok se ne uspostavi stanje adsorpcione ravnoteže.

Raspodela adsorbata na površini adsorbensa u stanju ravnoteže može se objasniti adsorpcionim izotermama, na osnovu kojih se mogu se dobiti značajne informacije o adsorbatu, adsorbensu i mehanizmu adsorpcije. Teorijska Langmirova (*I. Langmuir*) i empirijska Frojndliхова (*H. Freundlich*) adsorpciona izoterma se najčešće koriste za opisivanje adsorpcije tečno-čvrstih sistema [15].

1.2.5.2. Langmirova izoterma

Langmirova izoterma opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine adsorbensa molekulima gasne faze, odnosno adsorbata pri konstantnoj temperaturi [12]. Zasniva se na pretpostavci da na površini adsorbensa postoje mesta koja mogu da adsorbuju čestice adsorbata do trenutka formiranja monosloja. Sposobnost molekula da se adsorbuje na datom adsorpcionom mestu je nezavisna od zaposednutosti susednih mesta (nema interakcije između adsorbovanih molekula). Langmirov izotermni model takođe polazi i od pretpostavke da je površina adsorbensa homogena, odnosno da je energija adsorpcije svih adsorpcionih mesta ista, što rezultuje ravnomernom adsorpcijom.

Linearni oblik Langmirove adsorpcione izoterme za tečno-čvrsti sistem definisan je sledećim izrazom:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_e \quad (1.1)$$

gde je C_e (mg dm⁻³) – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru posle adsorpcije, q_e (mg g⁻¹) – ravnotežna količina adsorbata adsorbovana po jedinici mase adsorbensa, K_L (dm³ g⁻¹) – Langmirova ravnotežna konstanta, α_L (dm³ mg⁻¹) – Langmirova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije. Odnos konstanti K_L/α_L jeste maksimalni adsorpcioni kapacitet ili količina adsorbata po jedinici mase adsorbensa potrebna da se na površini adsorbensa formira monosloj, q_m (mg g⁻¹).

Oblik izoterme definiše se separacionim faktorom ili ravnotežnim parametrom, R_L , koji je definisan preko jednakosti:

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha_L C_o} \quad (1.2)$$

gde je C_o - početna koncentracija rastvora (mg dm⁻³).

Tipovi adsorpcione izoterme definisani su prema vrednosti R_L ; vrednost $R_L > 1$ ukazuje na nefavorizovani tip izoterme, $R_L = 1$ na linearni, $0 < R_L < 1$ na favorizovani i $R_L = 0$ ireverzibilni tip adsorpcione izoterme [2].

1.2.5.3. Frojndliхова izoterma

Frojndliхова izoterma koristi se za opisivanje heterogenih sistema i reverzibilne adsorpcije. Zasniva se na pretpostavci da je površina adsorbensa heterogena sa adsorpcionim mestima različite adsorpcione energije [12]. Frojndliхова izoterma se najčešće koristi za opisivanje adsorpcije iz vodenih rastvora. Linerni oblik Frojndliхove izoterme definisan je sledećim izrazom:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.3)$$

gde je q_e (mg g⁻¹) – ravnotežna količina adsorbata adsorbovana po jedinici mase adsorbensa, K_F ((mg g⁻¹) (dm³ mg⁻¹)^{1/n}) i n (g dm⁻³) – konstante Frojndliхove

adsorpcione izoterme povezane sa adsorpcionim kapacitetom i intenzitetom, odnosno stepenom favorizovanosti adsorpcije.

Favorizovanost procesa adsorpcije može se odrediti na osnovu vrednosti Frojndlihove konstante, n ; u slučaju kada je $n < 1$ adsorpcija je slaba, zatim kada je $1 < n < 2$ adsorpcija je srednje teška, $2 < n < 10$ izvodljiva i ireverzibilna za $n > 10$ [2].

1.3. Materijali za prečišćavanje otpadnih voda

Poslednjih decenija za prečišćavanje otpadnih voda složenog sastava u pogledu prisutnih zagađujućih materija koriste se različite metode i materijali. Među brojnim metodama prečišćavanja o kojima je bilo reči u odeljku *Metode za prečišćavanje otpadnih voda od teških metala*, adsorpcija se zbog ekonomičnosti, visoke efikasnosti, minimalne kontrole sistema i mogućnosti upotrebe jeftinih alternativnih materijala najčešće koristi za uklanjanje teških metala iz vodenih sistema.

Različite vrste adsorbenasa koji se danas koriste za uklanjanje jona teških metala iz vodenih sistema najjednostavnije se mogu klasifikovati na:

- prirodne (gline, odnosno glineni minerali, zeoliti, rude, poljoprivredni i industrijski biootpad i dr.);
- sintetičke (aktivni ugalj, polimerni materijali, sintetički zeoliti, industrijski otpad i dr.) [16].

Osnovni parametri koji se razmatraju pri izboru adsorbensa za prečišćavanje zagađenih voda, bez obzira da li je u pitanju prirodni ili sintetički su: selektivnost, kapacitet adsorpcije, cena, dostupnost, jednostavnost metode sinteze i modifikacije, lakoća primene i mogućnost regeneracije [17,18]. Na primer, aktivni ugalj zbog mikroporozne i mezoporozne strukture, velike specifične površine i velikog kapaciteta adsorpcije smatra se posebno konkurentnim i efikasnim adsorbensom za uklanjanje teških metala u tragovima [19]. Međutim, odnos efikasnosti uklanjanja zagađivača i troškova vezanih za proces dobijanja i regeneracije upotrebljenog aktivnog uglja sa strane ekonomičnosti je izuzetno nepovoljan [20].

Stoga, širom sveta su pokrenuta brojna istraživanja usmerena ka pronalaženju alternativnih materijala za uklanjanje jona teških metala iz vodenih sistema kako bi se troškovi celokupnog procesa prečišćavanja otpadnih voda sveo na minimum. Danas je istaknuta primena alternativnih prirodnih materijala kao što su gline, zeoliti i otpadni biomaterijali (ljuska kokosa, pirinča, oraha, lešnika i dr.) koji imaju veliki adsorpcioni kapacitet i lokalnu dostupnost [21–23]. Prirodni adsorbensi osim što su u većini slučajeva jeftini i lako dostupni, mogu se i na različite načine modifikovati u cilju poboljšanja adsorpcionih svojstava. Istraživanja su pokazala da su efikasnosti uklanjanja teških metala iz vode primenom prirodnih nemodifikovanih ili modifikovanih adsorbensa, uporedive sa efikasnostima uklanjanja primenom aktivnog uglja, dok je cena znatno niža od cene aktivnog uglja [24].

U okviru ove disertacije posebna pažnja je posvećena glinama i njihovoj primeni za uklanjanje teških metala iz zagađenih voda. U zavisnosti od sastava gline u pogledu glinenih minerala, stepena i načina modifikacije, kao i koncentracije adsorbata zavisice i CEC i adsorpcioni kapacitet prirodne gline.

1.3.1. Aktivni ugalj

Aktivni ugalj zahvaljujući velikoj (mikro i makro) poroznosti i velikoj specifičnoj površini ubraja se u najčešće primenjivane materijale za prečišćanje zagađenih voda od teških metala, boja i drugih neorganskih i organskih zagađivača. Drvo, voćne koštice i ugalj su neki od najčešće primenjivanih prekursora koji se koriste za dobijanje različitih vrsta aktivnog uglja koji se međusobno razlikuju po osobinama koje dalje određuju njihovu primenu u prečišćavanju zagađenih voda.

Visoka cena koja ograničava primenu u prečišćavanju velikih zapremina zagađenih (najčešće industrijskih) voda navodi se kao glavni nedostatak ovog adsorbensa. Stoga, pokrenuta su brojna istraživanja sa ciljem pronalaženja jeftinih prekursora za dobijanje aktivnog uglja. Ispitivani su materijali široko dostupni u prirodi kao i nusproizvodi iz industrije (otpadna goriva, plastični materijali, gume, piljevina i petrolejski koks) i poljoprivrede (pirinčane mekinje i ljuska, vlakna kokosa, drvo eukaliptusa, talog od kafe, korov i dr.). Od prethodno navedenih poljoprivrednih materijala izdvajaju se kokosova vlakna jer daju aktivni ugalj velike specifične površine

($\sim 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mikroporoznosti i koncentracije aktivnih površinskih mesta, što je pripisano vlaknastoj strukturi i prisustvu celuloze, hemiceluloze i lignina u strukturi prekursora [25]. Takođe, istraživanja su pokazala da se aktivni ugalj sa velikom specifičnom površinom od $2744 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dobija i iz petrolejskog koksa koji se ubraja u industrijski otpadni materijal [26].

Tretiranjem aktivnog uglja različitim hemijskim reagensima kao što su na primer kiseline i baze [27–30], adsorpciona svojstva aktivnog uglja se mogu znatno unaprediti. Međutim, veliki utrošak električne energije za tretiranje organskih prekursora na visokim temperaturama kako bi se uklonile isparljive komponente (npr. voda i biomasa) koje ograničavaju formiranje porozne strukture kao i upotreba hemijskih reagenasa za aktivaciju površinskih grupa ili modifikaciju dobijenog aktivnog uglja, samo su neki od problema koji ograničavaju primenu ovog adsorbensa u prečišćavanju zagađenih voda.

1.3.2. Zeoliti

Zeoliti su prirodni ili sintetički visoko porozni aluminosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom formiranom od tetraedarskih SiO_4 i AlO_4 jedinica međusobno povezanih atomima kiseonika [17]. Uzimajući u obzir da je valenca aluminijuma +3, AlO_4 jedinica je u osnovi uvek nosilac negativnog naelektrisanja koje se kompenzuju molekulima vode i katjonima alkalnih i zemnoalkalnih elemenata. S obzirom da se molekuli vode i kompenzujući katjoni lako mogu zameniti drugim jonima, zeoliti se ubrajaju u grupu jonoizmenjivača čiji je kapacitet jonske izmene definisan sadržajem Al^{3+} jona; veći sadržaj aluminijuma, veći jonoizmenjivački kapacitet.

U prirodi iako postoji preko trideset različitih prirodnih zeolita samo klinoptilolit, mordenit, šabazit, analcim, filipsit i ferierit ispunjavaju kriterijume vezane za prirodnu zastupljenost i stepen čistoće koji određuju njihovu primenu u prečišćavanju zagađenih voda od teških metala i drugih zagađivača [31]. Veličina specifične površine, dimenzije pora, aktivna mesta kao i prisustvo organske materije, koja u velikoj meri utiče na proces jonske izmene, određuju jonoizmenjivačke osobine prirodnih zeolita. Uzimajući u obzir složenost sastava zagađenih voda, može se reći da zbog mogućnosti

formiranja organometalnih jedinjenja prirodni zeoliti su pogodni za prečišćavanje otpadnih voda manje složenog sastava [32].

Istraživanja su pokazala da klinoptilolit poseduje veliku selektivnost za jone teških metala kao što su Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} kao i da njegove jonoizmenjivačke sposobnosti zavise od pretretmana [33,34]. Na primer, tretiranjem zeolita sa NaOH, NaCl i CH_3COONa postignuto je povećanje efikasnosti uklanjanja jona bakra što je pripisano procesu povećanja koncentracije izmenjivih Na^+ jona.

Takođe, danas postoji i oko 150 vrsta sintetičkih zeolita koji su prema *International Zeolite Association* označeni kao zeoliti tipa A, X, Y, ZSM i dr; ubrajaju se u grupu novih adsorbensa za uklanjanje različitih vrsta zagađujućih materija [32]. Na primer, Nah (*Nah*) i saradnici ispitali su primenu sintetičkog zeolita modifikovanog sa oksidom gvožđa i ustanovili da uzorak pokazuje veliki adsorpcioni kapacitet za Pb^{2+} jone kao i veliku hemijsku stabilnost u širokom opsegu pH (5 - 11) [35].

Problem visoke cene koja ograničava primenu sintetičkih zeolita u prečišćavanju zagađenih voda može se prevazići pronalaženjem jeftinih izvora silicijum-dioksida (SiO_2). Pepeo, kaolin i diatomit samo su neki od materijala koji se uspešno mogu koristiti za dobijanje zeolita [17].

1.3.3. Metalni oksidi

Metalni oksidi sa česticama reda veličine nanometra (nm) nalaze veliku primenu u prečišćavanju zagađenih voda od teških metala zahvaljujući velikoj specifičnoj površini, velikom adsorpcionom kapacitetu i selektivnosti. Rezultati velikoj broja istraživanja su pokazali da se oksidi gvožđa, mangana, aluminijuma, titana, magnezijuma i cerijuma najčešće koriste u pomenute svrhe [36–45]. Na primer, rezultati istraživanja prikazani u radu Nasara (*Nassar*) ukazali su na mogućnost primene nano- Fe_3O_4 kao alternativnog, jeftinog adsorbensa sa velikim afinitetima za uklanjanje Pb^{2+} jona iz zagađenih voda čija je pH 5,5 [37].

Međutim, smanjenje kapaciteta i selektivnosti metalnih oksida usled težnje nanočestica ka aglomeraciji usled delovanja Van der Waalsovih sila ili drugih interakcija kao i problem odvajanja tečne i čvrste faze nakon adsorpcije ograničava

primenu čistih oksida. Navedeni problemi koji ograničavaju primenu metalnih oksida za prečišćavanje voda zagađenih teškim metalima prevaziđeni su sintezom kompozita metalnih oksida sa različitim poroznim materijalima kao što su gline, zeoliti, aktivni ugalj, sintetički polimerni materijali i dr. [36].

Danas, sve veća pažnja posvećuje se sintezi kompozita glina sa metalnim oksidima koji poseduju veliki afinitet ka adsorpciji jona teških metala iz vodenih sistema. Amfoteran karakter površine glina/metal oksidnog kompozita, relativno velika površinska energija i reaktivnost koje se javljaju kao rezultat velike specifične površine, kao i hemijske osobine kao što je sposobnost bubrenja, samo su neke od prednosti koje opravdavaju sintezu ovih materijala.

Metoda koja se najčešće koristi za sintezu prethodno pomenutih kompozita jeste metoda pilarenja. Gline ili glineni minerali pilareni sa različitim metalnim oksidima poseduju bolje strukturne i hemijske osobine kao što su visoka termička stabilnost, velika specifična površina i veliki adsorpcioni kapaciteti u širokom opsegu pH vrednosti, što ujedno predstavlja najvažniju osobinu pomenutih materijala kada se koriste u svrhe prečišćavanja zagađenih voda od teških metala. Takođe, bolje adsorpciono ponašanje kompozita glina/metalni oksid u odnosu na čiste metalne okside se osim povećanju specifične površine takođe može pripisati i povećanju negativnog površinskog naelektrisanja što je povezano sa formiranjem deprotonovanih oksida na površini sintetisanog adsorbensa [2].

Erin (*Eren*) je ispitao mogućnost uklanjanja Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora pH 6 sa bentonitom obloženim oksidom magnezijuma i gvožđa. Vrednosti Langmirovih adsorpcionih kapaciteta za Pb^{2+} jone za sirovi bentonit ($16,7 \text{ mg g}^{-1}$), bentonit obložen gvožđem ($22,2 \text{ mg g}^{-1}$) i magnezijumom ($31,86 \text{ mg g}^{-1}$) ukazuju da modifikovani bentoniti pokazuju veće adsorpcione kapacitete u odnosu na sirovi bentonit [46]. Slična zapažanja za adsorpciju Pb^{2+} , Zn^{2+} i Cr^{3+} prikazana su i u radovima Sarija (*Sari*) i saradnika i Gupte i Batačarije [47,48].

1.4. Gline kao materijali za prečišćavanje otpadnih voda

Gline predstavljaju široko rasprostranjeno rudno bogatstvo od velikog industrijskog značaja. Definišu se kao skup sitnozrnih glinenih minerala ili kao vrsta

sedimentnog depozita sastavljenog uglavnom od glinenih minerala i nealuminosilikata [49].

Prema poreklu, odnosno nastajanju gline se mogu podeliti na: *rezidualne*, koje nastaju kao rezultat površinskog raspadanja stena pod uticajem temperature, mraza, padavina ili vetra i uglavnom se nalaze na mestima gde i nastaju; *transportovane*, odnosno sedimentne, koje nastaju usled hemijskog raspadanja stena tj. granita koji sadrži silicijum dioksid (SiO_2) i aluminijum(III)oksid, (Al_2O_3), zatim rastvaranja stena, odnosno krečnjaka i raspada i rastvaranja škriljaca. Transportovane gline ubrajaju se u sekundarne gline jer kao što i sam naziv kaže transportuju se sa mesta nastanka erozijom i deponovanjem [50]. S obzirom na navedeno, hemijski sastav glina sličan je hemijskom sastavu primarnih stena. Imajući u vidu da gline po hemijskom sastavu imaju više kiseonika nego silicijuma, aluminijuma ili magnezijuma mogu se smatrati (hidr)oksidima silicijuma, aluminijuma ili magnezijuma [49].

Glineni minerali koji su sastavni deo prirodnih glina su najrasprostranjenija grupa sedimentnih minerala koji se klasifikuju kao hidratizani aluminosilikati, odnosno filosilikati. Preovladavaju u koloidnoj frakciji zemljišta, sedimenata, stena i vode i imaju važnu ulogu u životnoj sredini jer zbog velikog kapaciteta jonske izmene, slabe propustljivosti i sposobnosti zadržavanja ponašaju se kao fizička i hemijska barijera za različite zagađivače.

Gline osim primene u građevinarstvu, proizvodnji keramike, medicini, farmaciji i industriji papira poslednjih decenija nalaze primenu i kao adsorbensi, katalizatori ili njihovi nosači, jonoizmenjivači i materijali za izbeljivanje. Sve prethodno navedene primene glina određene su njihovim specifičnim osobinama definisanim prisustvom i vrstom neglinenih i glinenih minerala, organske materije, vrste i količine izmenjivih katjona, itd. [51].

Danas, gline privlače sve veću pažnju kao jeftini, alternativni adsorbensi koji se koriste za smanjenje koncentracije različitih zagađivača u životnoj sredini, odnosno vodenim sistemima. Adsorpciono ponašanje različitih glina određeno je hemijskim sastavom, prirodom površinskih atoma, prisustvom i vrstom defektnih mesta, naelektrisanjem slojeva, vrstom izmenjivih katjona, prisustvom Bronštedovih i Luisovih kiselih mesta itd. Ostvarivanjem van der Waalsovih i vodoničnih veza ili hidrofobnih

interakcija različiti anjonski, katjonski i polarni organski zagađivači se mogu ukloniti iz vodenih sistema vezivanjem za ivična ili površinska (bazalna) mesta na glinama, odnosno glinenim mineralima.

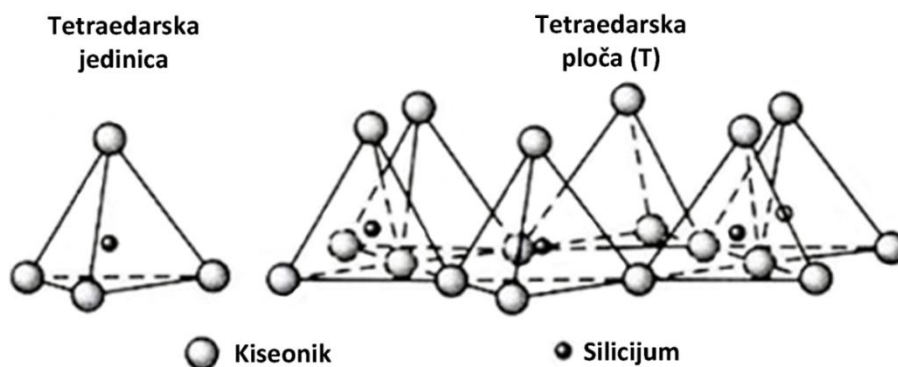
Zahvaljujući prethodno pomenutim svojstvima sprovedena su brojna istraživanja o upotrebljivosti prirodnih, nemodifikovanih i modifikovanih glina u svrhe prečišćavanja voda zagađenih teškim metalima kao što su As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni i Zn [46,52–67]. Adsorpcioni kapaciteti dobijeni za različite teške metale pre svega određeni su vrstom gline (glinenog materijala) koja je upotrebljena kao adsorbens [68].

Među brojnim glinama koje se mogu naći u životnoj sredini po adsorpcionim svojstvima izdvaja se bentonitne gline, koje se u osnovi sastoje od montmorionita i srodnih glinenih minerala iz grupe smektita [69]. Bentonitne gline nalaze veliku primenu u prečišćavanju voda od teških metala zbog velikog CEC-a, hemijske i mehaničke stabilnosti, velike prirodne zastupljenosti i rasprostranjenosti, Bronstedove i Luisove kiselosti, niske cene i mogućnosti regeneracije [70].

1.4.1. Struktura glinenih minerala

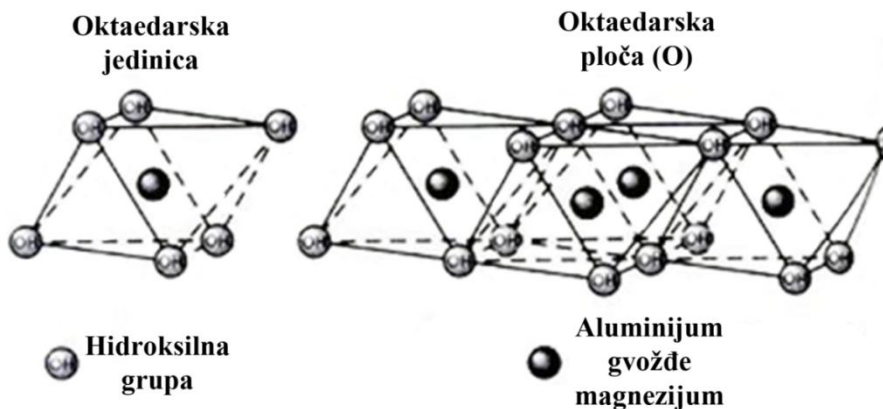
Glineni minerali su hidratizani aluminosilikati slojevitih struktura koji pripadaju grupi filosilikata. Joni ili atomi u strukturi raspoređeni su u niz paralelnih ravni (ploča) koje su međusobno povezane tako da formiraju slojeve. Struktura svih slojevitih silikata odnosno glinenih minerala zasniva se na tetraedarskim i oktaedarskim pločama koje mogu biti kombinovane na različite načine.

Tetraedarske (T) ili silikatne ploče izgrađene su od silikatnih tetraedara koji predstavljaju osnovne, izgrađivačke jedinice. U izgrađivačkoj jedinici raspored je takav da se atomi kiseonika nalaze u uglovima pravilnog tetraedra sa atomom silicijuma u centru. U tetraedarskoj ploči svaki tetraedar deli tri od ukupno četiri atoma kiseonika kako bi se formirala heksagonalna struktura prikazana na slici 1.



Slika 1. Prikaz silikatnog tetraedra i tetraedarske ploče nastale povezivanjem pojedinačnih tetraedara [71].

Oktaedarske ploče (O) izgrađene su od pojedinačnih oktaedara u kojima su atomi aluminijuma ili magnezijuma koordinisani sa šest hidroksilnih grupa. Međusobnim deljenjem ivica susednih oktaedara nastaje heksagonalno zatvoreno pakovanje (slika 2.). U zavisnosti od toga da li je koordinacioni katjon aluminijum ili magnezijum, može se govoriti o aluminijumskim (gibsitnim) i magnezijumskim (brukitnim) pločama.



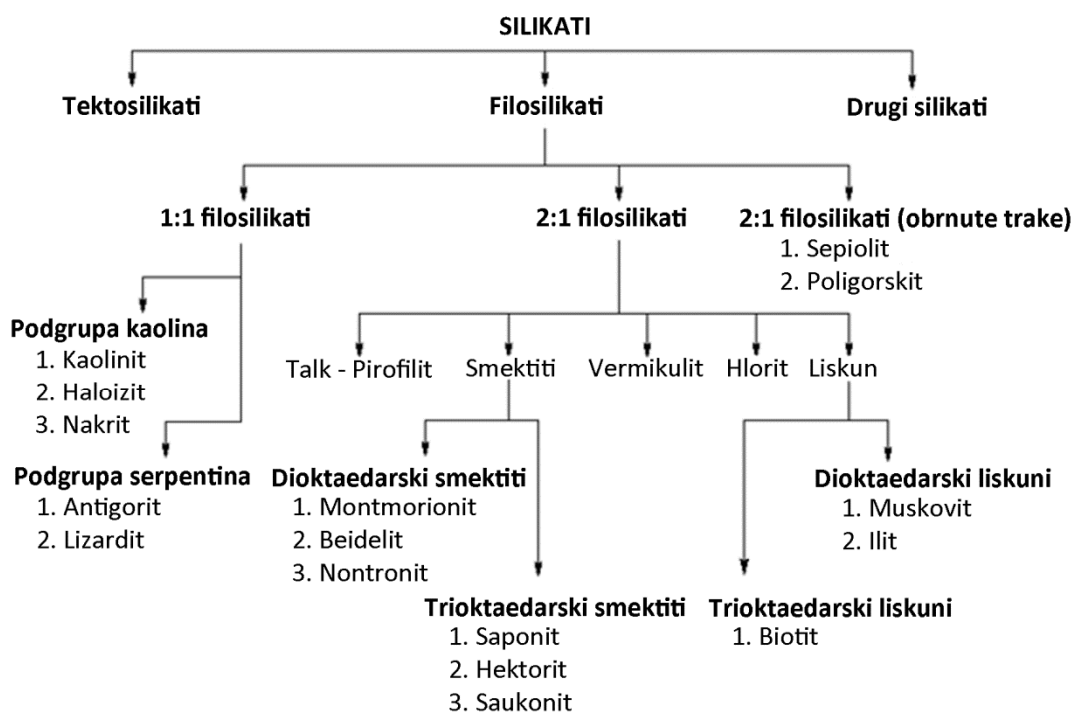
Slika 2. Prikaz aluminijumskog oktaedra i oktaedarske ploče nastale povezivanjem pojedinačnih oktaedara [71].

Analogna simetrija i skoro iste dimenzije u tetraedarskim i oktaedarskim pločama dozvoljavaju deljenje atoma kiseonika između njih. Kombinovanjem oktaedarske ploče i jedne ili dve tetraedarske dobija se sloj; nekoliko slojeva se može spojiti u kristalit gline pomoću međuslojnih katjona, van der Waalsovih i elektrostatičkih sila ili vodoničnih veza [50].

Različite kombinacije oktaedarskih i tetraedarskih ploča, različit stepen okupiranosti oktaedarskih ploča i različite vrste i stepen izomorfne supstitucije rezultat su postojanja različitih glina.

1.4.2. Podela glinenih minerala

Glavna podela glinenih minerala odnosno filosilikati (velike podklase silikata), zasnovana na broju i kombinaciji tetraedarskih i oktaedarskih ploča jeste na: 1:1, 2:1 filosilikate i 2:1 filosilikate u obliku obrnutih traka, slika 3. [72].



Slika 3. Podela silikata [72].

Filosilikati tipa 1:1 imaju jednu tetraedarsku i jednu oktaedarsku ploču po sloju; ploče su kombinovane tako da je apikalni (vršni) atom kiseonika tetraedarske ploče takođe deo i oktaedarske ploče. Filosilikati tipa 1:1 uključuju podgrupu kaolina i podgrupu serpentina.

Filosilikati tipa 2:1 po sloju imaju dve tetraedarske ploče između kojih je umetnuta jedna oktaedarska ploča (tzv. *sendvič struktura*); kombinovanje ploča vrši se

preko kiseonika tetraedarskih i OH^- grupa oktaedarskih ploča. Podgrupe filosilikata tipa 2:1 su talk – pirofilit, smektiti, vermikulit, hlorit i liskun.

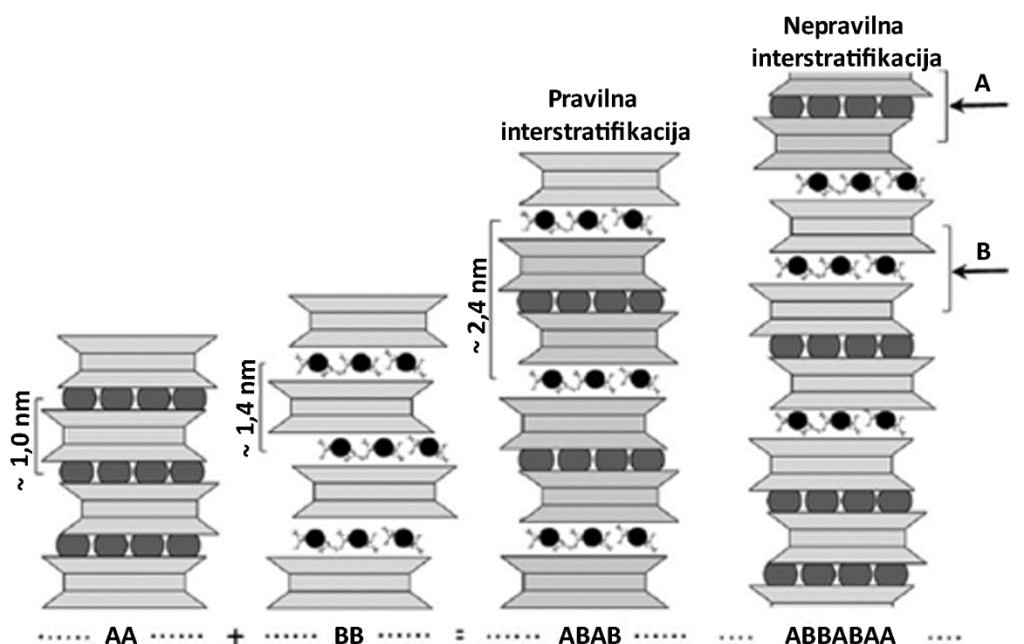
Filosilikati tipa 2:1 u obliku obrnutih traka razlikuju se od filosilikata tipa 2:1 po tome što nemaju kontinuirane oktaedarske ploče (listovi). Svaka traka, koja ima strukturu tipa 2:1, povezana je sa sledećim inverznim SiO_4 tetraedrom nizom $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ veza. Prema tome, vrh tetraedra je okrenut suprotno u odnosu na susednu traku. Ova vrsta filosilikata ima vlaknastu strukturu, za razliku od ostalih čija je struktura slojevita [49]. Najznačajniji predstavnici su sepiolit i poligorskit.

Dodatna podela glinenih minerala može se izvršiti na osnovu [73]:

- broja katjona u oktaedarskom sloju: dioktaedarske i trioktaedarske podgrupe (odnosi se na podgrupu smektita i liskuna, slika 3.);
- naelektrisanja slojeva: elektroneutralni, negativno i pozitivno naelektrisani. Neuravnoteženost naelektrisanja uglavnom potiče od izomorfne supstitucije ili prisustva šupljina;
- međuslojnog sastava (neorganski i organski katjoni, voda, hidroksilni slojevi i dr.);
- načina slaganja strukturnih jedinica pri formiraju kristala (politipizam).

Bitno je naglasiti da se glineni minerali iz grupe filosilikata u prirodi retko mogu naći kao čisti minerali, najčešće su kombinovani sa primesama kao što su feldspar, kvarc i krečnjak.

Takođe, mogu se naći i kao interstratifikovani minerali za koje je karakteristično vertikalno slaganje sekvenci od dva ili više tipova pojedinačnih slojeva. Interstratifikovani ili drugim rečima mešani minerali može se reći da predstavljaju posebnu grupu glinenih minerala. Interstratifikacija strukturno i/ili hemijski različitih tipova filosilikata može biti pravilna i nepravilna. Na slici 4. je prikazan primer pravilne i nepravilne interstratifikacije 2:1 anhidrovanih slojeva sa periodičnošću od oko 1 nm i 2:1 hidratizanih slojeva sa periodičnošću od oko 1,4 nm.



Slika 4. Pravilno i nepravilno interstratifikovani filosilikati. A i B su slojevi sa različitom periodičnošću duž c pravca [49].

Pravilno interstratifikovanim mineralima se dodeljuju specifični nazivi; na primer, pravilno interstratifikovanom dioktaedarskom liskunu i dioktaedarskom smektitu dodeljne je naziv rektorit. U slučaju nepravilne interstratifikacije mineral se identifikuju koristeći nazive minerala kao na primer kaolinit – smektit, ilit – smektit i dr. Nepravilno interstratifikovani minerali su mnogo češće zastupljeni u prirodi u odnosu na minerale sa pravilnom interstratifikacijom. Interstratifikovani minerali mogu se identifikovati primenom rendgenostrukturne analize i visokorezolutivne transmisione elektronske mikroskopije (eng. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM*) [49].

1.4.3. Osobine glinenih minerala

Fizičko-hemijske osobine glinenih minerala veoma su složene i povezane su direktno ili indirektno sa strukturom i interakcijama sa materijom koja ih okružuje u prirodi. Interakcija zavisi od mnogih faktora kao što su kiselo – bazni karakter (pH i jonska jačina), pritisak, temperatura i dr. Osobine glinenih minerala su sledeće:

- slojevita struktura sa jednom dimenzijom u nanometarskom opsegu; debljina 1:1 slojeva iznosi oko 0,7 nm, a 2:1 sloja oko 1 nm;
- anizotropnost slojeva i čestica;
- postojanje spoljašnje (planarne), ivične i unutrašnje (međuslojne) površine, lakoća modifikacije spoljašnje i unutrašnje površine npr. adsorpcijom, jonskom izmenom;
- plastičnost;
- očvršćavanje usled sušenja ili pečenja (odnosi se na većinu glina).

Hemijski sastav, priroda površinskih atoma (uglavnom vodonika i kiseonika), postojanje i vrsta defektnih mesta, naelektrisanje slojeva i vrsta izmenjivih katjona samo su neki od faktora koji utiču na površinske osobine minerala glina [49].

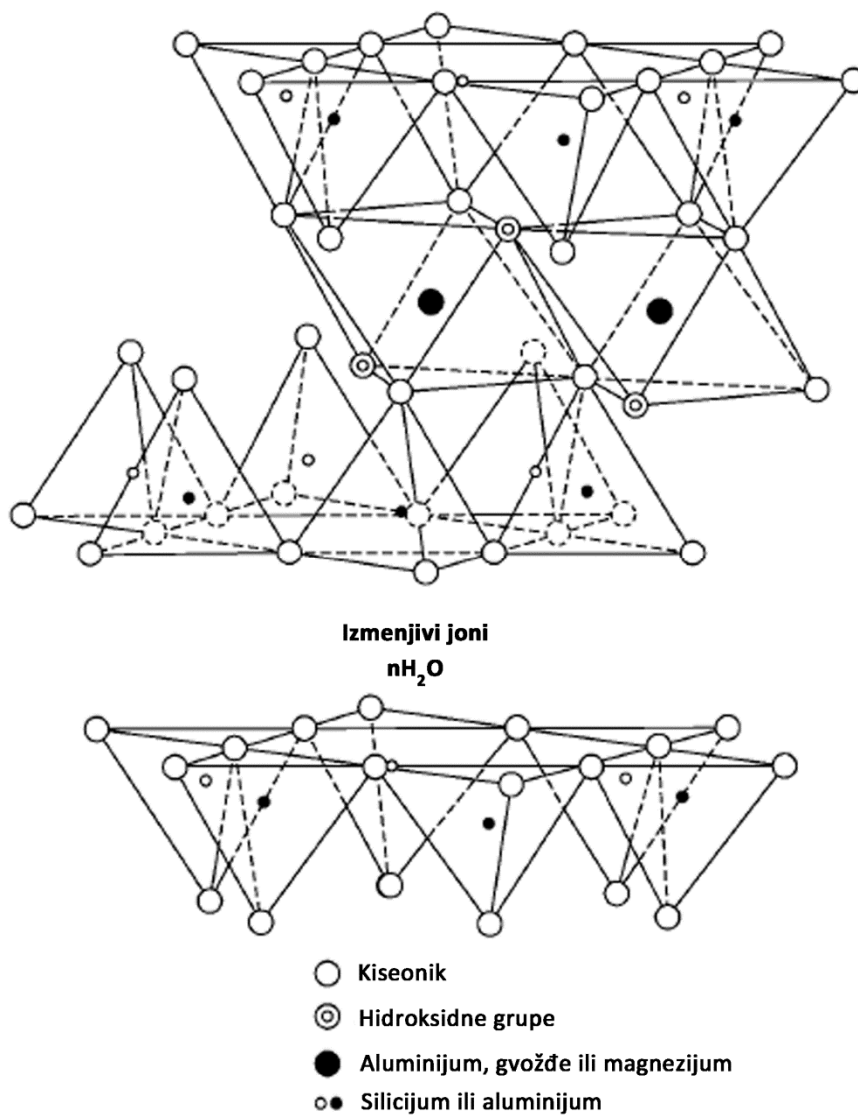
Komercijalna upotreba glina, odnosno glinenih minerala kao adsorbenasa različitih zagađivača može se reći da je određena njihovim površinskim osobinama. Adsorpcija anjona ili katjona na glinenim mineralima određena je viškom pozitivnog ili negativnog naelektrisanja prisutnog u strukturi. Na primer, kada se porede filosilikati tipa 1:1 sa filosilikatima tipa 2:1, slobodno se može reći da su filosilikati tipa 2:1 koncentраторi katjonskih zagađivača u životnoj sredini zbog viška negativnog naelektrisanja u strukturi, većeg broja ivičnih mesta i veće unutrašnje zapremine, odnosno međuslojnog prostora [2]. Male dimenzije čestica glinenih minerala ukazuju na činjenicu da mala zapremina čestica ima veliku specifičnu površinu sa velikim brojem reaktivnih mesta za izmenu i adsorpciju jona zagađivača.

Literaturni podaci ukazuju da najveću primenu u uklanjanju katjonskih zagađivača, odnosno jona teških metala imaju smektitni minerali, odnosno montmorionit. Mehanizam uklanjanja teških metala primenom montmorionita zasniva se na jonskoj izmeni i adsorpciji na raspoloživim aktivnim mestima gline.

1.4.4. Montmorionit

Montmorionit je glineni mineral iz grupe 2:1 filosilikata sa takozvanom „sendvič” TOT strukturom formiranom od dve silicijumske tetraedarske ploče između kojih je umetnuta aluminijumska oktaedarska ploča (slika 5.). Formirani slojevi

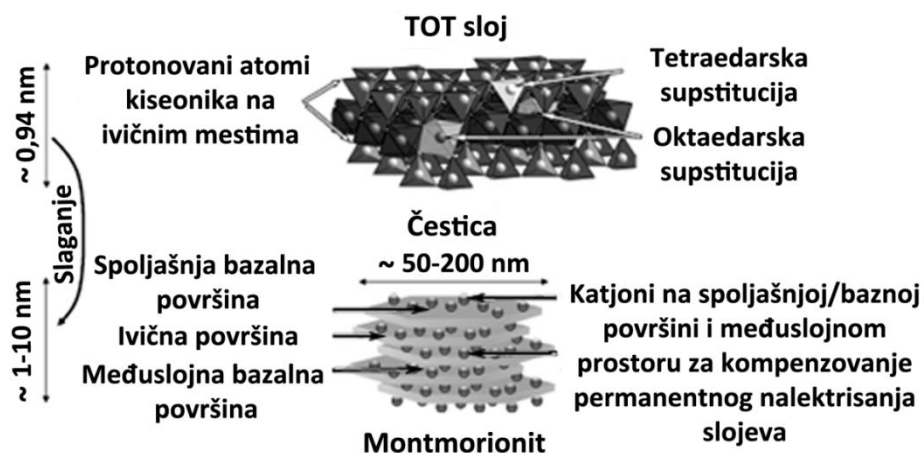
međusobno su jedni od drugih odvojeni međuslojnim prostorom koji sadrži molekule vode i izmenjive katjone. Sposobnost montmorionita da zadržava vodu u međuslojnom prostoru gline može dovesti do bubrenja i širenja u pravcu bazalne ravne [74].



Slika 5. Stuktura montmorionita [75].

Poznato je da montmorionit poseduje dve vrste naelektrisanja; permanentno negativno i promenljivo ivično naelektrisanje (slika 6.). Supstitucijom oktaedarskog Al^{3+} ili tetraedarskog Si^{4+} sa katjonima niže valence stvara se višak negativnog naelektrisanja u strukturi, koje se kompenzuje katjonima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) međuslojnog prostora. Međuslojni prostor montmorionita je promenljiv, a njegove dimenzije su određene brojem molekula vode koji su unutar tog prostora smešteni [76]. Izmene katjona mogu

imati veliki uticaj na fizičke osobine montmorionita (smektita) kao što su bubrenje i reološko ponašanje.



Slika 6. Struktura montmorionita sa prikazom različitih površina i mesta izomorfne supstitucije [77].

Takođe, površinsko naelektrisanje montmorionita javlja se i kao rezultat defekata na ivičnim mestima glinenih minerala. Atomi kiseonika na ivicama TOT slojeva imaju manjak metalnih jona u poređenju sa atomima kiseonika koji se nalaze u drugim delovima slojeva. Rezultat je pojava ivičnog naelektrisanja koje je zavisno od fizičkih i hemijskih uslova (uglavnom pH i jonske jačine). Višak naelektrisanja se kompenzuje primanjem ili otpuštanjem protona uz formiranje površinskih hidroksilnih grupa. Ivična površina glinenih minerala ispoljava amfoteran karakter, odnosno njeno naelektrisanje je funkcija pH vrednosti okružujuće sredine.

Prisustvo nekompenzovanog naelektrisanja definiše kiselost površine montmorionita koja je veoma bitna za njegovu reaktivnost, odnosno interakciju sa zagađivačima. Hidroksilne grupe na ivicama montmorilonita ponašaju se kao Brenštedovi kiseli centri (akceptori), a koordinaciono nezasićeni Al^{3+} i Mg^{2+} joni na ivičnim mestima kao Luisovi kiseli centri (donori elektrona). Negativan potencijal montmorionita odgovoran je za električna, sorpciona i koagulativna svojstva čestica; prouzorkuje negativnu elektroforetsku mobilnost, svojstva katjonske adsorpcije i izmene.

Montmorionit odnosno smektitni glineni minerali, ubrajaju se u grupu takozvanih koncentratora štetnih materija jer su veoma efikasni jonoizmenjivači [78].

Visoke vrednosti CEC-a, jonska selektivnost, velika specifična površina, umereno naelektrisanje slojeva (0,25 - 0,60), slojevita struktura, hemijska i mehanička stabilnost, mogućnost zadržavanja velike količine vode kao i mogućnost razdvajanja slojeva usled bubrenja međuslojne vode, velika dostupnost i niska cena samo su neke od osobina koje ovaj mineral čine odličnim adsorbensom. Visoke vrednosti CEC-a rezultat su izomorfne susstitucije Si^{4+} jona sa Al^{3+} jonima, ili Al^{3+} sa Mg^{2+} jonima [79]. Vrednosti CEC-a predstavnika filosilikata tipa 1:1 i 2:1 prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti CEC-a za različite filosilikate [80].

Glineni mineral	CEC (mmol M^+ /100g)
Kaolinit (1:1 filosilikat)	3 - 15
Haloizit (1:1 filosilikat)	5 - 50
Montmorilonite (2:1 filosilikat)	60 - 150
Ilit (2:1 filosilikat)	10 - 40
Hlorit (2:1 filosilikat)	10 - 40

Poredeći vrednosti CEC-a smektita sa vrednostima CEC-a ostalih filosilikata tipa 2:1, ali i filosilikata tipa 1:1 uočava se znatna razlika; vrednosti od 50 - 150 mmol M^+ /100g ukazuju na veliku sklonost smektita ka katjonskoj izmeni što objašnjava njihovu primenjivost u svrhe uklanjanja teških metala iz zagađenih voda.

1.4.5. Aktivna mesta glinenih minerala

Aktivnim mestima ili površinskim funkcionalnim grupama glinenih minerala nazivaju se atomi ili grupe atoma koji mogu reagovati sa vrstama iz sredine koja ih okružuje [81]. Veoma su bitne za razumevanje mehanizma adsorpcije i površinske hemije. Položaj (ivična ili bazalna površina), geometrijsko uređenje površinskih atoma, hemijski sastav i pristupačnost omogućavaju detaljnije razumevanje grupa glinenih minerala. Neutralna siloksanska površina (bazalne površine silikatnog tetraedra), mesta izomorfne supstitucije, mesta zauzeta izmenjivim metalnim katjonima, oštećena ivična

mesta (eng. *broken edge sites*) uključujući silanol i aluminol grupe, hidroksilne grupe i hidrofobna mesta predstavljaju aktivna mesta gline koja određuju njena površinska svojstva.

Neutralna siloksanska površina je najmanje reaktivna površina koja pod ambijantalnim uslovima nastaje na 2:1 filosilikatima kod kojih nije došlo do izomorfne supstitucije (tj. talk i pirofilit) i na tetraedarskoj strani 1:1 filosilikata (kaolinska podgrupa) [49]. Spoljašnji kiseonični atomi na siloksanskoj površini su relativno slabi donori elektrona (Lusiove baze) te nisu u stanju da stupaju u jake interakcije sa molekulima vode. Minerali kod kojih dominira neutralna siloksanska površina imaju hidrofoban karakter zbog jake veze između atoma silicijuma i kiseonika. Siloksanska površina ima specifična sorpciona svojstva jer je sposobna da polarizuje molekule vode koji okružuju izmenjive katjone.

Mesta izomorfne supstitucije nastaju usled izmene Si^{4+} jona tetraedarskog sloja sa Al^{3+} jonima i Al^{3+} jona oktaedarskog sloja sa jonima Mg^{2+} ili Fe^{2+} . Negativno naelektrisanje kristalne strukture nastalo ovim tipom jonske izmene kompenzuje se hidratisanim alkalnim i/ili zemnoalkalnim izmenjivim katjonima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) međuslojnog prostora. Zavisno od mnogih faktora povezanih sa prirodom međuslojnih katjona i sastava slojeva u velikoj meri će varirati i stepen njihove hidratacije. Povećanjem veličine izmenjivih ($\text{Na}^+ > \text{K}^+$) katjona i porastom naelektrisanja ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$) povećavaće se i stepen njihove hidratacije. Stepem i vrsta izomorfne supstitucije kod slojevitih silikata u velikoj meri utiču na selektivnost neorganskih i organskih katjona, stepen bubrenja i dostupnost međulamelnog prostora.

Mnoga fizička i hemijska svojstva površine 2:1 filosilikata su određena stepenom i mestom izomorfne supstitucije u strukturi glinenih minerala. Kada se supstitucija dešava u oktaedarskom sloju, negativno naelektrisanje je u većoj meri delokalizovano, a sposobnost siloksanske površine da donira elektrone (Luisova baze) poboljšana [81].

Mesta zauzeta izmenjivim metalnim katjonima nastaju usled kompenzovanja negativnog naelektrisanja formiranog usled izomorfne supstitucije. Međuslojni katjoni su u odnosu na katjone iz slojeva mnogo slabije vezani što omogućava njihovu laku izmenu sa katjonima iz vodenog rastvora. Na taj način se jednostavnim procesom

izmene iz rastvora mogu dobiti homojonske gline sa samo jednom vrstom naelektrisanja. Izmenjivost katjona prisutnih u glini sa katjonima iz vodenog rastvora određena je prirodom gline i katjona (energije hidratacije, veličina i valenca), koncentracijom elektrolita, pH rastvora i brojem izmenjivih mesta na glini. U slučaju smektita, izmenjivi katjoni doprinose sa oko 80% ukupnoj vrednosti CEC-a. Koordinaciono nezasićeni Al^{3+} i Mg^{2+} joni lako se formiraju na ivicama minerala i ponašaju se kao Luisovi kiseli centri [81].

Oštećenim ivičnim mestima nazivaju se nekoordinisani metalni joni (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) na oštećenim ivicama i šupljinama siloksanske površine glina koji mogu reagovati sa molekulima vode te na taj način formirati površinske hidroksilne grupe pokušavajući tako da upotpune njihove koordinacione sfere. Nekoordinisani metalni joni takođe mogu da formiraju unutar-sferne komplekse sa metalnim jonima, a mogu da podlegnu i formiranju vodoničnih veza. Dakle, ivična mesta na česticama koja nose grupe kao što su silanol (Si-OH) i aluminol (Al-OH) veoma su bitna za adsorpciju zagađivača. U zavisnosti od pH vrednosti rastvora ove grupe postaju protonovane ili neprotonovane. Pri nižim vrednostima pH, usled adsorpcije protona mesta postaju pozitivno naelektrisana što favorizuje jaku interakciju sa organskim kiselinama i oksianjonima. Porastom pH vrednosti mesta postaju neutralnija i naposljetku negativno naelektrisana za pH vrednosti veće od tačke nultog naelektrisanja, *PZC*. Tačka nultog naelektrisanja (eng. *Point of Zero Charge, PZC*) definiše se kao vrednost pH rastvora pri kojoj je ukupno površinsko naelektrisanje materijala jednako nuli. Ukupan doprinos ivičnih mesta vrednosti CEC-a glina je oko 20% i strogo zavisi od veličine i oblika glinenih čestica. Smanjenjem veličine čestica, udeo oštećenih ivičnih mesta u reaktivnosti čestica glina postaje znatniji.

Hidroksilne grupe locirane na oštećenim ivicama i drugim defektnim mestima glinenih minerala i oksida se razlikuju i nazivaju se terminalnim OH^- grupama. Zavisno od vrste metalnog jona i pH vrednosti okružujućeg vodenog rastvora terminalne OH^- grupe nose ili pozitivno ili negativno naelektrisanje. Pri vrednostima pH većim od pH_{PZC} minerala, površina je negativno naelektrisana i teži ka akumulaciji katjona, dok je pri pH vrednostima nižim od pH_{PZC} slučaj obrnut (privlačenje anjona). Terminalne OH^- grupe takođe imaju potencijal ka hemisorpciji (specifična adsorpcija) određenih vrsta jona bez obzira na pH vrednost. Zbog delimično pozitivnog ili delimično negativnog

naelektrisanja, ova mesta su reaktivnija od elektroneutralnih OH⁻ grupa bazalne površine [49].

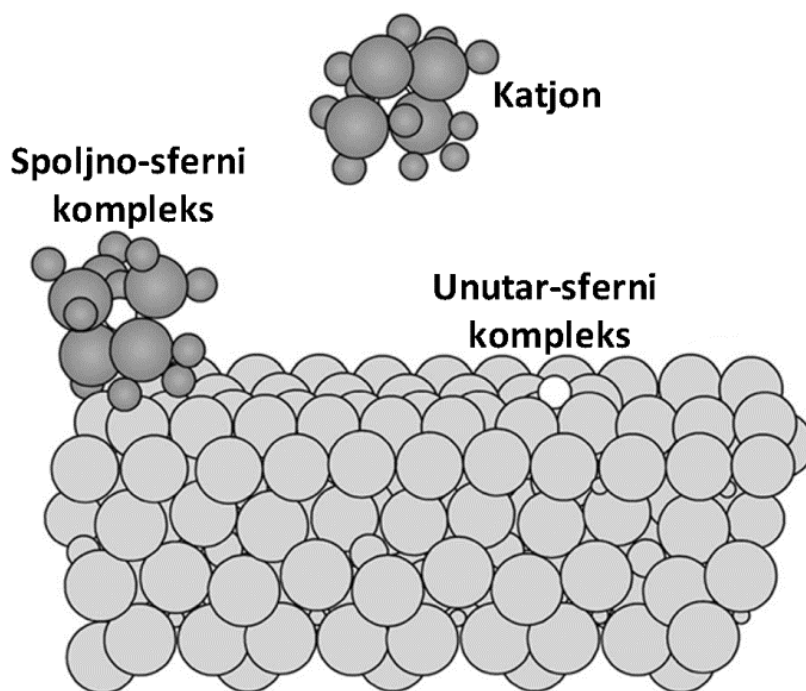
Organske funkcionalne grupe glina određene su organskom materijom prirodno zastupljenom u prirodnim glinama. Karboksilne, karbonilne, fenil hidroksilne, sulfonske, imidazol i amino grupe ubrajaju se u najzastupljenije organske grupe glina. Prisustvo ovih grupa veoma je bitno za uklanjanje organskih zagađivača primenom glina.

Procesi adsorpcije i jonske izmene koji su najčešći načini uklanjanja jona teških metala iz zagađenih voda u različitom stepenu intereaguju sa prethodno navedenim aktivnim mestima gline. Koje od navedenih aktivnih mesta gline će učestvovati u procesu uklanjanja jona teških metala iz zagađenih vodenih sistema zavisi od vrste gline, eksperimentalne temperature, pH vrednosti sredine i drugih faktora [82].

1.4.6. Mehanizam uklanjanja teških metala primenom glina

Uklanjanje jona teških metala iz zagađenih vodenih sistema primenom glina je složen proces koji zavisi od velikog broja različitih faktora. Mehanizam uklanjanja teških metala iz vodenih sistema zasniva se na (a) reakcijama jonske izmene na permanentno negativno naelektisanim mestima (b) adsorpciji sa ili bez formiranja kompleksa sa površinskim hidroksilnim grupama ivičnih mesta i (c) površinskom taloženju.

Površinska kompleksacija predstavlja specifičnu adsorpciju i dešava se na ivičnim mestima glinenih minerala (smektita). Uključuje formiranje veza metalnih katjona sa površinskim OH grupama i kiseoničnim atomima, koji su posrednici u jačini između jonske i kovalente veze [49]. U međuslojnom prostoru smektita mogu se formirati dva tipa hidratacionih kompleksa: unutar-sferni kompleksi kod kojih je katjon direktno vezan za površinu gline s jedne strane, a sa druge molekulima vode i spoljno-sferni kompleksi kod kojih su međuslojni katjoni potpuno okruženi molekulima vode i intereaguju sa površinom glinenih minerala preko vodenih liganda (slika 7.).



Slika 7. Položaj spoljno-sfernih i unutar-sfernih kompleksa na sloju aluminosilikata [49].

Mesta glinenih minerala na kojima će doći do adsorpcije može se reći da variraju u zavisnosti od vrste teškog metala.

Koristeći model za adsorpciju-desorpciju Cu^{2+} i Cd^{2+} jona na montmorionitu, Undabetia (*Undabeytia*) i saradnici su zaključili da se Cu^{2+} i Cd^{2+} joni adsorbuju i na ivičnim i međuslojnim mestima [83,84]. Mesto vezivanja svakog teškog metala zavisi jonske jačine, pH vrednosti vodenog rastvora i prisutnih anjona u rastvoru. Tako, Cd^{2+} joni se najčešće adsorbuju kao nekompleksirani katjoni na planarnim (međuslojnim) mestima u širokom opsegu koncentracija, nezavisno od prisustva Cl^- jona [83]. S druge strane adsorpcija Cu^{2+} jona dešava se i na ivičnim i bazalnim mestima i zavisna je od pH vrednosti rastvora kao i prisustva Cl^- jona zbog mogućnosti formiranja CuCl^+ [84].

Takođe, hidroksidni oblici metalnih jona mogu se formirati kao talog na površini glinenih minerala, naročito kada je pH rastvora blizak neutralnom ili baznom. Uticaj pH vrednosti rastvora na stepen adsorpcije definisan je preko njegovog uticaja na prirodu katjona teških metala; visoke vrednosti pH rastvora favorizuju adsorpciju stvaranjem hidroksi katjona, ali i povećavaju specifičnost glinenih minerala za jone teških metala u

poređenju sa zemnoalkalnim jonima, zbog veće tendencije jona teških metala ka hidrolizi [49].

1.5. Pregled literature za modifikaciju glina

Poslednjih decenija postoji veliki broj metoda koje se koriste za poboljšanje adsorpcionih svojstava glina. Adsorpcija, jonska izmena sa neorganskim i organskim katjonima, vezivanje neorganskih i organskih grupa, kiselinska aktivacija, pilarenje različitim poli(hidroksometal) katjonima, interkalacija, dehidroksilacija i kalcinacija samo su neke od metoda koje se mogu koristiti za modifikaciju prirodnih glina. Primenom navedenih metoda mogu se modifikovati *strukturna svojstva* glina kao što su hemijski sastav glina, rastojanje među slojevima i sastav jona u međuslojnom prostoru glina, zatim *teksturalna svojstva* glina kao što su specifična površina, poroznost i raspodela pora i/ili *kiselinska svojstva* što se odnosi na promene broja Luisovih i Brenštedovih kiselih mesta [85].

Od prethodno pomenutih metoda, aktivacija kiselinama, interkalacija i pilarenje ubrajaju se u najčešće primenjivane metode modifikacije glina. Nešto više o navedenim metodama, odnosno njihovim prednostima i nedostacima biće ukratko istaknuto u nastavku teksta.

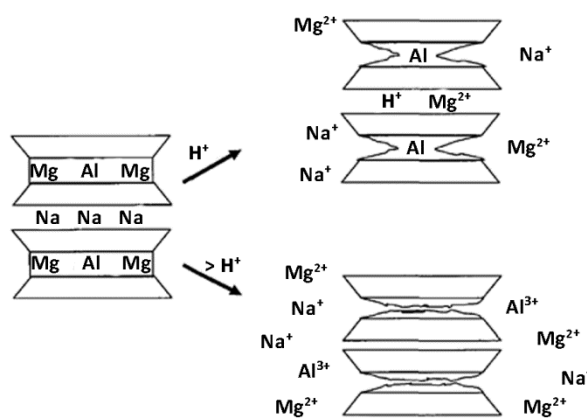
1.5.1. Aktivacija kiselinama

Aktivacija glina neorganskim kiselinama visoke koncentracije često kombinovana sa zagrevanjem materijala je metoda hemijske modifikacije glina. Kiseline koje se najčešće koriste za modifikaciju glina su hlorovodonična (HCl) i sulfatna (H₂SO₄) kiselina.

Princip metode zasniva se na zameni izmenjivih katjona gline sa H⁺, Al³⁺ i drugim jonima koji mogu da se oslobode iz oktaedarskih i tetraedarskih slojeva pri čemu SiO₄ grupe tetraedarskih slojeva uglavnom ostaju netaknute (slika 8.). Proces aktivacije glina kiselinama može se podeliti na tri faze. U prvoj fazi, dolazi do procesa jonske izmene katjona međuslojnog prostora gline sa H⁺ jonima kiseline, uz očuvanje kristalne strukture gline. U sledećoj fazi, usled dužeg vremena kontakta i veće

koncentracije H^+ jona dolazi do narušavanja strukture oktaedarskih slojeva glina usled izmene oktaedarskih katjona sa H^+ jonima kiseline. U poslednjoj fazi dolazi do potpunog narušavanja kristalne strukture glina kao posledice delovanja kiseline i na tetraedarske slojeve; rezultat je formiranje amorfne faze [49].

Kiselinskom aktivacijom glina postiže se povećanje specifične površine, poroznosti i kiselosti glinenih minerala kao i delimično uklanjanje neorganskih nečistoća i rastvaranje spoljašnjih slojeva glinenih minerala. Step en promene aktivne površine i poroznosti strukture glina izazvan delovanjem kiselina zavisi od vrste glinenih minerala, tj. hemijskog sastava glina, vrste međuslojnih katjona, primenjene kiseline i njene koncentracije, temperature i vremena delovanja [86].



Slika 8. Šematski prikaz procesa kiselinske aktivacije glina [85].

Metoda kiselinske aktivacije glina koristi se za modifikaciju različitih vrsta glina sa ciljem poboljšanja njihovih fizičko-hemijskih svojstava kako bi se na taj način proširila oblast njihove primene u industriji. Kiselinski aktivirane gline u industriji najčešće nalaze primenu kao adsorbensi, izbeljivači i katalizatori [87]. Sa stanovišta industrijske primene glina, pojam „kiselinski aktivirane gline” odnosi se uglavnom na kiselinski aktivirane bentonite zbog njihove velike primene u različitim granama industrije. Na primer, tretiranjem Ca^{2+} -bentonita neorganskim kiselinama dolazi do povećanja njegove specifične površine i poroznosti usled narušavanja strukture smektita (osnovnih izgrađivača bentonita) izazvane izmenom Ca^{2+} iz oktaedarskih slojeva sa H^+ , vezivanja OH^- jona i formiranja amorfne silikatne faze [49].

Poslednjih decenija publikovan je značajan broj radova u kojima su prikazani rezultati istraživanja uticaja kiselinske aktivacije na mikrostrukturu i morfologiju glina koje dovode do promena specifične površine i poroznosti ispitivanih glina [88–97].

Ispitujući uticaj kiselinske modifikacije bentonita sa 2M HCl, Kristidis (*Christidis*) i saradnici su utvrdili da se specifična površina gline povećava pet puta; povećanje je pripisano strukturnim promenama smektita koje se javljaju kao rezultat delovanja kiseline [89].

Slična zapažanja izeneta su i u radu Tora (*Toor*) i saradnika koji su ispitivali promenu fizičko-hemijskih svojstava Na^+ -bentonita nastalih termičkog aktivacijom, kiselinskom aktivacijom sa HCl kao i njihovom kombinacijom. Rezultati dobijeni ovim istraživanjima su pokazali da se najveće povećanje specifične površine i poroznosti dobija kiselinskom aktivacijom bentonita kombinovanom sa zagrevanjem materijala što je pripisano strukturnim promenama slojevitih minerala koje su nastale usled rastvaranja oktaedarskih Al^{3+} , Fe^{2+} i Mg^{2+} jona kao i gušćem pakovanju čestica [95].

Nojan (*Noyan*) i saradnici su ispitivali uticaj sumporne kiseline (H_2SO_4) na strukturna svojstva bentonita. Eksperimentalni podaci ovog istraživanja su potvrdili smanjenje kristaličnosti glinenih minerala ali i porast specifične površine, poroznosti i površinske kiselosti bentonita nakon kiselinske aktivacije [92]. Navedene promene su kao i u prethodno navedenim studijama [89,95] takođe pripisane narušavanju slojevite strukture gline usled rastvaranja izmenjivih (kao što su Na^+ i Ca^{2+}) i strukturnih, odnosno oktaedarskih (Al^{3+} , Fe^{2+} i Mg^{2+}) katjona.

Valencuela-Diaz (*Valenzuela-Diaz*) i Soza-Santoz (*Souza-Santos*) su pokazali da je nakon tretiranja smektitnih glina sa HCl postignuto povećanje specifične površine sa početne vrednosti u opsegu $16\text{--}97\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ na vrednosti u opsegu $200\text{--}400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ [97].

Takođe, istraživanja su pokazala da se kiselinskom aktivacijom glina menja i kiselost njihove površine. Kiselost površine početnih, netretiranih uzoraka gline, kao što je već bilo reči u *Odeljku 1.4.5.* rezultat je prisustva nekompenzovanog permanentnog i ivičnog naelektrisanja.

Jozefaciuk i saradnici kao i Redi (*Reddy*) i saradnici su primetili da se kiselinski aktivirane gline u odnosu na početne uzorke razlikuju po broju površinskih funkcionalnih grupa kiselog karaktera [90,93]. Jozefaciuk je ispitujući uticaj HCl na površinske osobine bentonita, biotita, ilita, kaolina, vermikulita i zeolita utvrdio da se na račun razlaganja strukture glinenih minerala i/ili rastvaranja oktaedarskih slojeva broj jako kiselih površinskih funkcionalnih grupa povećava, a slabo kiselih funkcionalnih

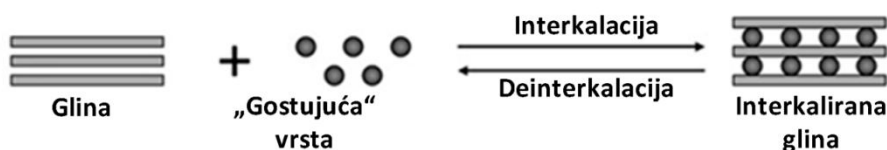
grupa smanjuje [90]. Takođe, Redi i saradnici su pokazali da se kiselinom aktivacijom smektita sa HCl postiže povećanje broja Brenštedovih i Luisovih kiselih funkcionalnih grupa [93]. Povećanje broja Brenštedovih kiselih mesta montmorionita tretiranog sa H₂SO₄ prikazano je u radu Tiagija (*Tyagi*) i saradnika [96].

Kiselinskom aktivacijom glina se usled strukturnih promena i promena kiselosti njihove površine postiže poboljšanje adsorpcionih svojstava glina, te na taj način omogućava njihova primena u prečišćavanju zagađenih voda od teških metala. Danas je publikovan veliki broj radova o kiselinskoj aktivaciji glina upotrebom različitih kiselina (Batačaria (*Bhattacharyya*) i Gupta (*Gupta*): 0,25M H₂SO₄ [52,55]; Čari (*Chaari*) i saradnici: 2,5M HCl i H₂SO₄ [53]; Elusaif (*Eloussaief*) i Benzina (*Benzina*): 6M H₂SO₄ [54]; Obagaranadin (*Oubagaranadin*) i saradnici: 45% H₂SO₄ [57]) u kojima je pokazano da je povećanje vrednosti adsorpcionih kapaciteta kiselinski aktiviranih glina u odnosu na vrednosti adsorpcionih kapaciteta nemodifikovanih glina rezultat: povećanja specifične površine, zapremine i veličine pora, broja mesta dostupnih za vezivanje katjona, unutrašnje poroznosti, ukupne zapremine i veličine pora usled delovanja kiselinom [52–55,57].

Kiselinskom aktivacijom glina se postiže i suprotan efekat u pogledu uklanjanja jona teških metala. Na primer, Eren (*Eren*) i saradnici su primetili da kiselinski aktivirani bentonit pokazuje niže vrednosti adsorpcionih kapaciteta za Cu²⁺ jone što je pripisano delimičnoj destrukciji slojevite strukture gline i specifičnoj adsorpciji H⁺ jona kiseline na njenoj površini [98].

1.5.2. Interkalacija i pilarenje

Interkalacija je metoda hemijske modifikacije glina koja se zasniva na umetanju mobilnih „gostujućih” vrsta (neutralnih molekula, anhidrovanih ili solvatisanih jona) u dostupna, kristalografski definisana upražnjena mesta u međuslojnom prostoru glina sa očuvanjem slojevite strukture (slika 9.) [85].



Slika 9. Šematski prikaz procesa interkalacije glina [99].

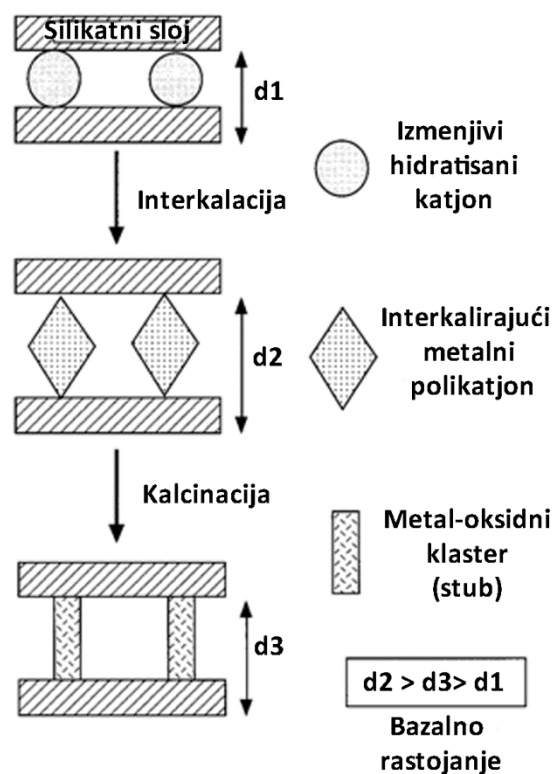
U interkaliranim glinama prisutne su jake kovalentne veze između slojeva i slabe interakcije između rešetke gline i *gostujućih* vrsta ili kointerkaliranog rastvarača.

Pilarenje se definiše kao hemijska metoda modifikacije glina koja se zasniva na zameni izmenjivih katjona međuslojnog prostora glina sa velikim polimernim ili oligomernim hidroksimetalnim katjonima, formiranim hidrolizom metalnih oksida ili soli (slika 10.). Kalcinacijom, odnosno zagrevanjem, metalni hidroksi-katjoni podležu reakcijama dehidracije i dehidroksilacije formirajući pri tome stabilne metal-oksidne klastere. Formirani metal-oksidni klasteri ponašaju se kao stubovi (*eng. pillars*) koji imaju ulogu da drže silikatne slojeve sprečavajući time urušavanje međuslojnog prostora [100].

Pilarenjem se slojeviti silikati transformišu u termički stabilne mikro i/ili mezoporozne materijale uz zadržavanje slojevite strukture. Pilarene gline se od interkaliranih glina razlikuju po unutarkristalnoj poroznosti.

Različiti neorganski oksidi kao što su Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 i mešoviti oksidi kao što su $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ koriste se za dobijanje pilarenih glina [85]. Takođe, za dobijanje pilarenih glina koriste se i različiti organski i neorganski reagensi za pilarenje kao što su alkilamonijum joni, polinuklearni kompleksni joni sa neorganskim ligandima (hidrokso- i hloro- ligandi) ili veliki metal-kompleksni joni sa organskim ligandima [101].

Faktori koji utiču na proces pilarenja su priroda gline koja se podvrgava pilarenju, priroda metalnog katjona i eksperimentalni uslovi tj. temperatura sinteze i



Slika 10. Šematski prikaz procesa pilarenja glina [100].

uslovi pri kojima se vrši hidroliza, ispiranje, sušenje i kalcinacija. Za dobijanje pilarene gline sa dobrim osobinama treba imati na umu da:

- glina treba da ima umeren CEC, a katjon za pilarenje veliko pozitivno naelektrisanje;
- upotrebljena glina treba da bubri u polarnim rastvaračima, a katjon za pilarenje da se rastvara;
- međulamelarni katjoni treba da su lako izmenjivi, a glineni slojevi odgovarajuće veličine kako bi bili dovoljno stabilni posle interkalacije [100].

Takođe, treba se obratiti pažnja i na međuslojno rastojanje i rastojanje između pilara kao i na hemijsku prirodu i stabilnost pilara.

Zbog potencijalne primene kao katalizatora, selektivnih adsorbenasa, nosača, poroznih matrica za inkapsuliranje specifičnih funkcionalnih molekula, sinteze neorganskih poroznih glinenih materijala sa kontrolisanom strukturom pora, pilarene gline su uključena u brojna istraživanja širom sveta. Metodom pilarenja modifikuje se veliki broj različitih glinenih minerala kao što su montmorionit, saponit, biedilit, vermikulit, hektorit, laponit i drugi. Među navedenim, najveći je broj publikovanih radova o pilarenju bentonita (smektita, montmorionita) sa ciljem poboljšanja njegovih adsorpcionih i katalitičkih svojstava. Kratak pregled literature o modifikaciji glina interkalacijom i pilarenjem i uticaju na fizičko-hemijska svojstva prikazan je u nastavku teksta [59,102–120].

Čavez-Garsija (*Chávez-García*) i saradnici su pokazali da se interkalacijom Al-hidroksi oligomera u međuslojni prostor montmorionita postiže povećanje međuslojnog rastojanja, specifične površine i zapremina pora, te na taj način poboljšavaju adsorpciona svojstva ovog glinenog minerala [102].

Takođe, Auelet-Plamondona (*Ouellet-Plamondon*) i saradnici su ispitujući adsorpciju Pb^{2+} jona na Al-pilarenom i QAC^4 -interkaliranom bentonitu pokazali da modifikovani bentoniti poseduju bolja adsorpciona svojstva u odnosu na početni uzorak zahvaljujući povećanju međuslojnog rastojanja i poroznosti materijala. Autori su takođe, pokazali da su adsorpcioni kapaciteti za Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} jone

⁴QAC- eng. *Quaternary Ammonium Cation* – kvarterni amonijum katjon

dobijeni za QAC-interkalirani bentonit veći u poređenju sa adsorpcionim kapacitetima koji se dobijaju za Al-pilarenu glinu [103].

Povećanje adsorpcionog kapaciteta gline nakon modifikacije uzorka metodom interkalacije prikazano je i u radovima Gupte i Batačarie. Rezultati istraživanja prikazani u ovim radovima su pokazali da zbog većeg CEC-a i specifične površine, ZrO^5 - i TBA^6 -montmorionit i ZrO - i TBA -kaolinit poseduju veće afinitete za uklanjanje Cu^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora u poređenju sa početnim glinenim mineralima. Takođe, autori su pokazali i da je adsorpcija Cu^{2+} i Cd^{2+} jona zavisna od pH vrednosti rastvora [104,105].

Sinteza metal-pilarenih glina podrazumeva primenu razblaženog rastvora za pilarenje, pripremljenog od rastvora NaOH i soli metala sa odgovarajućim OH /metal odnosom. Variranjem odnosa OH /metal direktno se utiče na vrednost specifične površine i međuslojnog rastojanja metal-pilarene gline.

Iako se aktivacija kiselinama, interkalacija i pilarenje ubrajaju u najčešće primenjivane metode za modifikaciju glina, zbog velikih troškova i upotrebe različitih hemijskih reagenasa kao i dužine vremena potrebnog za sprovođenje metode modifikacije, neprekidno se radi na pronalaženju načina i sredstava za smanjenje troškova i vremena potrebnog za sprovođenje date metode modifikacije. U poslednjih par godina publikovan je značajan broj radova o modifikaciji glina mehaničkim mlevenjem koje predstavlja ekološki bezbednu i ekonomičnu metodu modifikacije glina.

1.5.3. Mehaničko mlevenje

Mehaničko mlevenje predstavlja metodu kojom se povećava reaktivnost različitih materijala te na taj način proširuje spektar njihove primene. Princip metode zasniva se na izazivanju serije sudara čestica materijala sa kuglicama za mlevenje unutar hermetički zatvorene posude, fiksirane unutar mlina koji ima mogućnost podešavanja različitih brzina pokretanja. Tokom mlevenja čestice materijala su haotično

⁵ ZrO - polioekso cirkonijumski derivat

⁶ TBA -tetrabutil amonijumski derivat

orijentisane jedne u odnosu na druge i podležu nizu deformacija koje dovode do smanjenja veličine čestice i mešanja materijala uz mogućnost nastajanja novih faza. Struktura krajnjeg proizvoda mlevenja određena je vrstom mlina i parametrima mlevenja. U zavisnosti od toga da li se mlevenje odvija u prisustvu nekog tečnog reagensa, može se govoriti o mokrom i suvom mlevenju materijala. Detaljniji opis metode mehaničkog mlevenja biće prikazan u eksperimentalnom delu teze, u odeljku „Metoda modifikacije i sinteze materijala”.

Poslednjih decenija mehaničko mlevenje koristi se za pripremu praškastih uzoraka različitih glina sa ciljem sinteze novih materijala. Kristobal (*Cristóbal*) i saradnici su pokazali da se metoda mehaničkog mlevenja kaolina može iskoristiti za dobijanje metakaolinita, osnovnog materijala za dalju sintezu zeolita [121].

Velika pažnja je posvećena sintezi polimernih biokompozita različitih osobina u kojima se gline široko upotrebljavaju zbog posedovanja slojevitih struktura, koja mlevenjem može biti oljuštena i svedena na izolovane jednostruke ili dvostruke pločice debljine 1 nm, koje se kao takve upotrebljavaju za ubacivanje u polimernu osnovu (matriks) da bi se postiglo značajno poboljšanje njihovih osobina [122]. Paskvalina (*Pasqualina*) i saradnici su pokazali da se mehaničkim mlevenjem pektina i montmorionita usled eksfolijacije čestica gline i disperzije unutar matriksa pektina dobija biorazgradivi nanokompozitni polimer [123].

Rezultati prikazani u radu Lua (*Lu*) i saradnika ukazuju da se mešanjem montmorionita i keton/epoksi rastvora u kugličnom mlinu može sintetisati polimerni nanokompozit koji se odlikuje dobrim disperzionim i mehaničkim osobinama [124].

Takođe, Ku (*Koo*) i saradnici su pokazali da se mešanjem suspenzije polivinil pirolidon/montmorionit/voda u kugličnom mlinu može sintetisati nanokompozitni materijal sa dobrom optičkom propustljivošću [125].

Pregledom literature takođe je utvrđeno da se metoda mehaničkog mlevenja osim za sintezu različitih materijala sa prirodnim glinama, može iskoristiti i za povećanje specifične površine, CEC-a i broja mesta dostupnih za adsorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora što se pripisuje strukturnim promenama izazvanim mlevenjem kao što su fragmentacija, distorzija, delaminacija, narušavanje kristalne strukture i smanjenje veličine čestica. Literaturni podaci ukazuju da stepen promena u

mikrostrukturni, morfologiji i adsorpcionim svojstvima glina izazvan mlevenjem nije jednoznačan već prvenstveno zavisi od sastava ispitivane gline.

Delisantia (*Dellisantia*) i Valdre (*Valdre*) su ispitali uticaj visokoenergetskog kugličnog mlevenja u trajanju od 1h i 20h na mikrostrukturne i morfološke karakteristike Ca^{2+} -montmorionita i pokazali da dolazi do narušavanja kristalne strukture, smanjenja veličine čestica i promene njihovog oblika, dehidracije, te smanjenja stepena bubrenja i povećanja specifične površine. Takođe, primećeno je da duže vreme mlevenja (20h) dovodi do aglomeracije čestica gline [126].

Čičel i Kranc (*Kranz*) su ispitali mehanizam narušavanja strukture montmorionita izazvane mehaničkim mlevenjem i ustanovili da dolazi do delaminacije i smanjenja veličine čestica, urušavanja slojeva usled promena u tetraedarskim i oktaedarskim pločama i transfera protona iz jedne u drugu ravan. Analiza eksperimentalnih rezultata ukazala je da se delaminacija čestica dešava na početku mlevenja dok u kasnijoj fazi mlevenja dolazi do smanjenja veličine čestica i urušavanja slojevite strukture gline. Autori su takođe izneli pretpostavku da se konačni proizvod nakon mlevenja sastoji uglavnom od ostataka tetraedarskih ploča, deformisanih tetraedara i oktaedara ili pojedinačnih atoma međusobno povezanih van der Waalsovima ili novoformiranim hemijskim vezama [127]. Slična zapažanja u pogledu mikrostrukturnih promena bentonita izazvanih mlevenjem izneli su i Mingelgrin (*Mingelgrin*) i saradnici [128].

Vdović i saradnici su ispitali uticaj visokoenergetskog mlevenja na vrednosti CEC-a montmorionita, kaolinita i liskuna. Rezultati istraživanja su pokazali da je mlevenje u trajanju od 16 min uzrokovalo povećanje vrednosti CEC-a montmorionita sa početne vrednosti od 142 cmol kg^{-1} na 175 cmol kg^{-1} . Povećanje CEC-a sa mlevenjem pripisano je smanjenju veličine čestica i povećanju specifične površine glina. Međutim, produžavanjem vremena mlevenja na 256 min, primećen je suprotan trend promene vrednosti CEC-a montmorionita. Smanjenje CEC-a na 10 cmol kg^{-1} pripisano je smanjenju specifične površine gline usled amorfizacije i aglomeracije sitnijih čestica. Slične promene u mikrostrukтури i vrednostima CEC-a izazvane mlevenjem, autori su primetili i za kaolinit i liskun [129].

Đukić i saradnici su pokazali da se mehaničkim mlevenjem prirodne gline sa montmorionitom kao dominantnim glinenim mineralom vrednost CEC-a povećala za oko 17%. Povećanje vrednosti CEC-a nakon 5h mlevenja pripisano je povećanju međuslojnog rastojanja, smanjenju veličine čestica, a samim time i povećanju specifične površine. Takođe, autori su pokazali i da je efikasnost uklanjanja Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cr^{3+} jona primenom mehanički modifikovane gline veća u poređenju sa nemodifikovanom glinom [130].

Hongo (*Hongo*) i saradnici i Suraj (*Suraj*) i saradnici su takođe pokazali da se mehanohemijskom modifikacijom ispitivanih glina poboljšava efikasnost uklanjanja Pb^{2+} jona [56,58]. Hongo i saradnici su poboljšanje adsorpcionih svojstava vermikulita nakon mehaničkog mlevenja pripisali povećanju broja površinskih hidroksilnih grupa dostupnih za adsorpciju Pb^{2+} jona, stvaranju amorfnе silikatne faze i primetnoj distorziji slojevite strukture gline [56]. Rezultati istraživanja Suraja i saradnika pokazali su da kraća vremena mlevenja dovode do poboljšanja CEC-a gline za Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} jona usled strukturnih promena koje dovode do povećanja specifične površine i zapremine pora. Međutim, produžavanjem vremena mlevenja usled težnje sitnijih čestica ka stvaranju aglomerata specifična površina se smanjuje, a vrednost CEC-a kaolinita pokazuje suprotan trend promene u odnosu na uzorak sa kraćim vremenom mlevenja [58].

Nenadović i saradnici su pokazali da se mehanohemijskom modifikacijom poboljšavaju adsorpciona svojstva dijatomejske zemlje. Mehaničkim mlevenjem u trajanju od 5h pri $\text{BPR}^7=4:1$ postignuto je povećanje imobilizacione efikasnosti Pb^{2+} jona sa početne vrednosti od 22% na 81%, što je pripisano amorfizaciji uzorka [131].

Bitno je naglasiti da se metoda mehaničkog mlevenja može iskoristiti i za prečišćavanje zemljišta (bentonita, kaolinita i pešćanog zemljišta) zagađenih teškim metalima. Montinaro (*Montinaro*) i saradnici su pokazali da je povećanje imobilizacione efikasnosti Pb^{2+} jona nakon mlevenja zemljišta rezultat prodiranja jona u novoformirane agregate i kristalite zemljišta kao i formiranja nove specifične površine usled smanjenja veličine čestica na kojoj se teški metali mogu ireverzibilno adsorbovati [22].

⁷BPR – eng. Ball to Powder Ratio – odnos mase kuglica za mlevenje prema masi uzorka

Iz svega prethodno navedenog proizilazi da metoda mehaničkog mlevenja predstavlja metodu kojom se uspešno mogu poboljšati adsorpciona svojstva prirodnih glina u cilju prečišćavanja zagađenih voda od teških metala. U poređenju sa drugim metodama, metoda mehaničkog mlevenja predstavlja ekološki bezbednu i ekonomičnu metodu modifikacije prirodnih glina.

2. CILJ RADA

Razvoj jeftinih i efikasnih metoda i materijala za prečišćavanje voda zagađenih sa teškim metalima predmet je istraživanja velikog broja istraživačkih grupa širom sveta. Danas se adsorpciji, kao metodi prečišćavanja poklanja sve veća pažnja zbog jednostavnosti, efikasnosti, ekonomičnosti i mogućnosti primene velikog broja prirodnih i sintetičkih adsorbenasa [13,14]. Među različitim vrstama prirodnih adsorbenasa koji nalaze veliku primenu u prečišćavanju vodenih sistema zagađenih sa teškim metalima, gline privlače posebnu pažnju zbog velike specifične površine, hemijske i mehaničke stabilnosti, velikog CEC-a, slojevite strukture, velike zastupljenosti, lokalne dostupnosti i niske cene. Različite metode modifikacije kao što su aktivacija kiselinama, interkalacija, pilarenje i mehaničko mlevenje se mogu koristiti za poboljšanje adsorpcionih svojstava glina.

Kao što je već rečeno u uvodnom delu disertacije, strukturne promene indukovane mlevenjem, kao što su fragmentacija, distorzija, smanjenje veličine čestica, razdvajanje slojeva gline, abrazija i amorfizacija praćene su povećanjem specifične površine i dovode do povećanja CEC-a glina [129,132–134]. Međutim, pregledom literature ne može se steći utisak u kojoj meri modifikacija gline mlevenjem utiče na njena adsorpciona svojstva za istovremeno uklanjanje četiri teška metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+}) iz vodenih rastvora. Takođe, pregledom literature nisu uočeni podaci o mogućnosti korišćenja metode mehaničkog mlevenja za sintezu kompozita glina, kao ni podaci o postojanosti (stabilnosti) na ovaj način modifikovanih glina i sintetisanih kompozita.

Prema tome, ciljevi istraživanja obuhvaćenih ovom disertacijom su bili da se:

- odredi elementni sastav i uradi mikrostrukturna karakterizacija prirodne gline iz rudnika „*Bogovina*” (Bor, Istočna Srbija);
- odrede optimalni parametri za istovremenu adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora (vreme kontakta, pH rastvora i ukupna koncentracija rastvora teških metala);
- ispita primenjivost metode mehaničkog mlevenja za poboljšanje adsorpcionih svojstava prirodne gline kroz ispitivanje uticaja različitih

vremena mlevenja (1h, 2h, 10h i 19h) na mikrostrukturu i adsorpciono ponašanje;

- ispita mogućnost mehanosinteze kompozita prirodne gline sa metalnim oksidom sa ciljem poboljšanja njenih adsorpcionih svojstava u svrhe uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz jako kiselih vodenih sistema;
- ispita uticaj masenog udela metalnog oksida, pH vrednosti vodenog rastvora i ukupne početne koncentracije rastvora jona teških metala na istovremenu adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora;
- ispita uticaj različitih vremena starenja (tri, šest i/ili dvanaest meseci) na mikrostrukturu i adsorpciona svojstva mehanički modifikovanih glina i mehanohemijski sintetisanog kompozita glina/metalni oksid.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U okviru eksperimentalnog dela disertacije prikazani su reagensi i materijali koji su bili potrebni za izvođenje istraživanja obuhvaćenih ovom disertacijom. Opisan je i detaljan postupak pripreme adsorbenasa metodom mehaničkog mlevenja u mlinu sa kuglicama (mehanohemijska sinteza) kao i uslovi pri kojima je urađena mikrostrukturna i morfološka karakterizacija početnih (nemodifikovanih) i mehanohemijski pripremljenih adsorbenasa. Takođe, opisani su i uslovi pri kojima su urađeni eksperimenti adsorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na ispitivanim adsorbensima.

3.1. Reagensi i materijali

Svi reagensi korišćeni za potrebe istraživanja obuhvaćenih ovom disertacijom su bili analitičkog stepena čistoće (*pro analysis, p.a.*), a svi rastvori, standardi i uzorci su pripremani ili razblaživani sa dejonizovanom vodom (Milli – Q sistem za prečišćavanje vode, Millipore, Bedford, MA, USA). Rastvori jona teških metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+}) pripremljeni su rastvaranjem njihovih hloridnih i nitratnih soli u dejonizovanoj vodi (tabela 4.).

Tabela 4. Reagensi korišćeni za istraživanja obuhvaćena disertacijom.

Reagens	Proizvođač
ZnCl_2	Sigma - Aldrich
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Sigma - Aldrich
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma - Aldrich
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Sigma - Aldrich
NaCl	Lach Ner
CH_3COONa	Lach Ner
NaOH	Lach Ner
HNO_3	Lach Ner

Polazni materijali korišćeni za pripremu adsorbenasa ispitivanih u okviru ove disertacije su:

1. prirodna glina iz rudnika „Bogovina” (Bor, Istočna Srbija);
2. titan(IV)oksid (TiO_2), kristalni (Sigma - Aldrich);
3. titan(IV)oksid (TiO_2), amorfni (sintetisan u laboratoriji).

Radni uzorak prirodne gline odabran je *metodom četvrtanja*, a potom je podvrgnut procesu sušenja u trajanju od 24h na temperaturi od 110 °C. Tako pripremljena polazna, nemodifikovana glina je čuvana u eksikatoru do trenutka mehaničke modifikacije gline i mehanosinteze kompozita gline sa amorfnim i kristalnim TiO₂.

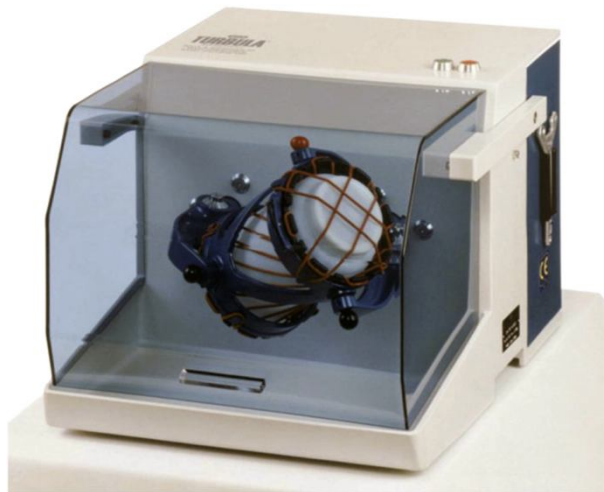
3.2. Metoda modifikacije i sinteze materijala

3.2.1. Mehaničko mlevenje sa kuglama

Mehaničko mlevenje sa kuglama predstavlja metodu pripreme različitih vrsta materijala, čija je osnovna namena promena veličine i oblika čestica kao i homogenizacija, odnosno mešanje složenih praškastih smeša različitih materijala. S obzirom da u toku mlevenja može doći i do fizičkih i hemijskih promena materijala, mlevenje se može opisati i kao metoda (mehano)sinteze materijala. Takođe, mlevenjem se može postići i povećanje reaktivnosti čvrstih materijala usled nastalih strukturnih promena. Delovanjem kuglica za mlevenje na praškasti materijal dolazi do nastajanja pukotina, pora, dislokacija, agregacije atoma na površini kristala, delimičnog ili potpunog narušavanja kristalne strukture, povećanja specifične površine i mešanja materijala [135].

Danas se za mehanohemijsku modifikaciju i sintezu različitih materijala koriste različiti tipovi mlinova kao što su vibracioni, planetarni, atricioni i horizontalni kuglični mlinovi koji se međusobno razlikuju po kapacitetu posude za mlevenje, brzini rada, mogućnosti kontrole parametara mlevenja i načina na koji kuglice za mlevenje i čestice praškastog materijala međusobno reaguju [136]. Bez obzira na tip mlina, proces mlevenja određen je složenim kretanjem kuglica za mlevenje i čestica praškastog materijala unutar posude za mlevenje fiksirane unutar nosača mlina. Veličina čestica proizvoda mlevenja određena je delovanjem sila trenja, smicanja, sabijanja i udara [137].

Od prethodno navedenih mlinova horizontalni kuglični mlin ubraja se u najčešće primenjivane laboratorijske mlinove (slika 11.). U horizontalnom mlinu sa kuglicama, kuglice za mlevenje (najčešće čelične) i praškasti materijal smešteni su u hermetički zatvorenu posudu za mlevenje koja rotira duž horizontalne ose. U ovom tipu mlina, mlevenje materijala ostvaruje se udarom



Slika 11. Uređaj za mehaničko mlevenje [138].

kuglica za mlevenje o čestice praha kao i „*istiranjem*“ u slučaju kada se prah nađe između zida posude mlina i kuglica za mlevenje. Uzimajući u obzir da se najveći broj čestica praha usitnjava udarom velikog broja kuglica za mlevenje, za povećanje sile udara primenjuje se kriterijum kritične brzine definisan preko jednakosti [136]:

$$N_c = \frac{42,3}{D^{1/2}} \quad (1.4)$$

gde je N_c – teorijska brzina definisana kao broj obrtaja u minuti (RPM⁸) pri kojoj je centrifugalna sila koja deluje na kuglice za mlevenje jednaka gravitacionoj sili, a D – unutrašnji prečnik posude za mlevenje izražen u metrima.

S obzirom da je u osnovi procesa mlevenja materijala (u mlinu sa kuglama) prenos kinetičke energije sa kuglica za mlevenje na prah materijala, potrebno je definisati kinetičku energiju kuglice (E_{kin}). Kinetička energija kuglice za mlevenje definiše se preko opšte jednakosti za kinetičku energiju tela koje se kreće [136]:

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m(gt)^2}{2} [Nm] \quad (1.5)$$

gde je m – masa tela odnosno u ovom slučaju masa kuglice, v – brzina kuglice tokom slobodnog pada, g – ubrzanje Zemljine teže ($9,81 \text{ m s}^{-2}$) i t – vreme slobodnog pada

⁸RPM – eng. Rotation Per Minute – broj obrtaja u minuti.

kuglice odnosno vreme za koje kuglica pređe put sa vrha do dna posude mlina u smeru radijusa.

Uzimajući u obzir da je vreme slobodnog pada kuglice za mlevenje ograničeno unutrašnjim prečnikom posude mlina, a opseg energija kvadratnim korenom vremena, kinetička energija koja se može dobiti u jednostavnom horizontalnom mlinu sa kuglicama veoma je ograničena. Mala energija mlevenja ove vrste laboratorijskog mlina može se unaprediti povećavanjem prečnika posude za mlevenje (reda veličine metra) i povećanjem broja kuglica za mlevenje koje bi se kretale brzinama malo manjim od kritične brzine. Dakle, energija koja se prenese sa kuglica za mlevenje na prah materijala, a samim time i struktura krajnjeg proizvoda mlevenja određena je tipom mlina i reakcione posude i parametrima mlevenja: brzinom i vremenom mlevenja, vrstom, veličinom i raspodelom kuglica za mlevenje, odnosom mase kuglica prema masi uzorka (BPR – eng. *Ball to Powder Ratio*), atmosferom i temperaturom mlevenja [136].

3.2.2. Priprema adsorbensa

3.2.2.1. Mehanički modifikovana glina

Priprema mlevenih uzoraka prirodne gline iz rudnika „Bogovina” izvršena je mlevenjem u mlinu sa kuglama (*Turbula type 2TC mixer*). Posuda za mlevenje sa praškastim uzorkom gline i čeličnim kuglicama za mlevenje fiksirana je unutar nosača mlina. Na osnovu literaturnih podataka za srodne materijale određeno je da odnos mase kuglica prema masi uzorka (BPR) bude 4:1 [131]. Mlevenje je izvršeno na sobnoj temperaturi u atmosferi vazduha u trajanju od 1h, 2h, 10h i 19h. Ovako pripremljeni uzorci su čuvani u eksikatoru dvanaest meseci radi ispitivanja uticaja vremena starenja na adsorpciona svojstva modifikovanih uzoraka gline.

3.2.2.2. Kompozit prirodna glina-titan(IV)oksid

Sinteza kompozita prirodne gline sa TiO_2 izvršena je u mlinu sa kuglama, mlevenjem u trajanju od 19h pri BPR=4:1. Mlevenje je izvršeno na sobnoj temperaturi

u atmosferi vazduha korišćenjem istog mlina koji je primenjivan za pripremu mlevenih uzoraka gline. Kao polazni materijali poslužili su uzorak prirodne, nemodifikovane gline i praškasti uzorci amorfne i kristalne TiO_2 . Vreme mlevenja od 19h određeno je kao optimalno vreme modifikacije na osnovu rezultata prikazanih u radu *Kumrić i saradnici* [139]. Sintetisani su kompoziti sa različitim procentnim udelom aditiva (TiO_2): 2 mas.%, 10 mas.% i 20 mas.%. Nakon sinteze, kompoziti prirodne gline sa amorfne i kristalne TiO_2 čuvani su u eksikatoru dvanaest meseci radi ispitivanja uticaja vremena starenja na njihova adsorpciona svojstva.

3.3. Metoda za određivanje hemijskog sastava

3.3.1. Induktivno spregnuta plazma sa atomskom emisijom spektrometrijom

Induktivno spregnuta plazma sa atomskom emisijom spektrometrijom (ISP-AES) je spektroanalitička metoda koja se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu velikog broja različitih uzoraka. Zahvaljujući širokom dinamičkom opsegu, niskoj granici detekcije, malom broju smetnji i mogućnosti izvođenja višeelementne analize, nalazi veliku primenu u analizi uzoraka iz životne sredine.

Određivanje nepoznate koncentracije analita (elementa) u datom uzorku, odnosno kvantitativna analiza, zasniva se na merenju intenziteta odabranih spektralnih linija. Jednačina koja definiše proporcionalnost intenziteta linije (I) i koncentracije analita (c), za određene eksperimentalne uslove može se prikazati izrazom:

$$I = ac^b \quad (1.6)$$

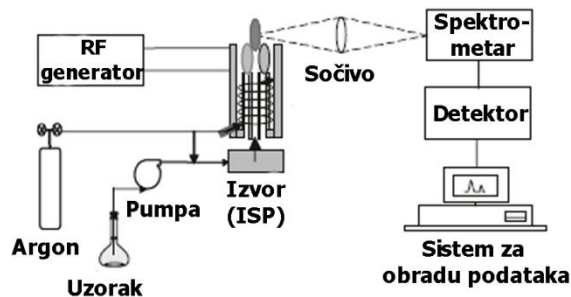
gde je a – konstanta koja uključuje parametre koji utiču na intenzitet linije, a b – parametar koji karakteriše veličinu samoapsorpcije za liniju pri određenim eksperimentalnim uslovima. S obzirom da se za mali interval koncentracija može reći da b ima skoro konstantnu vrednost, logaritmovanjem izraza (1.6) dobija se jednačina na osnovu koje se određuje nepoznata koncentracija analita:

$$\log I = \log a + b \log c \quad (1.7)$$

Šema uređaja sa osnovnim delovima, odnosno izvorom pobuđivanja, monohromatorom, sistemom za detekciju i obradu podataka prikazana je na slici 12.

Princip metode zasniva se na uvođenju aerosola uzorka (strujom argona) u središnju cev izvora pobuđivanja, odnosno ISP, gde dolazi do dehidracije, isparavanja i pobuđivanja atoma analita. Prilikom povratka u osnovno stanje dolazi do emisije karakterističnog zračenja, koje se potom šalje na monohromator koji

vrši selekciju zračenja, a zatim na detektor i sistem za obradu podataka. Na osnovu signala analita zabeleženog na računaru i prethodno snimljenog kalibracionog dijagrama određuje se nepoznata koncentracija analita u ispitivanom uzorku [141].



Slika 12. Šema uređaja za atomsku emisiju sa induktivno spregnutom plazmom[140].

Induktivno spregnuta plazma sa atomskom emisijom spektrometrijom je u okviru istraživanja obuhvaćenih ovom disertacijom, korišćena za određivanje elementnog sastava prirodne gline iz rudnika „Bogovina” (Bor, Istočna Srbija). Uzorak gline je pre unošenja u izvor pobuđivanja tretiran u mikrotalasnom digestoru. Digestija uzorka vršena je sa HCl i HF kiselinama visokog stepena čistoće (*p.a.*). Koncentracija elemenata prisutnih u ispitivanoj glini određena je merenjem na Perkin-Elmer spektrometru sa induktivno spregnutom plazmom (model ICP/6500).

3.4. Metode mikrostrukturne i morfološke karakterizacije

Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija praškastih uzoraka prirodne, nemodifikovane gline, zatim mehanički modifikovanih glina i mehanohemijski sintetisanih kompozita gline sa amornim i kristalnim titan(IV)oksidom izvršena je:

- rendgenostrukturnom analizom (RSA)

- merenjem raspodele veličine čestica metodom difrakcije laserske svetlosti (PSD⁹)
- potenciometrijskim određivanjem tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}¹⁰)
- skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM¹¹)

Teorijske osnove metoda i uslovi mikrostrukturne i morfološke karakterizacije ispitivanih adsorbenasa date su u nastavku teksta.

3.4.1. Rendgenostrukturalna analiza

Rendgenostrukturalna analiza je nedestruktivna metoda koja se koristi za strukturalnu karakterizaciju materijala u kristalnoj formi na osnovu difrakcije upadnog rendgenskog zračenja na kristalnoj rešetki. Prema Bragovom tumačenju, difrakcija je ekvivalentna refleksiji sa sistema paralelnih ravni kristalne rešetke. Šematski prikaz refleksije rendgenskog zračenja sa kristalne rešetke prikazan je na slici 13.

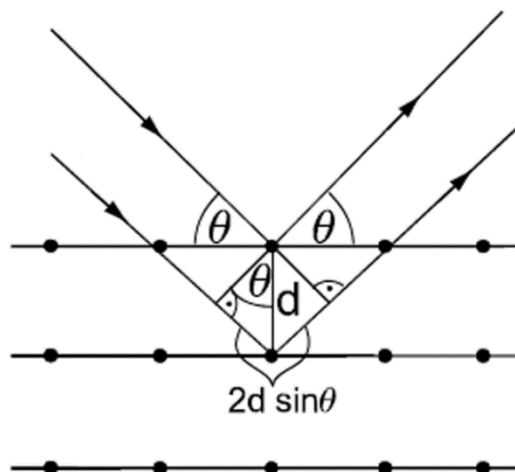
Do konstruktivne interferencije reflektovanih rendgenskih zraka dolazi ukoliko je njihova putna razlika jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina, što je definisano Bragovim (*Bragg*) zakonom:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1.8)$$

gde je: λ – talasna dužina upadnog rendgenskog zračenja, d_{hkl} – međuravansko rastojanje, θ – ugao difrakcije i n – ceo broj, red refleksije.

Dakle, Bragovim zakonom su definisane vrednosti talasne dužine upadnog

rendgenskog zračenja i ugla koje upadno zračenje treba da zaklapa sa kristalom da bi došlo do difrakcije rendgenskih zraka. Variranjem ove dve veličine ostvaruju se uslovi



Slika 13. Šematski prikaz difrakcije rendgenskih zraka na kristalu[142].

⁹PSD – eng. *Particle Size Distribution* – raspodela veličine čestica

¹⁰PZC – eng. *Point of Zero Charge* – tačka nultog naelektrisanja

¹¹SEM – eng. *Scanning Electron Microscopy* – skenirajuća elektronska mikroskopija

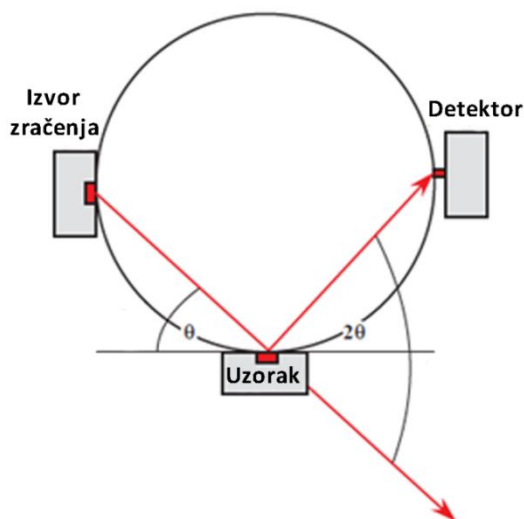
neophodni za difrakciju na kristalu. Poznavanjem vrednosti talasne dužine upadnog rendgenskog zračenja i ugla difrakcije, na osnovu jednačine (1.8) može se odrediti vrednost međuravanskog rastojanja (d_{hkl}).

Međuravansko rastojanje (d_{hkl}) za kubni sistem jedinične ćelije ($a = b = c$) definisano je jednačinom (1.9):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.9)$$

gde su a – parametar jedinične ćelije i h, k, l – Milerovi indeksi.

Šematski prikaz difraktometra sa Bragg-Brentanovom (*Bragg-Brentano*) geometrijom prikazan je na slici 14. Ovakva eksperimentalna postavka podrazumeva da se nosač uzorka i detektor nalaze na pokretnom nosaču, dok je izvor rendgenskog zračenja nepokretan. Usmeravanjem paralelnog snopa monohromatskog zračenja na nosač sa uzorkom, dolazi do refleksije sa sistema paralelnih ravni. Fotoni reflektovanih rendgenskih zraka izazivaju jonizaciju u radnoj sredini detektora (proporcionalnog brojača), pri čemu instrument beleži vrednosti intenziteta reflektovanog zračenja (I) u funkciji dvostrukog ugla (2θ) za koji se dobija konstruktivna interferencija. Grafički prikaz zavisnosti $I=f(2\theta)$ predstavlja jedinstveni difraktogram ispitivanog materijala, na osnovu koga se prema položaju i visini pikova može izvršiti njegova kvalitativna i kvantitativna analiza.



Slika 14. Geometrijska osnova Bragg – Brentano konfiguracije [143].

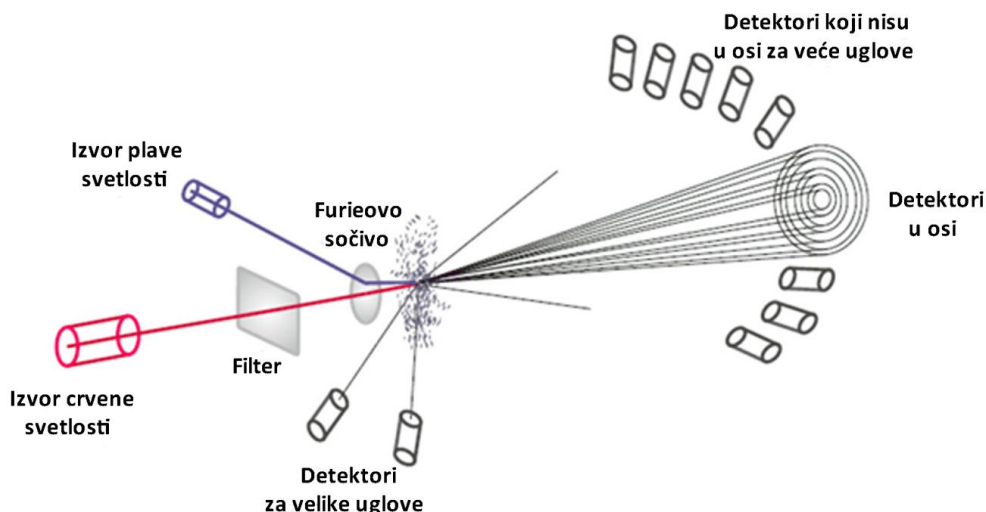
Identifikacija faza ispitivanih uzoraka izvršena je korišćenjem Siemens Kristallflex D-500 difraktometra sa *Bragg-Brentanovom* geometrijom sa $\text{Cu K}\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Difraktogrami nemodifikovane gline, mehanički modifikovanih glina i mehanohemijski sintetisanih kompozita glina/ TiO_2 snimani su u opsegu 2θ od

2–70° sa brzinom skeniranja od 0,02°/s. Difraktogrami mehanohemijski sintetisanih uzoraka gline i kompozita nakon starenja snimani su u opsegu 2θ od 2-50° sa brzinom skeniranja od 0,02°/s.

3.4.2. Laserska metoda za određivanje veličine čestica

Analiza raspodele veličine čestica metodom difrakcije laserske svetlosti (PSD) zasniva se na optičkim osobinama čestica. Opseg veličine čestica koji se metodom laserske difrakcije može odrediti zavisi od talasne dužine upotrebljenog laserskog zračenja; dugotalasno zračenje koristi se za određivanje velikih čestica, dok se za određivanje manjih čestica koristi kratkotalasno lasersko zračenje.

Šema uređaja koji se koristi za određivanje raspodele veličine čestica metodom difrakcije laserske svetlosti prikazan je na slici 15.



Slika 15. Šema aparature za lasersko određivanje veličine čestica [144].

Prolaskom suspenzije uzorka kroz fokusirani snop laserske svetlosti dolazi do njegovog rasejanja i skretanja pod uglom koji je određen veličinom čestica. Ugao skretanja i intenzitet rasejane svetlosti određeni su veličinom čestica disperzije ispitivanog materijala; manje čestice rasipaju lasersku svetlost manjeg intenziteta i pod širokim uglom, dok velike čestice rasipaju svetlost većeg intenziteta pod ostrim uglom. Moderni uređaji koji se danas koriste mogu detektovati laserski snop skrenut u opsegu uglova od 0,02° do 140°.

Određivanje raspodele veličine čestica metodom difrakcije laserske svetlosti zasniva se na primeni Fraunhoferove (*Fraunhofer*) aproksimacije i Miove (*Mie*) teorije. Fraunhoferova aproksimacija daje zadovoljavajuće rezultate samo za krupnije čestice; ne uzima u obzir zavisnost efikasnosti rasejanja laserske svetlosti od veličine čestica. Dobri rezultati raspodele veličine čestica kako za krupne tako i za veoma fine čestice ispitivanog materijala dobijaju se primenom Miove teorije, koja se zasniva na Maksvelovim jednačinama elektromagnetnog polja.

Miova teorija prvenstveno polazi od pretpostavke da su čestice materijala sferne, odnosno da se njihova veličina pretvara u zapreminu ekvivalentne sfere (jednačina (1.10)), da su suspenzije ispitivanog uzorka razblažene, tako da rasuta svetlost lasera malog intenziteta dospeva do detektora pre nego što se apsorbuje ili raseje na drugim česticama i da su poznata optička svojstva čestica i okolnog medijuma.

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2 \quad (1.10)$$

Metodom određivanja raspodele veličine čestica koja se zasniva na Miovoj teoriji, dobija se vrednost intenziteta primarno rasejane svetlosti sa površine čestica uzorka koja je određena razlikom indeksa prelamanja (n) čestica materijala i disperzionog medijuma. Takođe, dobija se i vrednost intenziteta sekundarno rasejane svetlosti koja nastaje usled prelamanja svetlosti prilikom prolaska čestice; sekundarno rasejanje je veoma značajno kada su prečnici čestica ispod 50 μm .

Prikazom zavisnosti zapremine čestica (prikazanoj u zapreminskim procentima) u funkciji njihovog prečnika, dobijaju se rezultati raspodele veličine čestica ispitivanog uzorka.

Rezultati kvantitativne raspodele veličine čestica uzoraka ispitivanih u okviru ove disertacije dobijeni su primenom *Malvern 2000SM Mastersizer* sistema koji detektuje čestice u opsegu od 0,02 - 2000 μm . Disperzije uzoraka (0,05 g uzorka u 10 cm^3 dejonizovane vode) ultrazvučno su tretirane u vodenom kupatilu 3 min pre merenja raspodele veličine čestica.

3.4.3. Potenciometrijsko određivanje tačke nultog naelektrisanja

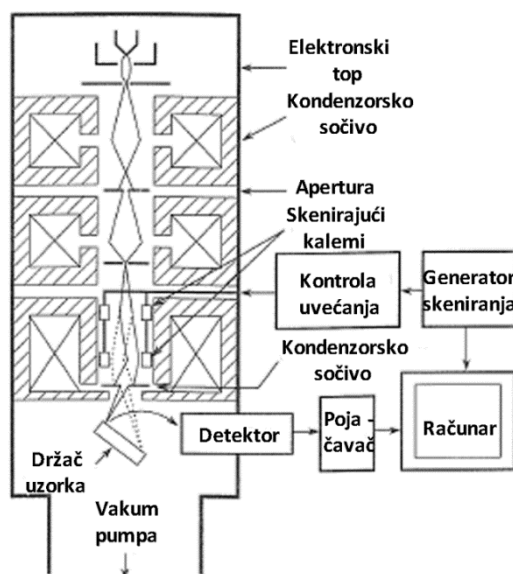
Potenciometrijska metoda određivanja tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) zasniva se na merenju elektromotorne sile (EMS) galvanskog sprega koga čine referenta i radna elektroda čiji je potencijal funkcija aktivnosti vodoničnih jona. Dakle, određivanje vrednosti pH_{PZC} zasniva se na merenju promene pH vrednosti osnovnog elektrolita usled delovanja jona ispitivanog uzorka.

Vrednosti pH_{PZC} uzoraka ispitivanih u okviru ove teze određene su metodom uravnoteženja naelektrisanja (*eng. Batch equilibrium method*) opisanom u radu Čerović i saradnici [145]. Metoda se zasniva na pretpostavci da H^+ joni i OH^- grupe određuju potencijal adsorbensa. Eksperimenti određivanja pH_{PZC} uzoraka izvedeni su na sobnoj temperaturi mešanjem 0,05 g uzorka i 20 cm^3 rastvora $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl sa početnim pH vrednostima ($\text{pH}_{\text{poč.}}$) u opsegu od 1 do 11. Podešavanje pH vrednosti rastvora izvršeno je dodavanjem manjih zapremina rastvora $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl ili NaOH. Suspenzije su nakon 24h mućkanja na mehaničkoj mućkalici (Promax 2020) profiltrirane kroz mikroporozni membranski filter ($0,45 \mu\text{m}$), a zatim su izmerene njihove konačne (ravnotežne) pH vrednosti, označene kao $\text{pH}_{\text{kon.}}$. Vrednosti pH_{PZC} uzoraka određene su iz platoa grafika zavisnosti $\text{pH}_{\text{kon.}} = f(\text{pH}_{\text{poč.}})$.

3.4.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija

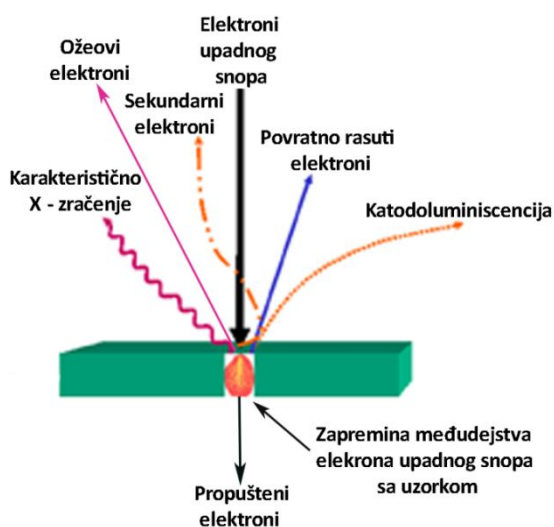
Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom se ispituje topografija površine i hemijski sastav različitih materijala na mikrometarskom ili nanometarskom nivou, bilo direktnim posmatranjem materijala ili proučavanjem digitalnih zapisa (mikrografija). Uvećana slika materijala dobija se skeniranjem njegove površine dobro fokusiranim snopom visokoenergetskih elektrona koji emituje elektronski top skenirajućeg elektronskog mikroskopa (slika 16.)

Interakcijom primarnih visokoenergetskih elektrona sa površinom ispitivanog čvrstog materijala generišu se različiti signali koji pružaju informacije o morfologiji, teksturi i hemijskom sastavu uzorka. Signali koji se mogu detektovati usled pomenute interakcije su: visokoenergetski povratno rasuti elektroni, niskoenergetski sekundarni elektroni, karakteristično rendgensko zračenje nastalo usled pobuđivanja unutrašnjih elektrona, katodoluminiscencija kao rezultat pobuđivanja valentnih elektrona u oblasti vidljivog dela spektra i Ožeovi (*Auger*) elektroni (slika 17.).



Slika 16. Šema uređaja za skenirajuću elektronsku mikroskopiju [146].

Sekundarni elektroni koji napuštaju ispitivani materijal sa dubine od nekoliko *nm* nose informacije o morfologiji i topografiji materijala, dok povratno rasuti elektroni daju informacije o dubini ispitivanog materijala jer potiču iz dubine od 1-2 μm . Karakteristično rendgensko zračenje koristi se za dobijanje informacija o zastupljenosti hemijskih elemenata i njihovoj raspodeli po površini ispitivanog materijala, na osnovu činjenice da su karakteristični za svaki element. Za površinsku analizu uzoraka mogu se koristiti i Ožeovi elektroni.



Slika 17. Različite vrste signala koji nastaju prilikom međudejstva elektrona upadnog snopa sa ispitivanim uzorkom [147].

Morfologija, homogenost i raspodela faza u praškastim uzorcima ispitivanim u okviru ove disertacije izvršena je korišćenjem VEGA TS 5130MM, Tescan SEM uređaja sa EDS detektorom. Praškasti uzorci su biadhezivnom trakom fiksirani na nosač, napareni po potrebi provodnim materijalom i uneti u evakuisanu komoru skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

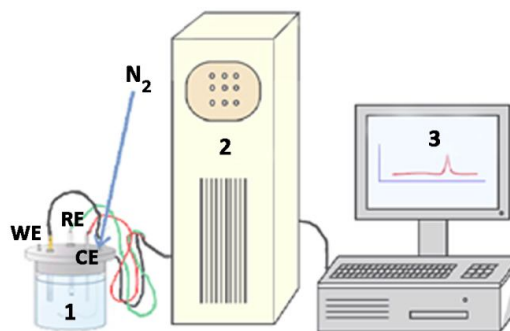
3.5. Metode određivanja koncentracije

3.5.1. Anodna stripping voltametrija

Anodna stripping voltametrija (ASV) našla je veliku primenu u analizi tragova metala koji sa živinom radnom elektrodom grade amalgame. Visoka osetljivost i selektivnost metode zasnivaju se na činjenici da se analit iz velike zapremine ispitivanog rastvora prekoncentruje u malu zapreminu radne elektrode pre određivanja njegove koncentracije.

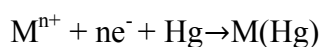
Aparatura koja se koristi za izvođenje stripping analize prikazana je na slici 18. Osnovu čini troelektrodna elektrohemijaska ćelija, sa živinom radnom elektrodom (elektroda viseće živine kapi ili elektroda od tankog živinog filma).

Princip anodne stripping voltametrije sastoji se u prekoncentrovanju metala katodnom depozicijom u maloj zapremini živine elektrode pri kontrolisanom vremenu i potencijalu. Metalni joni difuzijom ili konvekcijom stižu do živine elektrode, gde se redukuju i prekoncentruju kao amalgame:



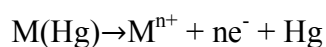
1. troelektrodna elektrohemijaska ćelija
2. potenciostat
3. računar za obradu podataka

Slika 18. Aparatura za anodnu stripping voltametriju: WE – radna, RE – referentna i CE – kontra (pomoćna) elektroda [148].



Konvektivni prenos se postiže mešanjem rastvora sa magnetnom mešalicom (kada se primenjuje elektroda viseće živine kapi) ili rotacijom elektrode (kada se primenjuje elektroda tankog živinog filma).

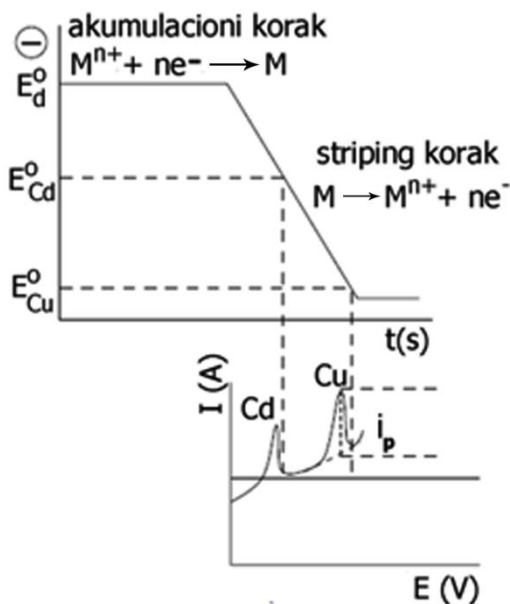
Nakon završetka prvog koraka čije je trajanje određeno prema vrednosti koncentracije jona metala u ispitivanom rastvoru, sistem se ostavi da se „odmori“ nekoliko sekundi kako bi se izvršila potpuna homogenizacija metala u amalgamu. Nakon toga sledi analitički korak rastvaranja, odnosno „skidanja“ (eng. *stripping*) metala sa živine elektrode linearnom promenom potencijala elektrode od negativnih ka pozitivnijim vrednostima, usled čega dolazi do oksidacije metala:



Nastala anodna struja beleži se u funkciji zadatog potencijala, te se na taj način konstruišu i-E kriva, odnosno voltamogram sa koga se očitavaju podaci i izračunavaju koncentracije metala.

Zavisnost potencijal – vreme koja se upotrebljava u anodnoj stripping voltametriji zajedno sa rezultujućim stripping voltamogramom prikazana je na slici 19.

Voltametrijski pikovi odražavaju vremensku zavisnost koncentracionog gradijenta metala u živinoj elektrodi tokom skeniranja potencijala. Maksimumi pikova potencijala služe za identifikaciju metala u uzorku. Pik struje zavisi od različitih parametara depozicionog i stripping koraka, kao i karakteristika metalnih jona i geometrije elektrode. Na primer, za živinu film elektrodu, pik struje definisan je preko jednakosti:



Slika 19. Zavisnost potencijal – vreme (gore) i rezultujući voltamogram (dole) [149].

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v^{1/2} A l c_{Hg}}{2,7 RT} \quad (1.11)$$

gde A i l su površina i debljina filma i v je brzina skeniranja (kontrolisanja) potencijala (tokom stripping koraka).

U slučaju elektrode viseće živine kapi (za veoma tanke živine filmove, difuzija u filmu može biti ignorisana i pik struje će biti direktno proporcionalan brzini skeniranja), pik stripping struje opisuje se sledećim izrazom:

$$i_p = 2.72 \times 10^{(5)} n^{(3/2)} A D^{(1/2)} v^{(1/2)} C_{Hg} \quad (1.12)$$

Anodna stripping voltimetrija se primenjuje kao relativna metoda, što znači da se određivanje analita vrši preko prethodno snimljene kalibracione prave ili pomoću metode standardnog dodatka.

Koncentracije teških metala u standardnim rastvorima i u filtratima nakon eksperimenta adsorpcije na uzorcima ispitivanim u okviru istraživanja obuhvaćenih ovom disertacijom određene su korišćenjem 797 VA *Computrace polarography sistema*, primenom Metrohomove procedure za voltametrijsko određivanje cinka, kadmijuma, olova i bakra u vodenim uzorcima (No. 231/2 e).

3.5.2. Jonska hromatografija

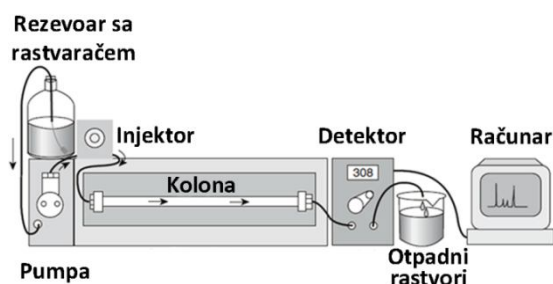
Hromatografija je metoda koja se prvenstveno koristi za razdvajanje, ali i za kvalitativnu i kvantitativnu analizu sličnih ili potpuno različitih hemijskih vrsta prisutnih u ispitivanom uzorku. Razdvajanje hemijskih vrsta ispitivanog uzorka zasniva se na njihovim različitim afinitetima prema mobilnoj i stacionarnoj fazi, koje se međusobno ne mešaju. Mobilna ili pokretna faza može biti gas, tečnost ili superkritični fluid, dok stacionarna ili nepokretna faza može biti adsorpcioni sloj na površini čvrste faze, jonoizmenjivač i nepokretna tečnost na nekom čvrstom nosaču.

Opšta podela hromatografije jeste prema fizičkom stanju faza i podrazumeva podelu na tečnu, gasnu i hromatografiju superkritičnim fluidom. Koja od prethodno navedenih hromatografskih metoda će se primenjivati za razdvajanje i kvalitativnu i kvantitativnu analizu, zavisi od oblika u kome se hemijske vrste nalaze u ispitivanom

uzorku. Na primer, za analizu jona prisutnih u uzorcima vode koristi se jonska hromatografija, koja podrazumeva interakciju mobilne i stacionarne faze putem jonske izmene.

Jonska hromatografija je vrsta tečne hromatografije visokih performansi sa jonoizmenjivačkom kolonom i detektorom koji je prilagođen za detekciju jona. Šema uređaja sa osnovnim delovima koji se koristi za izvođenje hromatografskih metoda prikazana je na slici 20.

Princip jonske hromatografije ogleda se u izmeni jona prisutnih u uzorku sa jonima funkcionalnih (anjonskih ili katjonskih) grupa stacionarne faze mehanizmom jonske izmene. Da bi se postiglo razdvajanje, joni ispitivanog rastvora koji treba da se kvalitativno i kvantitativno odrede treba da poseduju veći afinitet ka



Slika 20. Šema uređaja za hromatografiju [150].

vezivanju od osnovnog kontra jona jonoizmenjivačke smole. U zavisnosti od afiniteta, ispitivani joni će se zadržavati na stacionarnoj fazi u različitim vremenskim periodima. Za katjonske izmenjivače važi pravilo da jonoizmenjivačku kolonu najsporije napuštaju katjoni najvećeg naelektrisanja, dok u slučaju katjona istog naelektrisanja oni koji su najmanje solvatisani i najpolarizabilniji, što je osnova za njihovo razdvajanje. Slično pravilo važi i za anjone. Joni vezani za jonoizmenjivač ispiraju se (eluiraju) propuštanjem rastvora osnovnog kontra jona čija koncentracija treba da bude dovoljno velika da pomeri ravnotežu ka vraćanju vezanih jona u rastvor.

Stacionarna odnosno nepokretna faza kojom je napunjena kolona je jonoizmenjivačka polimerna smola (najčešće polistirenska umrežena preko divinilbenzene) sa kiselim ili baznim funkcionalnim grupama koje imaju sposobnost izmene katjona ili anjona sa katjonima ili anjonima iz mobilne (pokretne) faze. U zavisnosti od vrste jonskih funkcionalnih grupa, jonoizmenjivačke smole kojim se puni hromatografska kolona dele se na katjonske (npr. sa sulfonskim $(-\text{SO}_3\text{H}^+)$ i

karboksilnim ($-\text{COOH}^+$) grupama) i anjonske (npr. sa $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ grupama).

Mobline faze (eluenti) koje se koriste za skidanje (eluiranje) anjona koji su se vezali za stacionarnu fazu prilikom propuštanja uzorka kroz jonoizmenjivačku kolonu su najčešće vodeni rastvori baza (npr. KOH) ili vodeni rastvori kiselina (npr. HCl) koji se koriste za eluiranje katjona.

Mogućnost određivanja različitih anjona i katjona u vodenim rastvorima doprinelo je velikoj primeni ove metode u analizi vodenih uzoraka iz životne sredine.

Za potrebe ove disertacije, koncentracija desorbovanih jona natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma određena je primenom *861 Advanced Compact jonskog hromatografskog (IC) sistema* (Metrohm, Herisau, Switzerland) sa kondukcionim detektorom i Metrosep C2 analitičkom kolonom (Metrohm, 150 mm x 4 mm). Koncentracije Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} jona u početnom rastvoru jona teških metala iznosile su: 0,1; 0,2 i 0,5 mg dm^{-3} .

3.6. Eksperimentalni uslovi procesa adsorpcije

Adsorpcija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na adsorbensima ispitivanim u okviru ove disertacije izvedena je u šaržnom sistemu, na sobnoj temperaturi. Istraživanja sprovedena u cilju ispitivanja mogućnosti upotrebe ispitivanih adsorbenasa za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora mogu se podeliti u tri faze.

Prva faza istraživanja sastojala se u ispitivanju primenljivosti prirodne, nemodifikovane gline i definisanju optimalnih parametara za istovremenu adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora. Zatim je ispitana mogućnost poboljšanja adsorpcionih svojstava prirodne gline mehaničkim mlevenjem u mlinu sa kuglama; eksperimenti adsorpcije su urađeni u optimalnim uslovima za adsorpciju jona teških metala određenim za nemodifikovanu glinu. Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima adsorpcije jona teških metala na nemodifikovanoj glini.

U **drugoј fazi** istraživanja ispitana je primenljivost mehanohemijski sintetisanog kompozita prirodne gline sa amorfnim i kristalnim TiO_2 za adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz kiselih vodenih rastvora ($\text{pH} < 3$). Urađena je serija eksperimenata za

određivanje optimalnih parametara adsorpcije jona teških metala na kompozitu gline sa TiO₂ (amornim i kristalnim). Rezultati adsorpcije upoređeni su sa rezultatima dobijenim za adsorpciju jona teških metala na mehanički modifikovanoj (mlevenoj) glini sa optimalnim vremenom mlevenja.

Treća faza istraživanja obuhvatala je ispitivanje uticaja vremena starenja na adsorpciono ponašanje mehanički modifikovanih glina i mehanohemijski sintetisanog kompozita gline sa TiO₂. Rezultati su upoređeni sa rezultatima adsorpcije jona teških metala dobijenim za nemodifikovanu, sveže modifikovanu glinu i sveži mehanohemijski sintetisani kompozit glina/TiO₂.

Koncentracija jona teških metala u rastvorima nakon adsorpcije na prethodno navedenim adsorbensima određena je metodom anodne stripping voltametrije, korišćenjem *797 VA Computrace polarography sistema*, primenom Metrohomove procedure za voltametrijsko određivanje Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona u vodenim uzorcima (no. 231/2 e). Osnovna komponenta sistema za određivanje koncentracije jona teških metala je troelektrodna elektrohemijaska ćelija sa: radnom (viseća živina kap, *eng. hanging mercury drop electrode (HMDE)*), referentnom (srebro/srebro-hloridna elektroda (Ag | AgCl, KCl (3 mol dm⁻³))) i pomoćnom elektrodom (platinska žica). Kao osnovni elektrolit, potreban da se dobiju dobro definisani maksimumi Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na potencijalima -0,38; -0,56; -0,05 i -1 V, korišćen je 0,05 mol dm⁻³ natrijum acetatni pufer u 0,15 mol dm⁻³ KCl (pH 4,6). Depozicija je rađena na potencijalu -1,15 V u trajanju od 60 s, a brzina snimanja voltamograma iznosila je 0,01 V s⁻¹.

Adsorpcioni kapacitet, odnosno količina jona teških metala adsorbovanih u vremenu t (s) po jedinci mase ispitivanog materijala, q_t (mg g⁻¹) i efikasnost uklanjanja, E (%) jona teških metala određene su na osnovu jednačina (1.13 i 1.14):

$$q_t = \left(\frac{C_i - C_t}{W} \right) V \quad (1.13)$$

$$E(\%) = 100 \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \quad (1.14)$$

gde su C_i – početna koncentracija jona teških metala u rastvoru (mg dm⁻³), C_t – koncentracija jona teških metala u rastvoru u vremenu t (mg dm⁻³), C_e – ravnotežna

koncentracija jona teških metala u rastvoru (mg dm^{-3}), V – zapremina rastvora (dm^3), W – masa gline (g).

3.6.1. Adsorpcija teških metala na nemodifikovanoj i mehanički modifikovanim glinama

Adsorpcija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na nemodifikovanoj glini ispitana je u stacionarnim uslovima. Eksperimentalni parametri adsorpcije određeni su na osnovu preliminarne ispitivanja. Tipičan eksperiment podrazumevao je pripremu suspenzija od 0,05 g gline i 25 cm^3 multimetalnog rastvora jona teških metala ukupne koncentracije 50 mg dm^{-3} (po $12,5 \text{ mg dm}^{-3}$ od svakog ispitivanog metala) i pH 5,5. U cilju poboljšanja kontakta između adsorbata i adsorbensa suspenzije su mućkane na mehaničkoj mućkalici (Promax 2020, Heidolph, Schwabach, Nemačka) brzinom od $200 \text{ obrtaja min}^{-1}$. Varirani su različiti parametri kao što su vreme kontakta, pH rastvora, početna koncentracija multimetalnog rastvora teških metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+}) i količina adsorbensa, kako bi se odredio njihov uticaj na efikasnost uklanjanja navedenih jona iz vodenih rastvora.

Nakon definisanja optimalnih parametara za adsorpciju jona teških metala na nemodifikovanoj glini, ispitan je i uticaj mlevenja na adsorpciona svojstva glina.

3.6.1.1. Uticaj vremena kontakta

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na nemodifikovanoj glini ispitan je tako što su početna koncentracija multimetalnog rastvora jona teških metala (50 mg dm^{-3}) i pH vrednost (5,5) održavani konstantnim tokom vremenskog intervala od 30 s do 24 h. Na osnovu izmerenih koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona u filtratima izračunate su efikasnosti uklanjanja primenom jednačine (1.13).

3.6.1.2. Uticaj pH vrednosti

Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na nemodifikovanoj glini ispitan je menjajući pH multimetalnog rastvora jona, koncentracije 50 mg dm^{-3} u opsegu od 1,8 do 6,5. Suspenzije su mešane 60 min nakon čega je izmerena koncentracija jona teških metala u filtratima; efikasnosti uklanjanja jona izračunate su na osnovu jednačine (1.13).

3.6.1.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora

Uticaj početne koncentracije rastvora Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na njihove efikasnosti uklanjanja primenom nemodifikovane gline ispitan je promenom ukupne koncentracije rastvora jona metala od 25 do 600 mg dm^{-3} (pH 5,5). Nakon isteka vremena kontakta od 60 min izmerena je koncentracija jona teških metala u filtratima, a zatim su izračunate vrednosti efikasnosti uklanjanja na osnovu jednačine (1.13).

Dobijeni eksperimentalni rezultati analizirani su sa dva najčešće primenjivana izotermska modela: Langmirovim i Frojndlihovim (Odeljci 1.2.5.2 i 1.2.5.3)

3.6.1.4. Uticaj količine adsorbensa

Menjajući koncentraciju nemodifikovane gline u opsegu $0,5$ do $10,0 \text{ g dm}^{-3}$ ispitan je uticaj količine gline na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz rastvora ukupne koncentracije 50 mg dm^{-3} i pH 5,5. Nakon isteka vremena kontakta od 60 min izmerena je koncentracija jona teških metala u filtratima. Efikasnosti uklanjanja jona teških metala nemodifikovane gline izračunate su na osnovu jednačine (1.13).

3.6.1.5. Uticaj vremena mlevenja na adsorpciona svojstva nemodifikovane gline

Pripremom suspenzija glina mlevenih 1h, 2h, 10h i 19h sa rastvorom jona teških metala ukupne koncentracije 50 mg dm^{-3} i pH vrednosti 5,5, određen je uticaj vremena mlevenja na adsorpciona svojstva prirodne gline. Nakon mućkanja od 60 min izmerena

je koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona u filtratima; efikasnost uklanjanja jona teških metala primenom mlevenih glina izračunate su na osnovu jednačine (1.13).

3.6.2. Adsorpcija teških metala na kompozitu prirodna glina- TiO_2

Eksperimenti adsorpcije izvedeni su u stacionarnim uslovima na sobnoj temperaturi, mešajući 0,05 g kompozita gline sa amorfnim ili kristalnim TiO_2 i 25 cm^3 radnog, multimetalnog rastvora jona teških metala. Ukupna koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona u radnom rastvoru iznosila je 50 mg dm^{-3} (po 12,5 mg dm^{-3} od svakog ispitivanog metala), a pH vrednost rastvora 5,5. Uzorci su mešani 60 min na laboratorijskoj mućkalici (Promax 2020, Heidolph, Schwabach, Nemačka) brzinom od 200 obrtaja min^{-1} . Nakon isteka vremenskog perioda od 60 min, tečna faza od čvrste je odvojena filtracijom kroz 0,45 μm mikroporozni membranski filter (Membrane Solutions LLC, Plano, TX). Definisani parametri adsorpcije određeni su preliminarnim istraživanjima urađenim sa početnom, nemodifikovanom glinom.

Variranjem pH vrednosti rastvora, udela TiO_2 (mas. %) u kompozitu i početne koncentracije multimetalnog rastvora (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+}) jona ispitan je njihov uticaj na efikasnosti uklanjanja jona teških metala.

3.6.2.1. Uticaj pH vrednosti

Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na glini mehanički modifikovanoj u trajanju od 19h, te kompozitu gline sa amorfnim i kristalnim TiO_2 , ispitan je menjajući pH rastvora multimetalnih jona (50 mg dm^{-3}) u opsegu od 2,0 do 6,4. Nakon isteka vremena kontakta od 60 min izmerena je koncentracija jona teških metala u filtratima; efikasnosti uklanjanja izračunate su primenom jednačine (1.13).

3.6.2.2. Uticaj masenog udela TiO_2

Uticaj masenog udela TiO_2 na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na kompozitu prirodne gline sa amorfnim TiO_2 ispitan je tako što su početna koncentracija

multimetalnog rastvora jona teških metala (50 mg dm^{-3}) i pH vrednost (5,5) održavani konstantnim; variran je maseni udeo TiO_2 od 2 - 20 mas.% pri optimalnom vremenu kontakta od 60 min. Na osnovu izmerenih koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona u filtratima izračunate su njihove efikasnosti uklanjanja primenom jednačine (1.13).

3.6.2.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora

Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora teških metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+}) na njihove efikasnosti uklanjanja primenom kompozita gline sa 20 mas.% amorfno TiO_2 , ispitan je promenom ukupne koncentracije jona metala od 25 do 800 mg dm^{-3} (pH = 5,5; vreme kontakta 60 min). Na osnovu izmerenih koncentracija jona teških metala u filtratima izračunate su njihove efikasnosti uklanjanja primenom jednačine (1.13).

Dobijeni eksperimentalni rezultati za kompozit gline sa 20 mas.% amorfno TiO_2 analizirani su sa dva najčešće primenjivana izotermska modela: Langmirovim i Frojndlihovim (Odeljci 1.2.5.2 i 1.2.5.3).

3.6.3. Adsorpcija teških metala na mehanički modifikovanim glinama i kompozitu prirodna glina- TiO_2 nakon starenja

Promena adsorpcionih svojstava sintetisanih adsorbenasa sa vremenom starenja ispitana je pripremom suspenzija od 0,05 g adsorbensa i 25 cm^3 radnog multimetalnog rastvora jona teških metala. Eksperimenti adsorpcije urađeni su na sobnoj temperaturi pri prethodno definisanim optimalnim parametrima za adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona. Uzorci su radi povećanja kontakta sistema adsorbat/adsorbens mešani 60 min na laboratorijskoj mućkalici (Promax 2020, Heidolph, Schwabach, Nemačka) brzinom od $200 \text{ obrtaja min}^{-1}$. Nakon isteka optimalnog vremena mućkanja, tečna faza je od čvrste odvojena filtracijom kroz $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ mikroporozni membranski filter (Membrane Solutions LLC, Plano, TX).

3.6.3.1. Uticaj vremena starenja

Uticaj vremena starenja od tri, šest i/ili dvanaest meseci na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na ispitivanim adsorbensima određen je tako što su početna koncentracija multimetalnog rastvora jona teških metala (50 mg dm^{-3}), pH vrednost (5,5) i vreme kontakta (60 min) održavani konstantnim. Na osnovu koncentracija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona izmerenih u filtratima i primenom jednačine (1.13) izračunate su efikasnosti uklanjanja jona teških metala.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Nemodifikovana glina i mehanički modifikovane gline

Hemijski sastav prirodne gline iz rudnika „Bogovina” (Bor, Istočna Srbija), koja je u okviru ove disertacije ispitivana kao adsorbens za teške metale, prikazan je u tabeli 5.

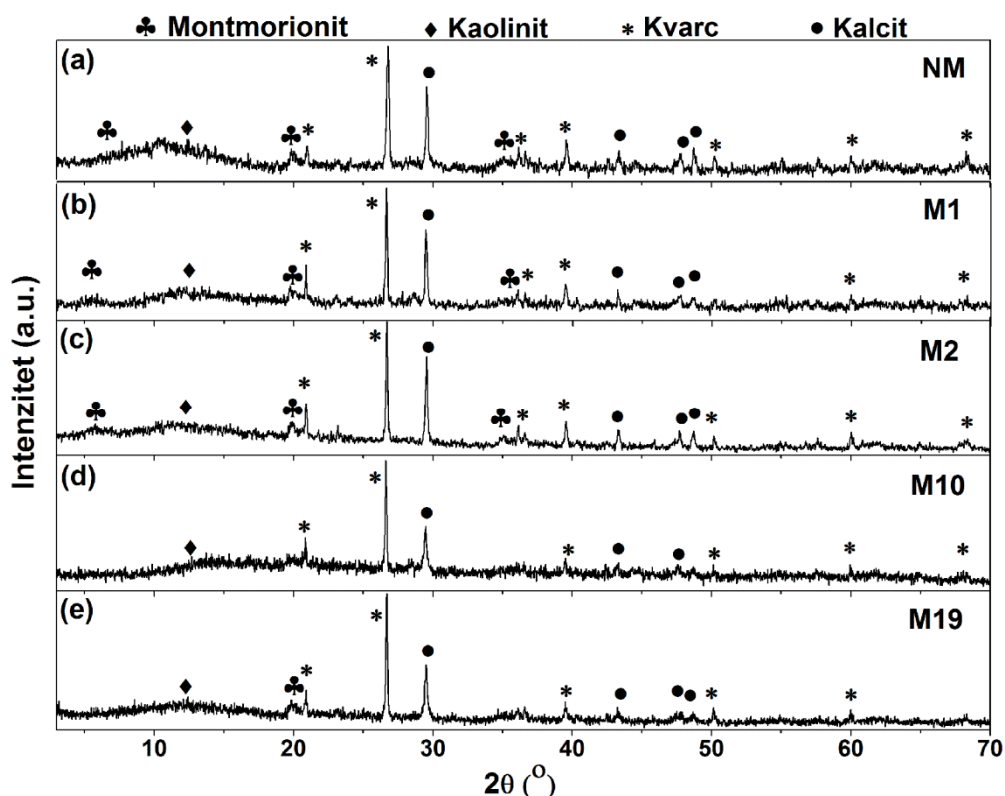
Tabela 5. Hemijski sastav prirodne gline izražen kao maseni udeo metala (mas. %).

Adsorbens	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
	(mas. %)						
NM	67,8	20,2	4,6	5,1	1,3	0,7	0,3

Dobijeni rezultati prikazani u tabeli 5. jasno ukazuju na visoke procenete (mas. %) silicijuma i aluminijuma, što je u skladu sa očekivanjima, s obzirom da je hemijski sastav prirodne gline u najvećoj meri određen njenim faznim sastavom, odnosno prisustvom glinenih i neglidenih minerala. Prisustvo oksida kalcijuma, magnezijuma, natrijuma i kalijuma, objašnjava se činjenicom da je ispitivana glina bentonitni tip glina, izgrađenih u najvećoj meri od smektitnih glinenih minerala koji u međuslojnom prostoru sadrže izmenjive jone kao što su Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ i K⁺. Dalje, prisutvo gvožđa u ispitivanom uzorku gline rezultat je izomorfne supstitucije aluminijumovih jona oktaedarskog sloja glinenih minerala sa jonima gvožđa. Dobijeni rezultati u skladu su sa ranije prezentovanim podacima za hemijski sastav bentonitne gline iz rudnika „Bogovina” [69].

4.1.1. Karakterizacija adsorbensa

U okviru odeljka „Karakterizacija adsorbensa” prikazani su rezultati rendgenostrukturne analize (RSA) i analize veličine čestica (PSD) uzoraka prirodne, nemodifikovane (NM) gline i glina mehanički modifikovanih u trajanju od 1h (M1), 2h (M2), 10h (M10) i 19h (M19).



Slika 21. Difraktogrami (a) NM, (b) M1, (c) M2, (d) M10 i (e) M19 glina.

Na difraktogramu NM gline primećuje se širok difrakcioni maksimum, niskog intenziteta u oblasti malih uglova ($2\theta = 5-20^\circ$) gde se javljaju difrakcioni maksimumi koji odgovaraju refleksiji sa bazalnih (001) ravni glinenih minerala, montmorionita (Mt) i kaolinita (K) (slika 21a.). Takođe, uočljivi su i difrakcioni maksimumi koji odgovaraju pratećim neglinenim mineralima, odnosno kvarcu (Q) ($2\theta = 20,94^\circ$ i $26,43^\circ$) i kalcitu (C) ($2\theta = 29,36^\circ$ i $43,38^\circ$). Rezultati ranijih istraživanja su pokazali da široki difrakcioni maksimum niskog intenziteta u oblasti malih uglova ($2\theta = 5-20^\circ$) ukazuje na prisustvo interstratifikovanih Mt i K glinenih minerala [151–153]. Interstratifikacija pomenutih glinenih minerala rezultat je rastvaranja smektita i/ili kristalizacije kaolinitskih slojeva [151,152].

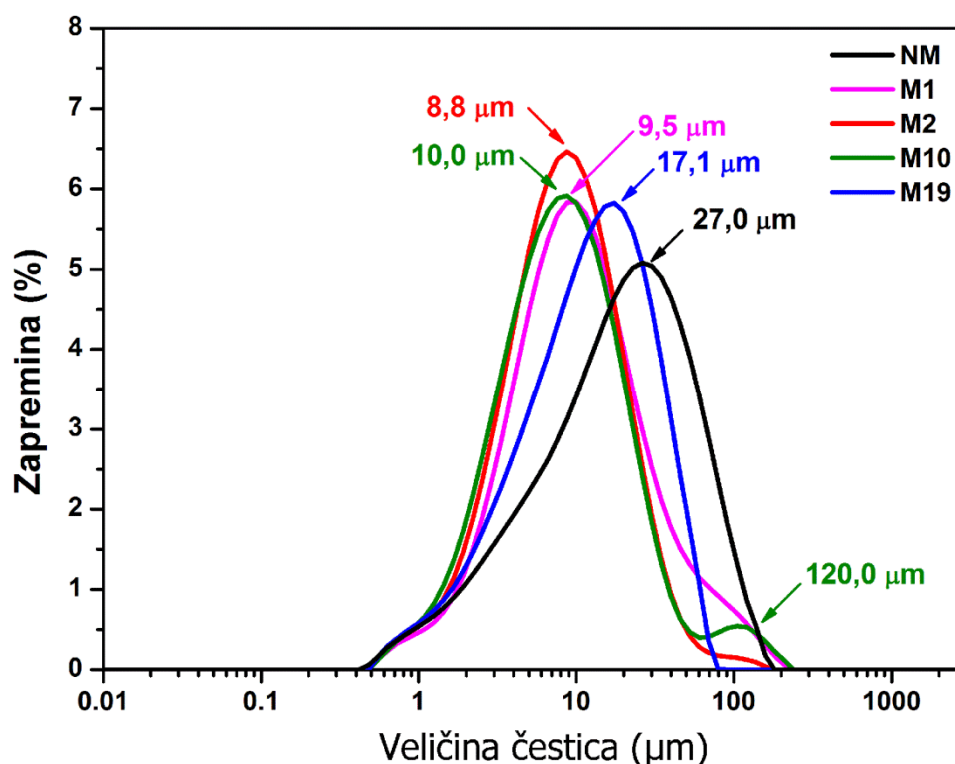
Kvantitativna rendgenostruktorna analiza interstratifikovanih faza u cilju utvrđivanja odnosa datih glinenih minerala u uzorku gline uglavnom je teško izvodljiva zbog delimičnog preklapanja njihovih difrakcionih maksimuma. Literaturni podaci prezentovani u različitim istraživanjima ukazuju da se primenom različitih tretmana, kao što je na primer tretiranje uzorka sa etilen-glikolom, može postići razdvajanje

difrakcionih maksimuma, te na taj način omogućiti kvantitativna i olakšati kvalitativna analiza ispitivanog uzorka [151].

Posmatrajući difraktogram M1 gline u oblasti malih uglova uočavaju se dva odvojena difrakciona maksimuma na poziciji $2\theta=5,88^\circ$ i $2\theta=12,41^\circ$ koji odgovaraju dominantnim glinenim mineralima tj. Mt i K (slika 21b.), što ukazuje na razdvajanje interstratifikovanih minerala. Takođe, ovim je potvrđeno i prisustvo interstatifikovanih montmorionit/kaolinit glinenih minerala u sastavu NM gline. Na osnovu pregleda dostupne literature utvrđeno je da nema podataka o upotrebi metode mehaničkog mlevenja za razdvajanje interstratifikovanih glinenih minerala. Prema tome, dobijeni rezultati ukazuju da se metoda mehaničkog mlevenja može uvrstiti u grupu metoda kojim se može olakšati kvantitativna i kvalitativna rendgenostrukturalna analiza glina.

Dalje, pomeranje difrakcionih maksimuma koji odgovaraju refleksiji sa (001) ravni Mt i K glinenih minerala, ka oblasti manjih uglova ($2\theta=5,83^\circ$, $2\theta=12,24^\circ$) ukazuje da su nakon 2h mlevenja procesi razdvajanja i delaminacije glinenih minerala postajali sve izraženiji (slika 21c.). S druge strane, posmatrajući difraktogram M10 gline može se primetiti dodatno pomeranje difrakcionog maksimuma koji odgovara refleksiji sa bazalne ravni K glinenog minerala ka oblasti manjih uglova ($2\theta=5,43^\circ$) kao i odsustvo difrakcionog maksimuma za Mt što ukazuje na potpuno razaranje kristalne strukture ovog glinenog minerala (slika 21d.). Daljim produžavanjem vremena mlevenja tipična struktura gline je u potpunosti narušena što je jasno uočljivo na difraktogramu M19 gline, koji ukazuje na potpuno amorfnu strukturu uzorka (slika 21e.).

Promena mikrostrukture NM gline usled mehaničkog mlevenja potvrđena je i analizom raspodele veličine čestica (slika 22.).



Slika 22. Raspodela veličine čestica za NM, M1, M2, M10 i M19 gline.

Kriva raspodele veličine čestica pokazuje da NM glina ima široku monomodalnu raspodelu čestica u opsegu 0,4 – 200 μm , sa prosečnom veličinom čestica od $\sim 27 \mu\text{m}$ (slika 22.). Mehaničko tretiranje NM gline dovelo je i do promene širine i oblika krive raspodele kao i smanjenja prosečne veličine čestica. Uzorci M1 i M2 glina zadržali su monomodalnu raspodelu čestica, ali sa većim zapreminskim procentom sitnijih čestica u odnosu na NM glinu; prosečna veličina čestica M1 gline iznosi $\sim 9,5 \mu\text{m}$, a M2 gline $\sim 8,8 \mu\text{m}$. S druge strane, uzorak M10 gline pokazuje bimodalnu raspodelu veličine čestica; $\sim 95\%$ zapremine uzorka M10 gline čine čestice prosečne veličine od $\sim 10 \mu\text{m}$, a preostalih $\sim 5\%$ zapremine čestice prosečne veličine $\sim 120 \mu\text{m}$. Uzorak M19 gline takođe pokazuje monomodalnu raspodelu veličine čestica sa prosečnom veličinom od oko $\sim 17,1 \mu\text{m}$.

Primetno povećanje srednje veličine čestica uzoraka sa dužim vremenima mlevenja može se pripisati aglomeraciji sitnijih čestica usled delovanja kohezivnih i adhezivnih sila koje postaju dominantne kada je veličina čestica ispod $20 \mu\text{m}$ [154]. Rezultati raspodele veličine čestica mehanički tretiranih uzoraka gline potvrdili su

težnju ka aglomeraciji čestica čija je veličina ispod 20 μm : uzorak M19 gline sadrži čestice veće prosečne veličine ($\sim 17,1 \mu\text{m}$) u odnosu na prosečnu veličinu čestica M1 i M2 glina ($\sim 9 \mu\text{m}$). Takođe, maksimum krive raspodele uzorka M10 gline koji se pojavljuje pri srednjoj veličini od $\sim 120 \mu\text{m}$ može se pripisati aglomeraciji čestica u toku samog procesa mlevenja.

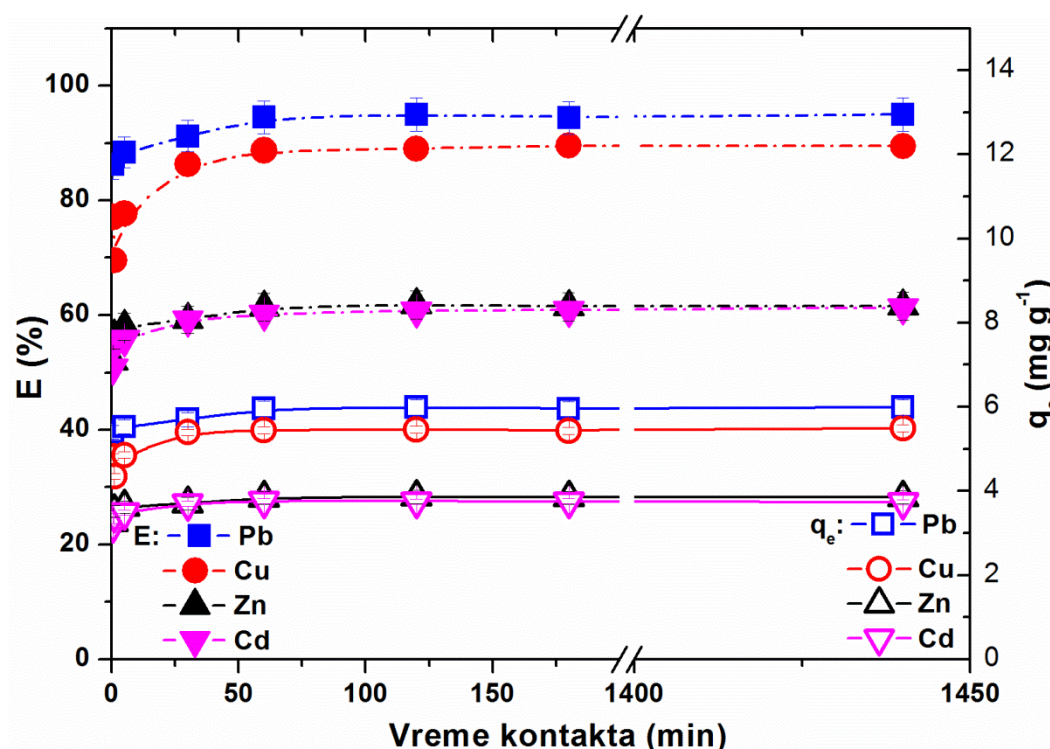
Pregledom dostupne literature, utvrđeno je da su mikrostrukturne promene gline izazvane mlevenjem kao što su fragmentacija, delaminacija slojeva gline, eksfolijacija čestica gline, abrazija, amorfizacija i smanjenje veličine čestica uglavnom praćene povećanjem specifične površine gline i vrednosti CEC-a što se odražava na adsorpciono ponašanje glina [129,132–134,155–157]. Prema tome, uzimajući u obzir da je mehaničkim mlevenjem gline ispitivane u okviru ovog rada narušena njena kristalna struktura i posečna veličina čestica smanjena za faktor 2,8-3,2, u zavisnosti od vremena mlevenja, može se očekivati razlika u adsorpcionom ponašanju M1, M2, M10 i M19 glina u odnosu na NM glinu.

4.1.2. Adsorpcija teških metala na nemodifikovanoj i mehanički modifikovanim glinama

Imajući u vidu da adsorpcija jona teških metala na glinama zavisi od velikog broja parametara ispitan je uticaj vremena kontakta, pH vrednosti rastvora, ukupne početne koncentracije vodenog rastvora teških metala i koncentracije adsorbensa na istovremeno uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora primenom NM gline. Nakon određivanja optimalnih vrednosti za predhodno navedene parametre adsorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na NM glini, ispitan je uticaj različitih vremena mlevenja na adsorpciono ponašanje gline. Dobijeni rezultati upoređeni su sa rezultatima adsorpcije dobijenim za NM glinu, a razlike u adsorpcionom ponašanju objašnjene su na osnovu mikrostrukturnih promena izazvanih mlevenjem.

4.1.2.1. Uticaj vremena kontakta

Rezultati ispitivanja uticaja vremena kontakta (30s – 24h) na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na NM glini, pri konstantnim ostalim parametrima adsorpcije prikazani su na slici 23.



Slika 23. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na NM glini. **Uslovi:** ukupna početna koncentracija rastvora teških metala, 50 mg dm^{-3} ; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .

Dobijeni rezultati pokazuju da efikasnost uklanjanja ispitivanih jona teških metala primenom NM gline raste sa porastom vremena kontakta (slika 23.). Maksimalno uklanjanje ispitivanih jona iz vodenih rastvora postignuto je nakon vremena kontakta od 60 min: 94,7% za Pb^{2+} , 89,2% za Cu^{2+} , 61,6% za Zn^{2+} i 60,8% za Cd^{2+} jone (slika 23.). Nakon dostizanja stanja adsorpcione ravnoteže, promena efikasnosti uklanjanja (E) i ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta (q_e) ispitivanih jona teških metala je zanemarljiva u preostalom opsegu ispitivanih vremena kontakta. Dakle, vreme kontakta od 60 min određeno je kao optimalno vreme potrebno da se postigne maksimalno uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora.

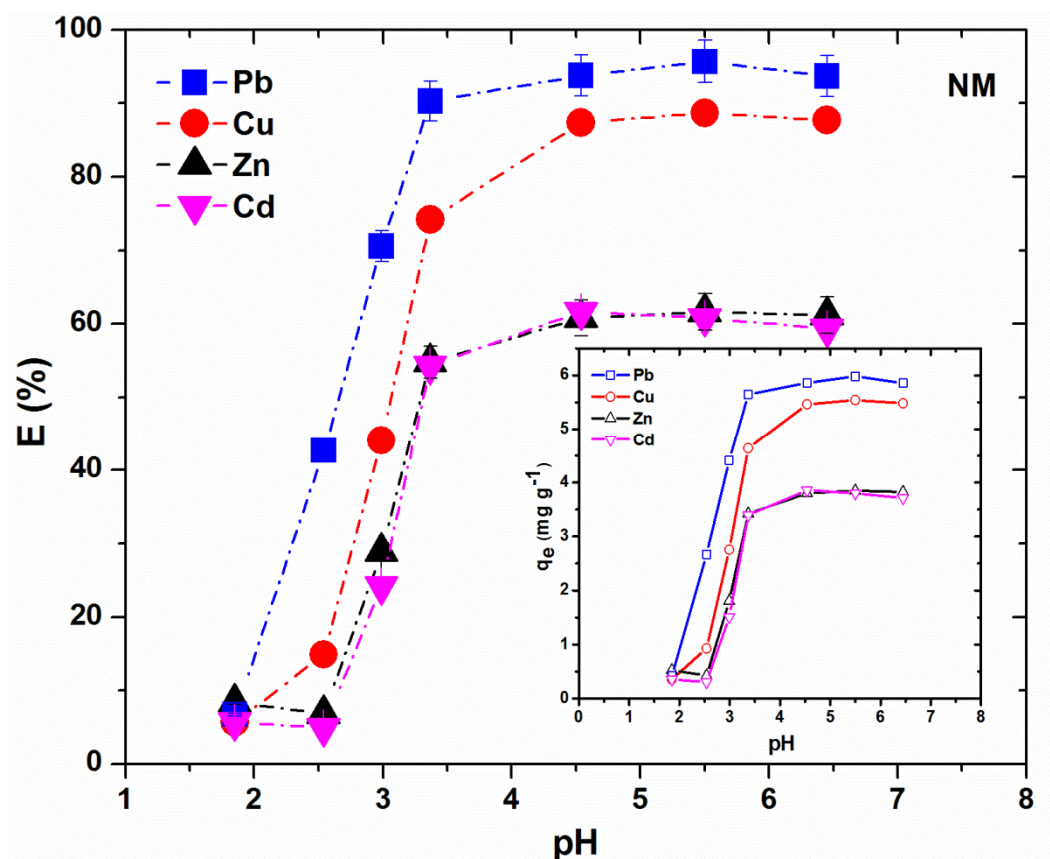
Takođe, posmatrajući grafik zavisnosti $E=f(\text{vreme kontakta})$ primećeno je da se adsorpcija svih ispitivanih jona teških metala na NM glini odvija u dve faze. U prvoj fazi, brzina adsorpcije jona teških metala naglo raste u prvih 5 min; dobijeni rezultati ukazuju da samo nakon 5 min kontakta vrednosti efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora dostižu 85% vrednosti od vrednosti koja se dobija u

stanju adsorpcione ravnoteže. U drugoj fazi procesa adsorpcije, uklanjanje jona teških metala odvijalo se znatno sporije. Ovakvo ponašanje sistema adsorbens-adsorbat može se objasniti činjenicom da je broj površinskih mesta dostupnih za adsorpciju jona teških metala najveći na početku adsorpcionog procesa te da se sa porastom vremena kontakta usled adsorpcije teških metala njihov broj postepeno smanjuje. Dakle, dobijeni rezultati sugerišu da se adsorpcija jona teških metala na početku procesa adsorpcije odvija uglavnom na površini NM gline.

Brzina uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora osim brojem slobodnih aktivnih mesta gline, takođe je određena i afinitetom jona teških metala ka vezivanju za površinske funkcionalne grupe kao i njihovom stabilnošću u vodenim rastvorima. Eksperimentalni rezultati prikazani na slici 23. ukazuju da se NM glinom ispitivani joni teških metala iz vodenih rastvora uklanjanju sledećim redosledom $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, što se može objasniti različitim afinitetima navedenih jona ka raspoloživim aktivnim mestima na površini NM gline. Takođe, uzimajući u obzir da adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora zavisi od pH vrednosti okružujuće sredine, površinskih osobina adsorbensa, temperature i dr. parametara, razlike u efikasnostima uklanjanja jona teških metala, pri konstantnim vrednostima prethodno navedenih parametara, mogu se pripisati i razlikama u njihovim jonskim radijusima [158].

4.1.2.2. Uticaj pH vrednosti

pH vrednost okružujuće sredine predstavlja jedan od osnovnih parametara adsorpcije jona teških metala zbog velikog uticaja na stanje površinskih funkcionalnih grupa gline, koncentraciju H^+ jona koji ulaze u kompeticiju sa jonima teških metala za ista aktivna mesta gline i hemijski oblik u kome se teški metali javljaju u vodenom rastvoru [159]. Stoga, kako bi se ispitaio uticaj pH vrednosti na istovremenu adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na NM glini, pH vodenog rastvora teških metala menjana je u opsegu 1,8-6,5 (slika 24.).



Slika 24. Uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na NM glini. **Uslovi:** ukupna početna koncentracija rastvora teških metala, 50 mg dm^{-3} ; vreme kontakta, 60 min; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .

Rezultati prikazani na slici 24. ukazuju na veliku zavisnost adsorpcije jona teških metala od pH sredine. Efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona primenom NM gline rastu sa porastom pH vrednosti rastvora i dostižu maksimalne vrednosti od 94,4% (Pb^{2+}), 87,9% (Cu^{2+}), 61,2% (Zn^{2+}) i 60,6% (Cd^{2+}) u opsegu pH između 4,5 i 6,5. U oblasti niskih pH, odnosno kada je $\text{pH} < 3$, efikasnosti uklanjanja ispitivanih jona teških metala opadaju i dostižu vrednosti niže od 10%. Ovakvo ponašanje sistema adsorbat-adsorbens objašnjava se činjenicom da aktivna mesta gline pri nižim pH vrednostima postaju više protonovana usled adsorpcije H^+ jona te samim time i slabije dostupna za adsorpciju katjona teških metala (elektrostatičko odbijanje). Suprotno, povećanjem pH vrednosti rastvora aktivna mesta gline podležu reakciji deprotonovanja te elektrostatičkim silama privlače pozitivno naelektrisane jone čime se objašnjava veća efikasnost uklanjanja jona teških metala u oblasti većih pH vrednosti

sredine [160–162]. Dobijeni rezultati u skladu su sa ranije prezentovanim rezultatima istraživanja uticaja pH vrednosti sredine na adsorpciju jona teških metala na različitim glinama [162,163]. Imajući u vidu uticaj pH vrednosti sredine na adsorpciju jona teških metala na NM glini, ostali eksperimenti adsorpcije rađeni su pri vrednosti pH od 5,5 koja je određena kao optimalna vrednost.

Takođe, na osnovu eksperimentalnih podataka prikazanih na slici 24. primećuje se i da je efikasnost uklanjanja Pb^{2+} i Cu^{2+} jona primenom NM gline znatno veća u odnosu na efikasnost uklanjanja Zn^{2+} i Cd^{2+} jona. S obzirom da je pregledom literature [164,165] utvrđeno da izmenjivi joni gline mogu uticati na adsorpciju jona teških metala usled kompeticije, izmerena je koncentracija jona alkalnih i zemnoalkalnih metala (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) u rastvorima nakon adsorpcije i praćena promena početnih pH vrednosti ($pH_{poč.}$) vodenih rastvora nakon dostizanja adsorpcione ravnoteže (tabela 6.).

Tabela 6. pH vrednosti vodenih rastvora ($pH_{kon.}$) u stanju adsorpcione ravnoteže Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na NM glini pri različitim početnim pH ($pH_{poč.}$) i koncentracije jona alkalnih i zemnoalkalnih metala (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) oslobođenih u vodeni rastvor nakon dostizanja adsorpcione ravnoteže.

pH		Koncentracija jona alkalnih i zemnoalkalnih metala oslobođenih u vodeni rastvor [$mg\ dm^{-3}$ (mequiv dm^{-3})]			
Početni $pH_{poč.}$	Konačni $pH_{kon.}$	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
2,0	2,5	12,7 (0,55)	5,3 (0,14)	212,9 (10,62)	4,9 (0,40)
3,1	6,1	10,7 (0,47)	3,8 (0,10)	20,4 (1,02)	2,8 (0,23)
4,0	6,3	10,5 (0,46)	3,5 (0,09)	8,6 (0,43)	2,1(0,17)
5,5	6,3	10,7 (0,47)	3,6 (0,09)	6,7 (0,33)	1,5 (0,12)
6,3	6,4	0,4 (0,45)	3,6 (0,09)	6,1 (0,30)	1,3 (0,11)

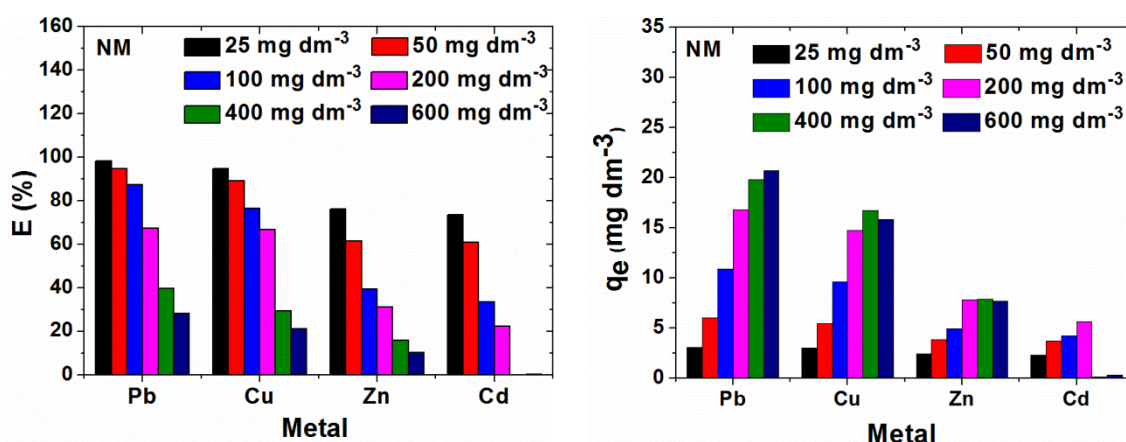
Rezultati predstavljeni u tabeli 6. ukazuju da su vrednosti $pH_{kon.}$ težile ka dostizanju vrednosti od oko 6,3 za vrednosti $pH_{poč.}$ u opsegu od 3,0-6,3. Ovakvo ponašanje sistema pripisano je rastvaranju kalcita prisutnom u uzorku NM gline (slika 21a-e.) kao i težnji sistema ka dostizanju karbonatne ravnoteže. Uzimajući u obzir da stepen rastvaranja kalcita zavisi od pH rastvora, izmerena je koncentracija Ca^{2+} jona u

svim rastvorima nakon dostizanja stanja adsorpcione ravnoteže. Najveće vrednosti koncentracije Ca^{2+} jona izmerene su u vodenim rastvorima čija je pH~2 što ukazuje da je najveće rastvaranje kalcita u jako kiselim rastvorima. Daljim povećanjem pH, koncentracija Ca^{2+} jona u rastvorima pokazala je opadajući trend (tabela 6.).

Dakle, eksperimentalni rezultati predstavljeni u tabeli 6. potvrdili su pretpostavku da izmenjivi joni gline utiču na adsorpciju jona teških metala. Prema tome, niža efikasnost uklanjanja Zn^{2+} i Cd^{2+} jona u odnosu na efikasnost uklanjanja Pb^{2+} i Cu^{2+} jona pretpostavlja se da je posledica prisustva Ca^{2+} jona za koje adsorpciona mesta montmorionita pokazuju veći afinitet [164,165]. Takođe, poredeći koncentracije adsorbovanih jona teških metala ($\sim 0,83 \text{ mequiv dm}^{-3}$) sa koncentracijama oslobođenih katjona ($\sim 0,95 \text{ mequiv dm}^{-3}$) zaključeno je da je jonska izmena primarni mehanizam uključen u simultano uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona primenom NM gline (tabela 6.).

4.1.2.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora na efikasnost adsorpcije teških metala na nemodifikovanoj glini

Promenom ukupne početne koncentracije rastvora teških metala (C_i) u opsegu 25 do 600 mg dm^{-3} , odnosno promenom koncentracije pojedinačnih jona od 6,2 do 150 mg dm^{-3} u multimetalnom rastvoru pH 5,5, ispitan je uticaj ovog parametra na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na NM glini (slika 25.). Pojedinačne vrednosti efikasnosti uklanjanja, E (%) i ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta, q_e (mg g^{-1}) za Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jone dobijene za različite vrednosti ukupnih početnih koncentracija jona teških metala prikazane su u tabeli 1P. datoj u *Prilogu*.



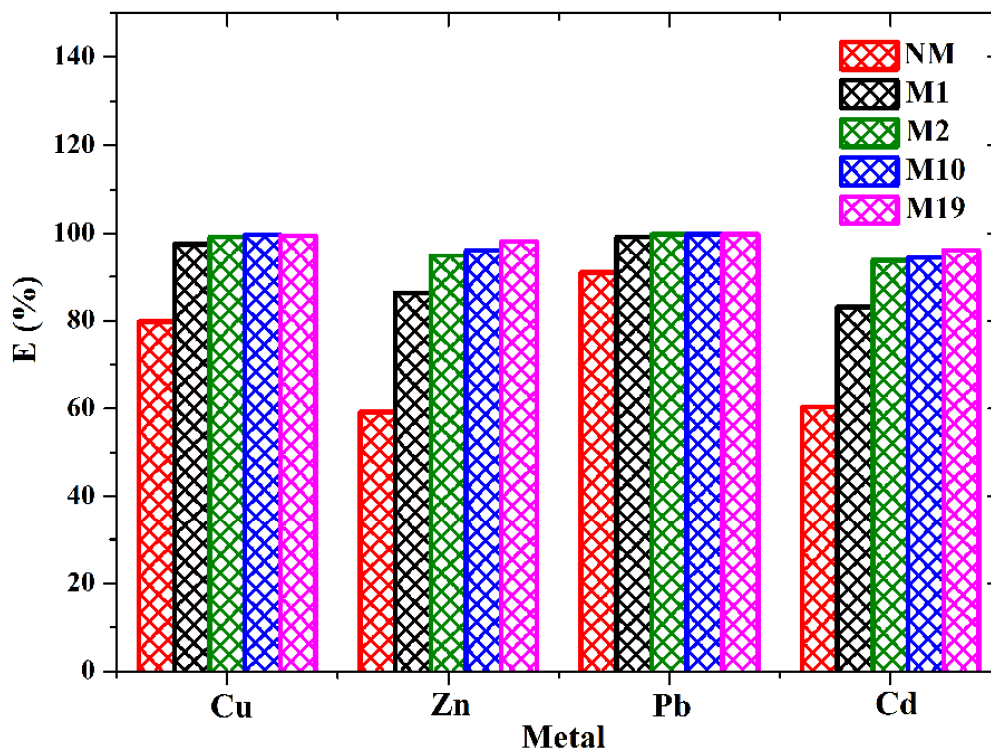
Slika 25. Uticaj početne koncentracije Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na: (a) efikasnosti uklanjanja (E) i (b) ravnotežne adsorpcione kapacitete (q_e) za NM glinu. **Uslovi:** vreme kontakta, 60 min; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .

Kao što je i očekivano, efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona primenom NM gline smanjuje se sa povećanjem početne koncentracije jona teških metala u vodenim rastvorima kao posledica zasićenja dostupnih adsorpcionih mesta NM gline (slika 25a.). Međutim, promena ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta, q_e , pokazuje suprotan, odnosno rastući trend promena u odnosu na promenu efikasnosti uklanjanja jona teških metala; porast q_e sa povećanjem početne koncentracije rastvora jona teških metala rezultat je jačih privlačnih sila između aktivnih mesta NM gline i metalnih jona (slika 25b.). Takođe, poređenjem rezultata adsorpcije za ispitivane jone teških metala, primećeno je da vrednosti efikasnosti uklanjanja i ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta Cd^{2+} jona opadaju za $C_i \leq 200 \text{ mg dm}^{-3}$ za razliku od ostalih ispitivanih metala čije E i q_e rastu u celom opsegu ispitivanih koncentracija. Ovakvo ponašanje sistema može se objasniti činjenicom da se Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} joni znatno brže vezuju za aktivna mesta gline ne ostavljajući pri tome slobodna mesta za adsorpciju Cd^{2+} jona [166,167].

4.1.2.4. Uticaj vremena mlevenja na adsorpciona svojstva gline

Uticaj mehaničke modifikacije na adsorpciona svojstva prirodne gline određen je poređenjem efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona dobijenim za M1, M2, M10 i M19 gline sa efikasnostima uklanjanja ispitivanih jona određenim za NM glinu (slika 26.). Eksperimenti adsorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na mehanički

modifikovanim glinama urađeni su u uslovima optimalnih parametara adsorpcije, prethodno određenim za NM glinu (*Odeljci 4.1.2.1 – 4.1.2.3*).



Slika 26. Uticaj vremena mlevenja na efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona primenom NM, M1, M2, M10 i M19 glina. **Uslovi:** ukupna početna koncentracija rastvora teških metala, 50 mg dm^{-3} ; pH, 5,5; vreme kontakta, 60 min; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .

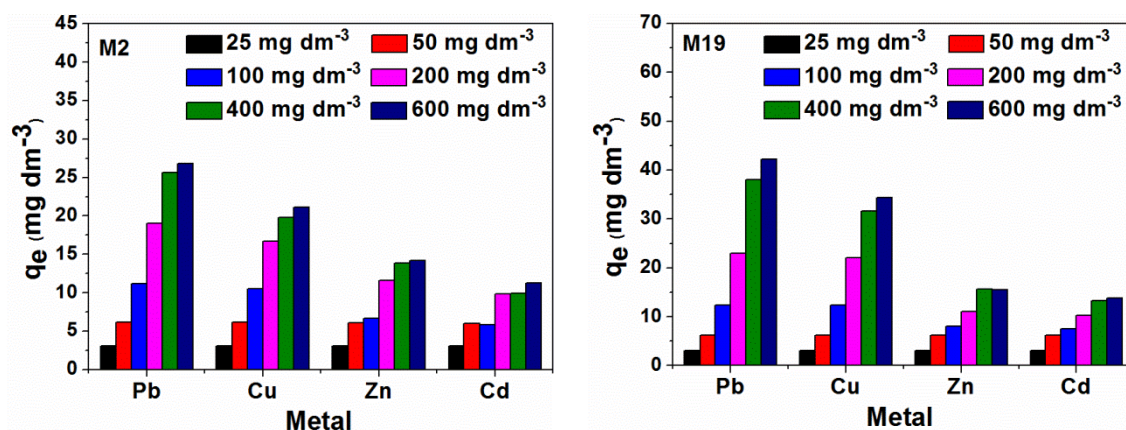
Povećanje efikasnosti uklanjanja svih ispitivanih jona teških metala sa povećanjem vremena mlevenja ukazuje na poboljšanje adsorpcionih svojstava gline mehaničkom modifikacijom (slika 26.). Drastično povećanje efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona postignuto je već nakon kraćih vremena mlevenja (1h i 2h). Nakon 2h mlevenja, efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona povećane su sa početnih vrednosti od 94,7%, 89,2%, 61,6% i 60,8% na vrednosti od 99,5%, 99,2%, 95,1% i 93,8%. Dakle, primenom M2 gline za samo 60 min moguće je ukloniti >93% ispitivanih jona teških metala iz vodenih rastvora. Dalje, rezultati dobijeni za M10 i M19 gline ukazuju da je produžavanjem vremena mlevenja (10h i 19h) postignuto povećanje efikasnosti uklanjanja Zn^{2+} i Cd^{2+} jona, koje su u slučaju NM, M1 i M2 glina

imale niže vrednosti u odnosu na efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} i Cu^{2+} jona. Poboljšanje adsorpcionih svojstava gline primenom metode mehaničkog mlevenja pripisano je povećanju specifične površine dostupne za adsorpciju jona teških metala usled smanjenja prosečne veličine čestica za faktor 2,8 – 3,2, eksfolijacije čestica i povećanja broja ivičnih mesta dostupnih za adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona (videti slike 21. i 22.).

Dakle, dobijeni eksperimentalni rezultati ukazuju da mehanički modifikovani uzorci glina poseduju bolja adsorpciona svojstva u odnosu na NM glinu. Uzimajući u obzir da je nakon mlevenja prirodne gline u trajanju od 2h postignuto drastično povećanje efikasnosti uklanjanja svih ispitivanih jona teških metala kao i da je mlevenjem u trajanju od 19h postignuto dodatno povećanje efikasnosti uklanjanja Zn^{2+} i Cd^{2+} jona u odnosu na M2 glinu, za dalja ispitivanja obuhvaćena disertacijom korišćene su samo M2 i M19 gline.

4.1.2.5. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora na efikasnost adsorpcije teških metala na mehanički modifikovanim glinama

Promenom ukupne koncentracije rastvora teških metala (C_i) u opsegu 25 do 600 mg dm^{-3} , odnosno promenom koncentracije pojedinačnih jona od 6,2 do 150 mg dm^{-3} u multimetalnom rastvoru pH 5,5, ispitan je uticaj ovog parametra na adsorpciju Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na M2 i M19 glinama (slika 27.). Pojedinačne vrednosti efikasnosti uklanjanja, E (%) i ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta, q_e (mg g^{-1}) za Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jone dobijene za različite vrednosti ukupnih početnih koncentracija jona teških metala prikazane su u tabelama 2P i 3P, datim u *Prilogu*.

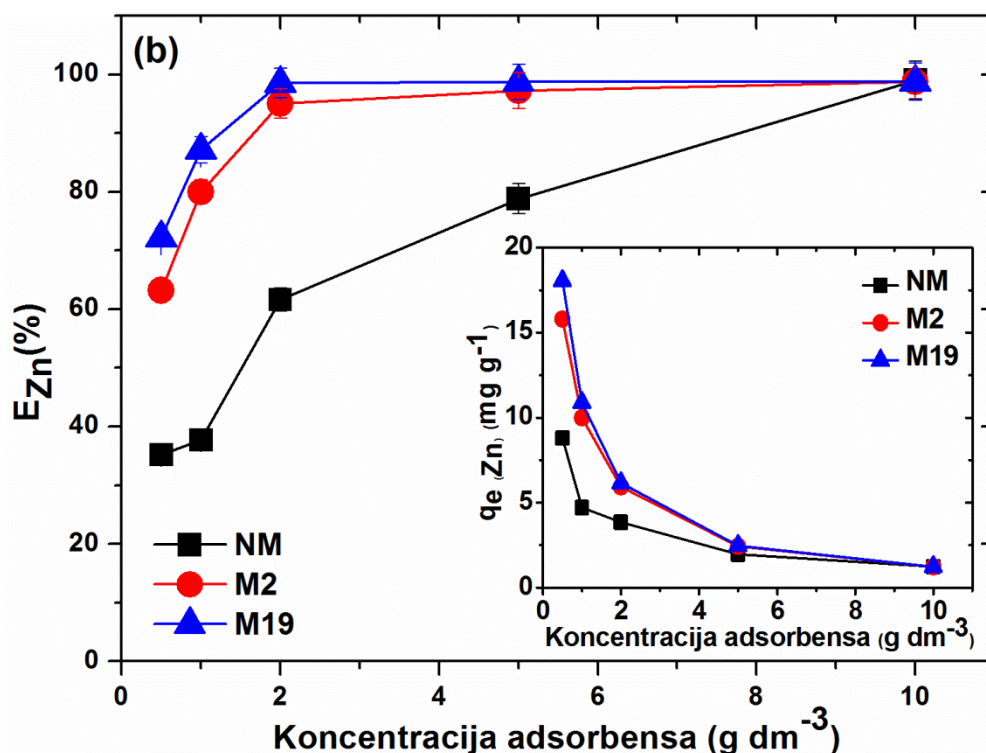
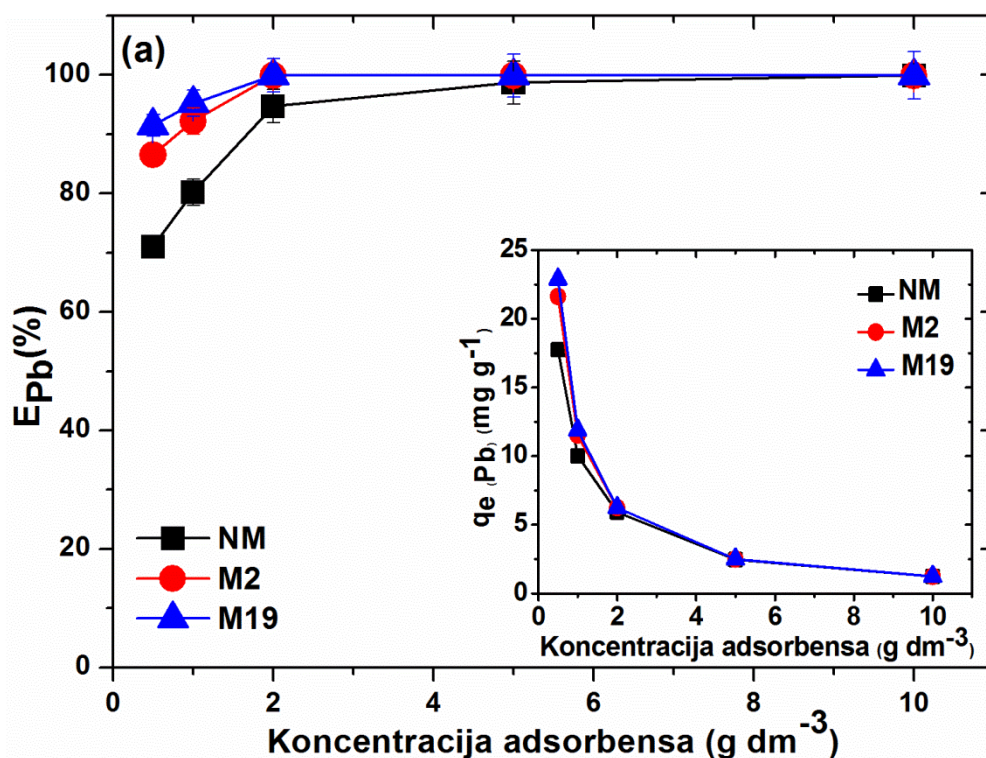


Slika 27. Uticaj početne koncentracije Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na ravnotežne adsorpcione kapacitete (q_e) za: **(a)** M2 i **(b)** M19 gline. **Uslovi:** vreme kontakta, 60 min; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm⁻³.

Rezultati adsorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na M2 i M19 glinama za različite početne koncentracije, prikazani na slici 27., ukazuju da u celom opsegu ispitivanih koncentracija, uzorci M2 i M19 glina za sve ispitivane jone teških metala poseduju veće ravnotežne adsorpcione kapacitete, q_e , u poređenju sa ravnotežnim adsorpcionim kapacitetima NM gline (slika 25.). Takođe, dobijeni rezultati ukazuju i na razliku u vrednostima q_e za M2 i M19 gline u oblasti početnih koncentracija $C_i \geq 100$ mg dm⁻³. Na primer, za ukupnu početnu koncentraciju od 400 mg dm⁻³, vrednosti q_e dobijene za adsorpciju ispitivanih jona teških metala na M19 glini su za oko 11-37% veće u poređenju sa vrednostima q_e koje su dobijene za M2 glinu. Razlika u adsorpcionom ponašanju uzoraka M2 i M19 glina pripisana je većem stepenu eksfolijacije čestica M19 gline usled dužeg vremena mlevenja. Dakle, dobijeni rezultati sugerišu da je M19 glina pogodnija od M2 gline za uklanjanje Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz rastvora u kojima je koncentracija ispitivanih jona teških metala znatno veća.

4.1.2.6. Uticaj koncentracije adsorbensa

Menjajući koncentraciju NM, M2 i M19 glina u opsegu 0,5-10,0 g dm⁻³, pri konstantnim uslovima drugih parametara, ispitan je uticaj količine gline na adsorpciju jona teških metala (slika 28.).



Slika 28. Poređenje uticaja koncentracije adsorbensa na adsorpciju (a) Pb^{2+} i (b) Zn^{2+} jona na NM, M2 i M19 glinama. **Uslovi:** ukupna početna koncentracija rastvora teških metala, $50\ mg\ dm^{-3}$; pH, 5,5; vreme kontakta, 60 min.

Na slici 28. se vidi da efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} i Zn^{2+} jona rastu sa porastom koncentracije NM gline u vodenom rastvoru i dostižu maksimum pri koncentraciji od 10 g dm^{-3} . Povećanje efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} i Zn^{2+} jona sa porastom koncentracije adsorbensa objašnjava se činjenicom da broj dostupnih adsorpcionih mesta raste sa porastom mase gline u rastvoru. Obrnuti trend promena ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta, q_e , sa povećanjem koncentracije adsorbensa pripisuje se nezasićenju dostupnih adsorpcionih mesta NM gline. Slične promene efikasnosti uklanjanja i ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta sa promenom koncentracije adsorbensa dobijene su i za Cu^{2+} i Cd^{2+} jone. Dobijeni rezultati su u skladu sa ranije prezentovanim rezultatima za adsorpciju jona teških metala na glinama [168].

Dalje, poredeći uticaj koncentracije adsorbensa, odnosno NM, M2 i M19 glina na efikasnost uklanjanja metalnih jona iz vodenih rastvora, primećeno je da koncentracija adsorbensa ima veći uticaj na adsorpciju ispitivanih jona teških metala na NM glini nego na M2 i M19 glinama. Dakle, maksimalno uklanjanje Pb^{2+} i Zn^{2+} jona (>98%) iz vodenih rastvora primenom M2 i M19 glina postignuto je pri koncentracijama adsorbensa od 2 g dm^{-3} , što je pet puta manja vrednost u odnosu na vrednost koncentracije NM gline (10 g dm^{-3}). Daljim povećavanjem koncentracije M2 i M19 glina promena efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} i Zn^{2+} jona bila je zanemarljiva, što je pripisano višku površinskih adsorpcionih mesta M2 i M19 glina dostupnih za vezivanje ispitivanih jona teških metala. Takođe, veća masa adsorbensa otežava mešanje suspenzija što ima za posledicu sporiju razmenu mase. Iz navedenih razloga koncentracija adsorbensa od 2 g dm^{-3} određena je kao optimalna koncentracija adsorbensa potrebna za maksimalno uklanjanje ispitivanih jona teških metala i korišćena je za dalja istraživanja.

Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je mehaničkom modifikacijom prirodne gline osim poboljšanja njenih adsorpcionih svojstava, postignuto i smanjenje koncentracije adsorbensa koja je potrebna da se Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} joni maksimalno uklone iz vodenih rastvora. Takođe, na ovaj način postignuto je dodatno smanjenje troškova procesa prečišćavanja voda zagađenih sa teškim metalima primenom glina.

4.1.2.7. Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme veoma su bitne za procenu maksimalnog adsorpcionog kapaciteta adsorbensa kao i za opisivanje interakcije između adsorbata i adsorbensa [169]. Prema tome, kako bi se procenio adsorpcioni kapacitet NM gline kao i uticaj mehaničkog mlevenja na adsorpciona svojstva gline, rezultati dobijeni za adsorpciju ispitivanih jona teških metala na NM, M2 i M19 glinama, pri različitim polaznim koncentracijama metala u vodenom rastvoru (25 do 600 mg dm⁻³), (tabele 1P, 2P i 3P, date u *Prilogu*) analizirani su sa Langmirovim i Frojndlihovim izotermkim modelom adsorpcije. Langmirove i Frojndlihove izoterme za NM, M2 i M19 gline prikazane su na slikama 1P. i 2P. datim u *Prilogu*, a vrednosti parametara i korelacionih koeficijenata predstavljene su u tabeli 7.

Tabela 7. Parametri Langmirove i Frojndlihove izoterme za adsorpciju Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na NM, M2 i M19 glinama*.

Teški metal	Langmirova izoterma			Frojndliхова izoterma		
	q _m	K _L	R ²	K _F	N	R ²
NM						
Pb²⁺	21,1	0,44	0,99	6,70	3,65	0,95
Cu²⁺	16,4	0,42	0,99	4,70	3,30	0,91
Zn²⁺	8,1	0,21	0,99	2,44	3,70	0,91
Cd²⁺	6,0	0,26	0,97	2,20	3,85	0,92
M2						
Pb²⁺	27,2	0,43	0,99	10,0	4,47	0,88
Cu²⁺	21,3	0,42	0,99	8,1	4,57	0,95
Zn²⁺	14,7	0,20	0,98	5,6	5,15	0,86
Cd²⁺	11,3	0,20	0,98	5,1	6,35	0,82
M19						
Pb²⁺	42,6	0,72	0,99	13,6	3,20	0,93
Cu²⁺	34,6	0,69	0,99	12,1	3,81	0,85
Zn²⁺	16,0	0,22	0,98	6,5	5,62	0,92
Cd²⁺	14,1	0,22	0,99	6,1	6,07	0,92
*Uslovi: pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm ⁻³ ; vreme kontakta, 60 min.						

Vrednosti korelacionih koeficijenata (R²) primenjivanih izotermkih modela jasno ukazuju da Langmirova izoterma, sa R²>0,97, predstavlja odgovarajući model za opisivanje ravnotežne adsorpcije Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na NM, M2 i M19

glinama u celom opsegu ispitivanih polaznih koncentracija rastvora teških metala (tabela 7.). Dobijeni rezultati su ukazali da se adsorpcija Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona odvija na površini NM, M2 i M19 glina uz formiranje monosloja. Na osnovu teorijski određenih maksimalnih adsorpcionih kapaciteta, q_m , za Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jone ($21,1$; $16,4$; $8,1$ i $6,0$ $mg\ g^{-1}$) utvrđeno je da se ispitivani joni teških metala na površini NM gline adsorbuju redosledom $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$, koji odgovara Irving-Vilijamsovoj¹² (*Irving-Williams*) seriji [170–172]. Dakle, rezultati prikazani u tabeli 7. potvrdili su prethodno iznetu pretpostavku da NM glina poseduje najmanji afinitet ka privlačenju Cd^{2+} jona. Takođe, na osnovu Langmirovih adsorpcionih kapaciteta, q_m , određenih za M2 glinu ($27,2$ $mg\ g^{-1}$ (Pb^{2+}), $21,3$ $mg\ g^{-1}$ (Cu^{2+}), $14,7$ $mg\ g^{-1}$ (Zn^{2+}) i $11,3$ $mg\ g^{-1}$ (Cd^{2+})) kao i za M19 glinu ($42,6$ $mg\ g^{-1}$ (Pb^{2+}), $34,6$ $mg\ g^{-1}$ (Cu^{2+}), $16,0$ $mg\ g^{-1}$ (Zn^{2+}) i $14,1$ $mg\ g^{-1}$ (Cd^{2+})) zaključeno je da mehaničko mlevenje nije uticalo na afinitet gline ka ispitivanim jonima teških metala, što znači da je redosled vezivanja ostao isti kao i za NM glinu ($Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$).

Radi poređenja maksimalnih adsorpcionih kapaciteta i procene primenljivosti NM i M19 glina u svrhe rešavanja problema zagađenja vodenih sistema teškim metalima u tabeli 8. su prikazani rezultati malog broja istraživanja.

Tabela 8. Vrednosti maksimalnih (Langmirovih) adsorpcionih kapaciteta različitih prirodnih adsorbenasa za Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jone.

Adsorbent	q_m ($mg\ g^{-1}$)				pH	Lit.
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}		
Kaolinit	1,4	0,5	-	1,2	7,0	[163]
Šljaka	6,9	1,8	1,5	2,4	5,0	[166]
Fosfatna stena	12,8	9,8	8,5	10,5	5,0	[173]
Crveni mulj	-	-	14,9	10,6	6,0	[174]
Zeolite	56,8	44,2	-	45,2	6,0	[175]
Lignit	150,1	42,7	10,7	51,5	4-5	[176]
NM glina	21,1	16,4	8,1	6,0	5,5	[177]
M19 glina	42,6	34,6	16,0	14,1	5,5	[177]

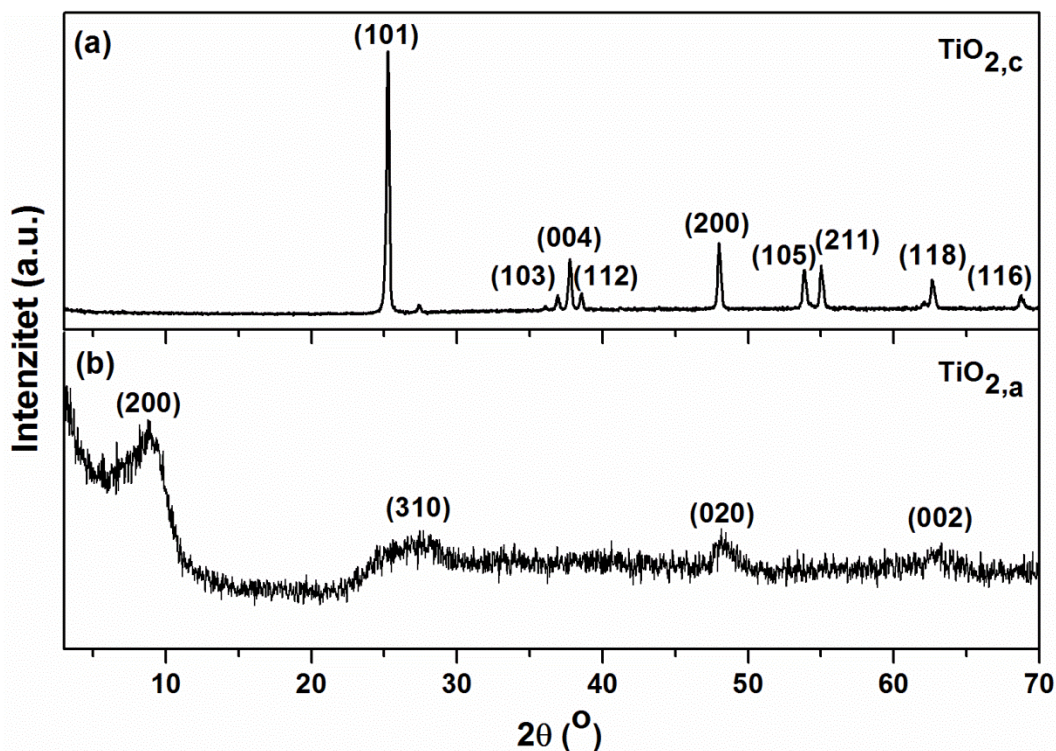
¹²Irving – Vilijamsova serija – zasniva se na empirijskim postavkama i odnosi se na relativnu stabilnost kompleksa koje grade divalentni joni metala ($Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg$) sa različitim ligandima. Položaj jona datog metala u ovoj seriji određuje veličina jonskog radijusa, naelektrisanje metalnog jona, jonski potencijal, elektronegativnost elementa i dr. [171,172].

Direktno poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta NM i M19 glina sa maksimalnim adsorpcionim kapacitetima prirodnih adsorbensa, prikazanih u tabeli 8., koji se odnose na istovremenu adsorpciju istih teških metala koji su ispitivani u okviru ove disertacije, nije moguće zbog razlike u parametrima adsorpcije (vreme kontakta, koncentracija adsorbensa i rastvora teških metala).

4.2. Kompozit prirodna glina-TiO₂

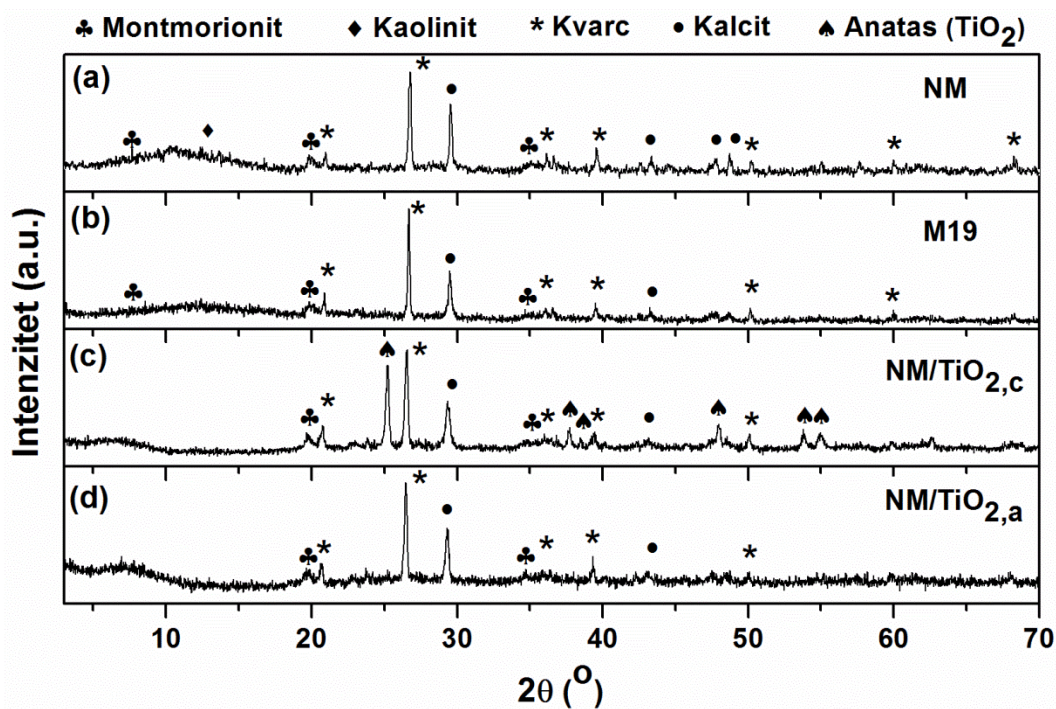
4.2.1. Karakterizacija adsorbensa

U okviru odeljka „Karakterizacija adsorbensa” prikazani su rezultati rendgenostrukturne analize (RSA), analize raspodele veličine čestica (PSD), tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM): NM gline, amornog i kristalnog titan(IV)oksida (TiO_{2,a} i TiO_{2,c}) (koji su korišćeni kao aditivi za pripremu kompozita) i mehanohemijski sintetisanih kompozita NM gline sa TiO_{2,a} i TiO_{2,c} (NM/TiO_{2,a} i NM/TiO_{2,c}).



Slika 29. Difraktogrami (a) TiO_{2,c} i (b) TiO_{2,a}.

Difraktogrami $\text{TiO}_{2,c}$ i $\text{TiO}_{2,a}$ koji su korišćeni za mehanosintezu kompozita sa NM glinom prikazani su na slici 29a. i 29b. Oštri difrakcioni maksimumi na položajima $2\theta=25,24^\circ$, $38,78^\circ$ i $47,94^\circ$ koji odgovaraju refleksijama sa (101), (004) i (200) kristalografskih ravni tetragonalnog TiO_2 ukazuju na dobro definisanu kristalnu strukturu $\text{TiO}_{2,c}$ uzorka (slika 29a.) [178]. S druge strane, prisustvo širokih difrakcionih maksimuma na položajima $2\theta=9,8^\circ$, $25,24^\circ$, $37,78^\circ$ i $47,94^\circ$ koji odgovaraju refleksijama sa (200), (310), (020) i (002) kristalografskih ravni ortorombičnog TiO_2 ($\text{TiO}_{2,a}$) ukazuje na amorfnu strukturu laboratorijski pripremljenog TiO_2 (slika 29b.) [179]. SEM analizom i određivanjem pH_{PZC} vrednosti $\text{TiO}_{2,a}$ i $\text{TiO}_{2,c}$, utvrđeno je da se primenjivani aditivi međusobno razlikuju i po morfologiji (slika 3P, *Prilog*) i površinskim svojstvima (slika 4P, *Prilog*).

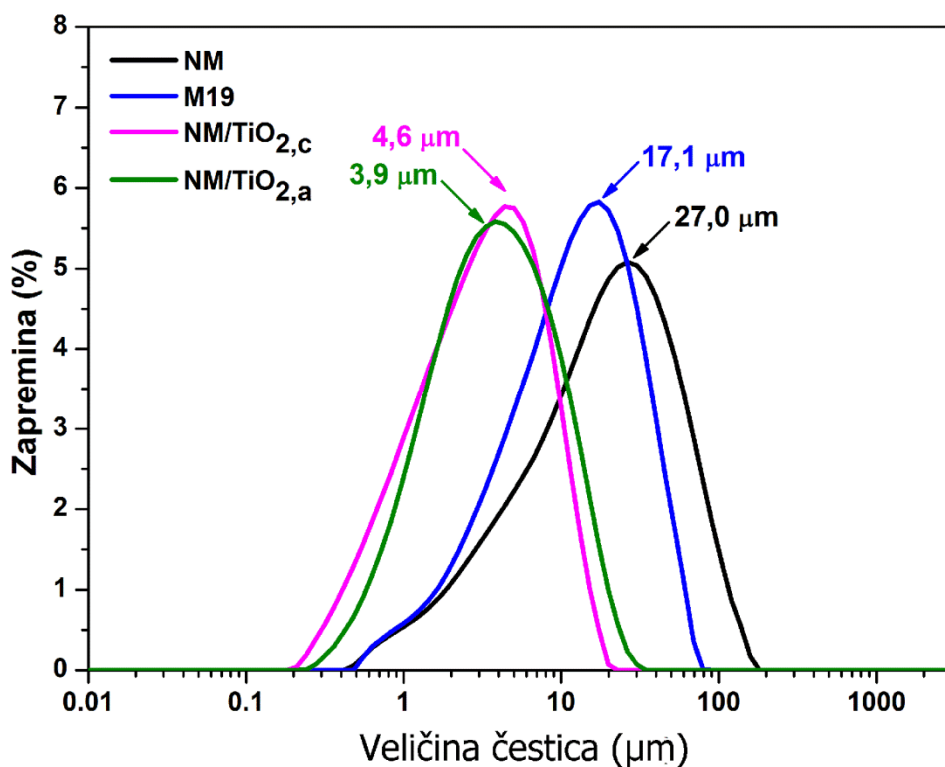


Slika 30. Difraktogrami (a) NM (b) M19 (c) NM/ $\text{TiO}_{2,c}$ i (d) NM/ $\text{TiO}_{2,a}$.

Prisustvo difrakcionih maksimuma na pozicijama karakterističnim za $\text{TiO}_{2,c}$ [178] ukazuje na zadržavanje njegove kristalne strukture u mehanohemijski sintetisanom NM/ $\text{TiO}_{2,c}$ kompozitu (slika 30c.). S druge strane, karakteristični difrakcioni maksimumi $\text{TiO}_{2,a}$ [179] nisu vidljivi na difraktogramu NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ kompozita (slika 30d.) usled preklapanja sa širokim difrakcionim maksimumima Mt i K glinenih minerala. Međutim, primenom energetski disperzivne rendgenske

spektroskopije (EDS) potvrđeno je prisustvo $\text{TiO}_{2,a}$ i $\text{TiO}_{2,c}$ u mehanohemijski sintetisanim kompozitima sa NM glinom (slike 33a. i 33b.). Posmatranjem difraktograma $\text{NM/TiO}_{2,c}$ i $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita teško je proceniti uticaj aditiva na difrakcione maksimume glinenih minerala Mt i K, koji odgovaraju refleksiji sa (001) ravni zbog preklapanja maksimuma.

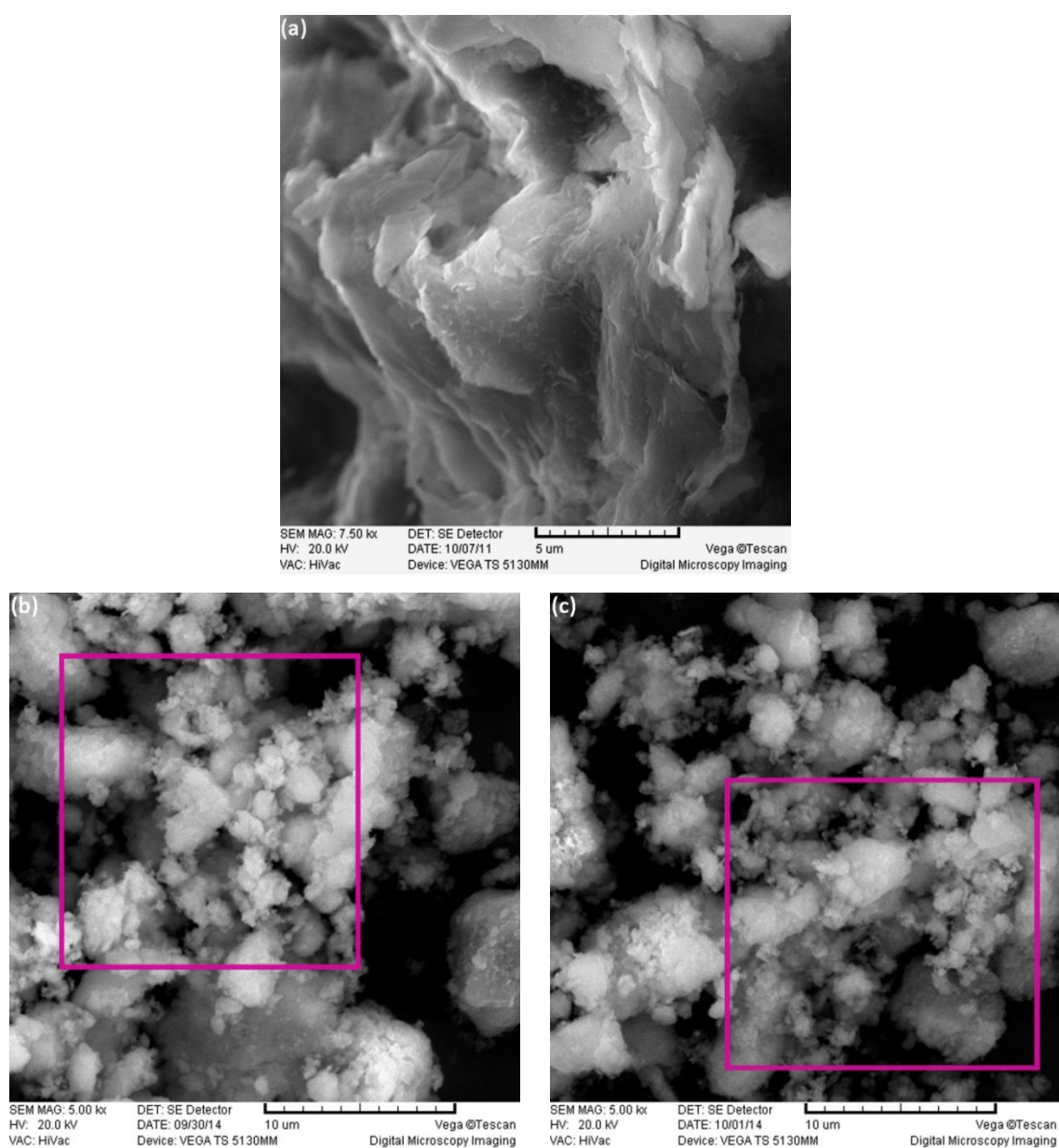
Mikrostrukturne promene NM gline indukovane mehaničkim mlevenjem u prisustvu aditiva, bilo $\text{TiO}_{2,a}$ ili $\text{TiO}_{2,c}$, ogledaju se i u promeni veličine čestica mehanohemijski sintetisanih kompozita. Rezultati raspodele veličine čestica NM i M19 glina kao i $\text{NM/TiO}_{2,c}$ i $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita prikazani su na slici 31.



Slika 31. Raspodela veličine čestica NM, M19, $\text{NM/TiO}_{2,c}$ i $\text{NM/TiO}_{2,a}$.

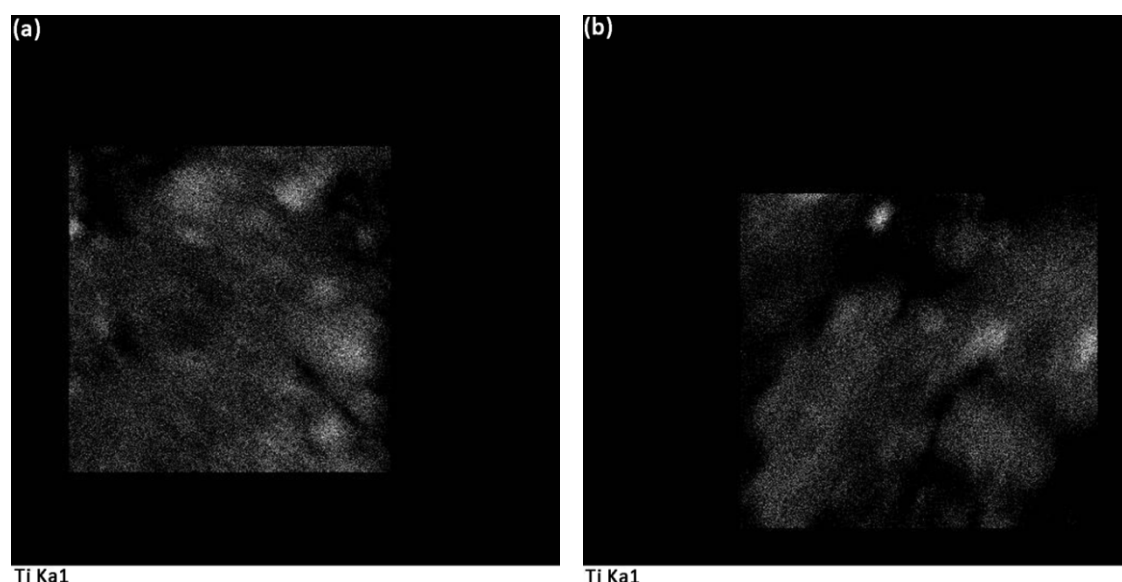
Krive raspodele veličine čestica prikazane na slici 31. ukazuju da NM glina poseduje široku monomodalnu raspodelu sa prosečnom veličinom čestica od 27 μm. Nakon 19h mlevenja, raspodela veličine čestica je sužena a njihova prosečna veličina smanjena na 17,1 μm (M19). Mlevenjem NM gline u prisustvu 20% aditiva ($\text{TiO}_{2,c}$ ili $\text{TiO}_{2,a}$) prosečna veličina čestica je smanjena u poređenju sa NM i M19 glinama. Kao što se može primetiti, $\text{NM/TiO}_{2,c}$ i $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompoziti pokazuju monomodalnu raspodelu sa prosečnim veličinama od 4,6 μm i 3,9 μm (slika 31.). Primetno smanjenje

prosečnih veličina čestica povezano je sa abrazivnim delovanjem aditiva i neglinenih minerala (Q i C) koji po Mosovoj (*Moh's*) skali imaju veću tvrdoću u odnosu na Mt i K glinene minerale. Takođe, manje prosečne veličine čestica NM/TiO_{2,c} i NM/TiO_{2,a} kompozita u odnosu na NM i M19 gline mogu se pripisati i sprečavanju procesa aglomeracije finijih čestica usled prisustva TiO₂. Rezultati raspodele veličine čestica mehanohemijski sintetisanih kompozita u saglasnosti su sa rezultatima SEM analize (slika 32.).



Slika 32. SEM mikrografije sa EDS mapama (a) NM gline, (b) NM/TiO_{2,a} i (c) NM/TiO_{2,c} kompozita.

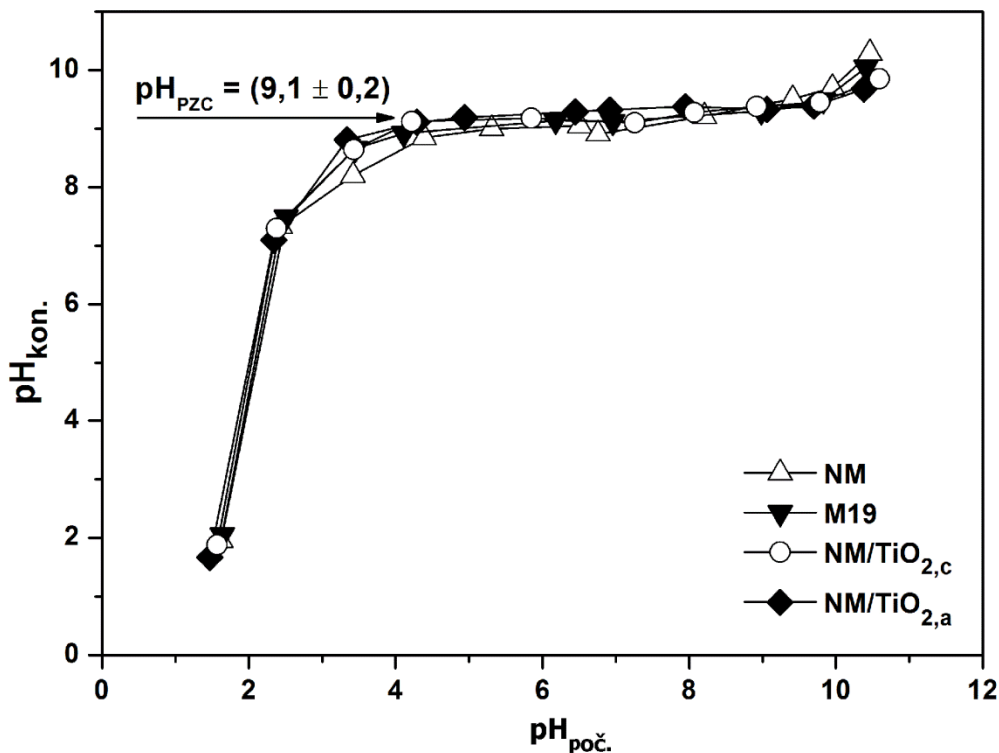
Mikrografije uzoraka prikazane na slikama 32b. i 32c. jasno ukazuju da NM/TiO_{2,c} i NM/TiO_{2,a} kompoziti imaju drugačije morfološke karakteristike u odnosu na NM glinu (slika 32a.). Intenzivnim mlevenjem NM gline sa 20 mas.% aditiva, bilo TiO_{2,c} ili TiO_{2,a}, dolazi do potpunog narušavanja slojevite strukture, karakteristične za gline (slike 32b. i 32c.). Formiraju se čestice nepravilnog oblika i veličine koje pokazuju težnju ka formiranju aglomerata. Međutim, poredeći rezultate SEM analize sa rezultatima raspodele veličine čestica primećuje se da čestice oba ispitivana kompozita pokazuju manju težnju ka aglomeraciji u odnosu na čestice mehanički modifikovane gline u odsustvu aditiva, odnosno M19 gline. Takođe, EDS mapiranjem uzoraka kompozita primećeno je da raspodela čestica TiO_{2,c} i TiO_{2,a} nije u potpunosti homogena na matriksu gline; EDS mape oba kompozita ukazuju na prisustvo aglomerata (slika 33a. i 33b.).



Slika 33. EDS mape (a) NM/TiO_{2,a} i (b) NM/TiO_{2,c} kompozita.

S obzirom da je rendgenostrukturnom analizom potvrđena razlika između mehanohemijski sintetisanih NM/TiO_{2,c} i NM/TiO_{2,a} kompozita, ispitane su i njihove površinske osobine određivanjem vrednosti njihovih pH_{PZC}. pH_{PZC} je karakteristika amfoternih površina i određena je vrstom funkcionalnih grupa [180,181]. Poznavanje vrednosti ove veličine veoma je bitno za razumevanje fenomena adsorpcije.

Na slici 34. prikazan je grafik zavisnosti $pH_{kon.}=f(pH_{poč.})$, na osnovu koga su određene vrednosti pH_{PZC} mehanohemijski sintetisanih NM/TiO_{2,c} i NM/TiO_{2,a} kompozita kao i NM i M19 glina.



Slika 34. Određivanje vrednosti pH_{PZC} na osnovu zavisnosti $pH_{kon.}=f(pH_{poč.})$.

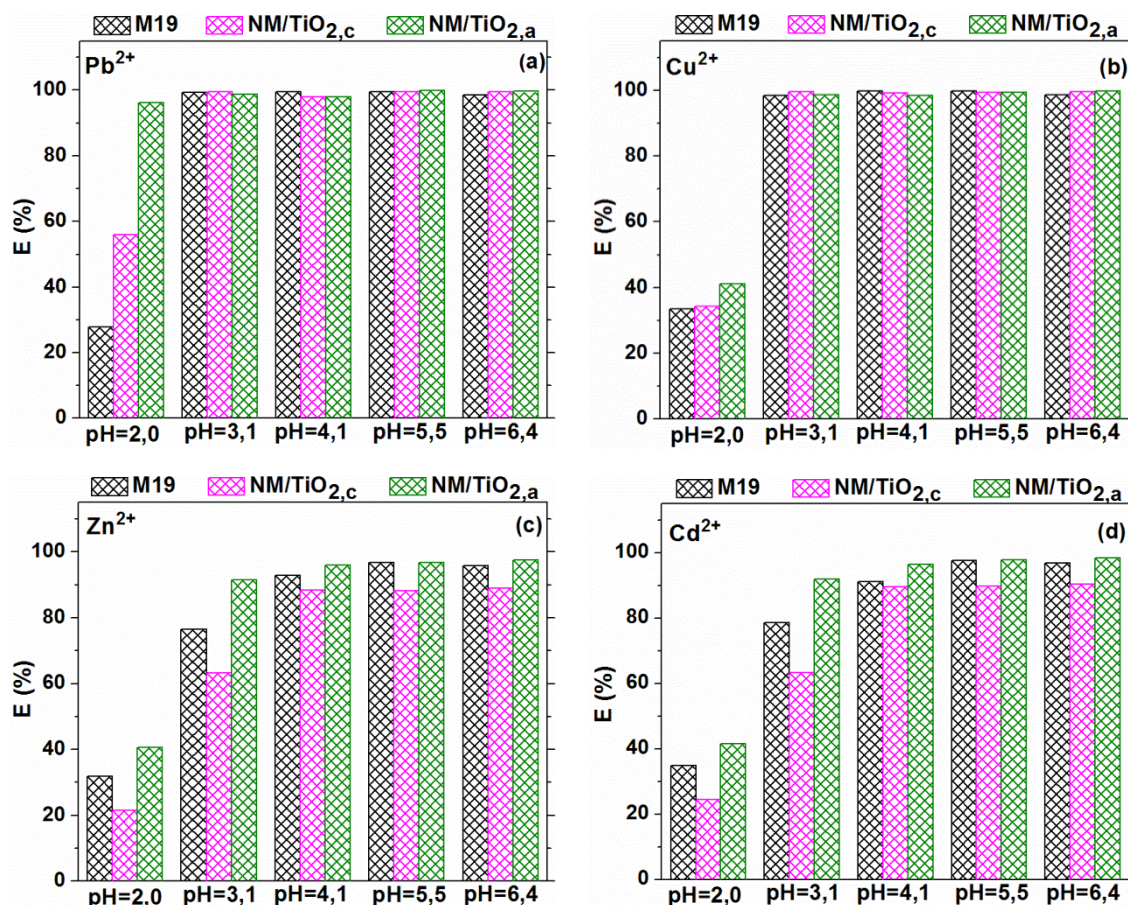
Dobijeni rezultati prikazani na slici 34. ukazuju da ispitivani adsorbensi imaju iste vrednosti pH_{PZC} ($pH_{PZC}=9,1 \pm 0,2$) što ukazuje da mehaničko mlevenje kako u odsustvu tako i u prisustvu aditiva nije imalo uticaja na vrednosti pH_{PZC} .

4.2.2. Adsorpcija teških metala na kompozitu prirodna glina-TiO₂

U cilju određivanja uticaja aditiva, bilo TiO_{2,c} ili TiO_{2,a}, na adsorpciona svojstva NM u smislu uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora velike kiselosti ($pH < 4$), urađena je serija eksperimenata adsorpcije Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na mehanohemijski sintetisanim kompozitima; ispitan je uticaj pH vodenog rastvora, masenog udela (mas.%) aditiva u kompozitu i ukupne početne koncentracije rastvora teških metala. Dobijeni rezultati upoređeni su sa rezultatima adsorpcije ispitivanih jona na M19 glini, a razlika u adsorpcionom ponašanju objašnjena je mikrostrukturnim promenama izazvanim mlevenjem u prisustvu aditiva.

4.2.2.1. Uticaj pH vrednosti

Uticaj pH vrednosti vodenog rastvora teških metala na efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona primenom $\text{NM/TiO}_{2,c}$ i $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita, ispitan je variranjem pH vrednosti vodenog rastvora ispitivanih teških metala u opsegu od 2,0 do 6,4 (slika 35a-d.).



Slika 35. Uticaj pH na adsorpciju (a) Pb^{2+} , (b) Cu^{2+} , (c) Zn^{2+} i (d) Cd^{2+} jona na M19 glini, $\text{NM/TiO}_{2,c}$ i $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozitima. **Uslovi:** ukupna početna koncentracija rastvora teških metala, 50 mg dm^{-3} ; pH 2,0-6,4; vreme kontakta, 60 min.

Rezultati prikazani na slici 35 a-d. ukazuju na veliku zavisnost adsorpcije Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na M19 glini, $\text{NM/TiO}_{2,a}$ i $\text{NM/TiO}_{2,c}$ kompozitima od pH vrednosti vodenog rastvora. Kao što se može videti, efikasnosti uklanjanja jona teških metala primenom ispitivanih adsorbenasa rastu sa porastom pH vrednosti rastvora i dostižu maksimalne vrednosti od $\sim 99\%$ za Pb^{2+} i Cu^{2+} jone i $\sim 95\%$ za Zn^{2+} i Cd^{2+} jone u opsegu pH od 4,0-6,4. Niža efikasnost uklanjanja jona teških metala iz vodenih

rastvora čiji je $\text{pH} < 4$ rezultat je elektrostatičkog odbijanja pozitivno naelektrisanih jona i protonovanih aktivnih mesta ispitivanih adsorbenasa. Dalje, posmatrajući rezultate prikazane na slici 35a-d, primećuje se da u oblasti veoma kiselih vodenih rastvora ($\text{pH} 2 - 3$), NM/TiO_{2,a} kompozit pokazuje znatno bolja adsorpciona svojstva u odnosu na M19 glinu; efikasnosti uklanjanja Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona iz kiselih vodenih rastvora ($\text{pH} 2$) u odnosu na M19 glinu povećane su sa 56% na 96%, 34% na 41%, 21% na 41% i 24% na 41%. S druge strane, vrednosti efikasnosti uklanjanja ispitivanih jona teških metala iz jako kiselih vodenih rastvora ($\text{pH} \sim 2$) ukazuju da se NM/TiO_{2,c} kompozit u odnosu na M19 glinu pokazao kao bolji adsorbens samo za Pb²⁺ i Cu²⁺ jone.

Imajući u vidu da zbog toga što NM/TiO_{2,c} i NM/TiO_{2,a} kompoziti imaju: približne vrednosti prosečnih veličina čestica (slika 31.), veoma sličnu morfologiju i raspodelu čestica aditiva na matriksu gline (slike 32. i 33.), kao i iste vrednosti pH_{PZC} (slika 34.), razlika u adsorpcionom ponašanju može se pripisati jedino različitim kristalnim strukturama aditiva, odnosno TiO₂ koji su korišćeni za pripremu kompozita. Literaturnim pregledom je potvrđeno da kristalni i amorfni TiO₂ poseduju različita adsorpciona svojstva [180,182]. Kana (*Kanna*) i saradnici su pokazali da je kapacitet adsorpcije amorfnog TiO₂ za Mn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ i Pb²⁺ jone veći u odnosu na adsorpcioni kapacitet kristalnog TiO₂. Veći adsorpcioni kapacitet amorfnog TiO₂ pripisan je manjim česticama, neuređenoj strukturi površine, velikoj specifičnoj površini i gustini adsorpcionih mesta [182]. Zatim, rezultati istraživanja Ksia (*Xie*) i Gaoa (*Gao*) takođe su potvrdili veći adsorpcioni kapacitet anatasa u odnosu na rutil i pripisali ga većoj površinskoj energiji, hrapavoj površini i nezasićenim kiseoničnim vezama koje omogućavaju lakšu hemisorpciju katjona i lakše formiranje kompleksa katjon-površinski kiseonik ili lakše prodiranje katjona u strukturne šupljine ispod gornjih površinskih slojeva minerala [180].

Prema tome, u slučaju mehanohemijski sintetisanog kompozita NM/TiO_{2,a}, koji je ispitivan u okviru ove teze, može se zaključiti da kristalna struktura TiO₂ određuje njegova adsorpciona svojstva.

4.2.2.2. Uticaj masenog udela TiO_2

Udeo aditiva (mas.%) u kompozitu igra veoma važnu ulogu u njegovom adsorpcionom ponašanju. Variranjem masenog udela (mas.%) u opsegu od 2 – 20% ispitano je uticaj navedenog parametra na efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona pomoću $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita (tabela 9.).

Tabela 9. Uticaj udela $\text{TiO}_{2,a}$ (mas.%) na efikasnosti uklanjanja jona teških metala pri različitim pH vrednostima. **Uslovi:** ukupna koncentracija rastvora teških metala, 50 mg dm^{-3} ; vreme kontakta, 60 min; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .

NM/ $\text{TiO}_{2,a}$					
Udeo $\text{TiO}_{2,a}$ (mas.%)	pH	$E_{\text{Pb}^{2+}}$ (%)	$E_{\text{Cu}^{2+}}$ (%)	$E_{\text{Zn}^{2+}}$ (%)	$E_{\text{Cd}^{2+}}$ (%)
0	2,0	28	34	32	35
2		59	34	33	35
10		86	38	37	38
20		96	41	41	41
0	3,1	99	98	76	79
2		99	98	77	79
10		99	97	87	85
20		99	99	91	92
0	4,1	100	100	93	91
2		99	98	92	92
10		99	99	93	95
20		98	98	96	96
0	5,5-6,4	99	99	96	97
2		99	99	97	98
10		99	99	96	97
20		99	100	97	98

Dobijeni eksperimentalni podaci potvrdili su pretpostavku da je maseni udeo (mas.%) $\text{TiO}_{2,a}$ u kompozitu bitan faktor koji utiče na efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora, naročito u oblasti niskih pH. Kao što se može primetiti sa povećanjem masenog udela $\text{TiO}_{2,a}$ u kompozitu od 2 do 20 mas.%, efikasnost uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona iz kiselih vodenih rastvora (pH~2)

povećana je sa 59% na 96%, 34% na 41%, 33% na 41% i 35 na 41%. Dakle, rezultati su ukazali da je u mehanohemijski sintetisanim kompozitima optimalna količina $\text{TiO}_{2,a}$ 20 mas.%.

4.2.2.3. Uticaj početne koncentracije multimetalnog rastvora na efikasnost adsorpcije teških metala na kompozitu prirodna glina- TiO_2

Promenom ukupne koncentracije rastvora teških metala, C_i (mg g^{-1}), u opsegu 25 do 800 mg dm^{-3} , odnosno promenom koncentracije pojedinačnih jona od 6,25 do 200 mg dm^{-3} u multimetalnom rastvoru pH 5,5, ispitan je uticaj ovog parametra na adsorpciju Pb^{2+} i Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona na $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozitu (tabela 10.).

Tabela 10. Uticaj ukupnih početnih koncentracija rastvora teških metala, C_i (mg g^{-1}), na efikasnosti uklanjanja, $E(\%)$, i ravnotežne adsorpcione kapacitete, q_e (mg g^{-1}) Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona. **Uslovi:** vreme kontakta, 60 min; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .

Adsorbens	C_i	Pb^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}		Cd^{2+}	
		E	q_e	E	q_e	E	q_e	E	q_e
$\text{NM/TiO}_{2,a}$	25	100	3,1	100	3,1	100	3,1	100	3,1
	50	100	6,2	100	6,2	99	6,2	99	6,2
	100	100	12,5	100	12,5	60	7,5	71	8,9
	200	99	24,8	92	23,1	34	8,6	40	9,9
	400	96	47,9	66	33,2	20	10,2	23	11,3
	600	85	63,7	53	39,7	16	12,2	16	12,1
	800	71	71,2	44	43,7	14	13,7	12	12,4

Smanjenje efikasnosti uklanjanja Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} jona sa povećanjem početne koncentracije jona teških metala u vodenim rastvorima posledica je zasićenja dostupnih adsorpcionih mesta $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita. S druge strane, ravnotežni adsorpcioni kapaciteti, q_e , pokazuju suprotan, odnosno rastući trend promena vrednosti

u odnosu na vrednosti efikasnosti uklanjanja jona teških metala što je rezultat jačih privlačnih sila između aktivnih mesta NM/TiO_{2,a} kompozita i jona metala.

4.2.2.4. Adsorpcione izoterme

Rezultati dobijeni za adsorpciju Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na NM/TiO_{2,a} kompozitu pri različitim polaznim koncentracijama ispitivanih metala u vodenom rastvoru (25 - 600 mg dm⁻³) (tabela 4P, *Prilog*) analizirani su Langmirovim i Frojndlihovim izotermnim modelom kako bi se odredila površinska svojstva, odnosno afinitet površine NM/TiO_{2,a} kompozita ka Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jonima. Nelinearni i linearni oblici Langmirove i Frojndlihove izoterme za NM/TiO_{2,a} kompozit prikazani su na slikama 5A. i 6A. datim u *Prilogu*, a vrednosti parametara i korelacionih koeficijenata predstavljene su u tabeli 11.

Tabela 11. Parametri Langmirove i Frojndlihove izoterme za adsorpciju Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na NM/TiO_{2,a} kompozitu.

Teški metal	Langmirova izoterma			Frojndliхова izoterma		
	q _m	K _L	R ²	K _F	N	R ²
NM/TiO _{2,a}						
Pb ²⁺	71,1	1,17	0,99	26,2	3,30	0,91
Cu ²⁺	42,9	0,40	0,99	16,4	4,66	0,88
Zn ²⁺	15,4	0,12	0,97	6,6	8,71	0,86
Cd ²⁺	13,8	0,32	0,99	6,9	8,43	0,92
*Uslovi: pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm ⁻³ ; vreme kontakta, 60 min.						

Veće vrednosti korelacionog koeficijenta Langmirove izoterme sugerišu na monoslojnu adsorpciju Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na površini NM/TiO_{2,a} kompozita. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti, q_m, NM/TiO_{2,a} kompozita za Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jone određeni Langmirovim izotermnim modelom iznose 71,1; 42,9; 15,4 i 13,8 mg g⁻¹ i ukazuju da je redosled vezivanja ispitivanih jona teških metala na površini NM/TiO_{2,a} kompozita isti kao i u slučaju NM i M19 glina (Pb²⁺>Cu²⁺>Zn²⁺>Cd²⁺, Irving-Vilijamsova serija) [170]. Dalje, poređenjem maksimalnih adsorpcionih kapaciteta, q_m, NM/TiO_{2,a} kompozita za Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jone sa maksimalnim adsorpcionim

kapacitetima određenim za M19 glinu (42,6; 34,6; 16,0 i 14,1 mg g⁻¹, tabela 7.), zaključeno je da NM/TiO_{2,a} kompozit poseduje veći adsorpcioni kapacitet samo za Pb²⁺ i Cu²⁺ jone.

S obzirom da pregledom literature nisu pronađeni podaci o mehanosintezi kompozita gline sa TiO₂, te činjenici da je u okviru ove disertacije ispitivana istovremena adsorpcija četiri teška metala na NM/TiO_{2,a} kompozitu, vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta, q_m, ispitivanog kompozita određene za Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jone, nije moguće uporediti sa literaturnim vrednostima.

4.3. Mehanički modifikovane gline i kompozit prirodna glina-TiO₂ nakon starenja

Rezultati istraživanja prezentovani u dostupnoj literaturi su pokazali da se hemijska svojstva i kristalne forme različitih materijala mogu menjati sa vremenom, odnosno usled starenja materijala [183–186]. Jedini dostupan rad o uticaju vremena na svojstva glina jeste rad Gaidzinskog i saradnika koji je pokazao da usled delovanja vlage dolazi do promene mehaničkih osobina glina sa vremenom [186]. Međutim i pored određenog, ne mnogo velikog, broja radova u kojima je ispitivan uticaj mehaničke modifikacije različitih prirodnih glina na njena adsorpciona svojstva, ne postoje podaci o stabilnosti modifikovanih glina sa vremenom. Takođe, ne postoje podaci ni o mehanohemijski sintetisanim kompozitima, pa samim time nema podataka ni o njenoj stabilnosti sa vremenom.

4.3.1. Adsorpcija teških metala na mehanički modifikovanim glinama i kompozitu prirodna glina-TiO₂ nakon starenja

Pošto su se u prvim fazama istraživanja M19 glina i NM/TiO_{2,a} kompozit pokazali kao najbolji adsorbensi za ispitivane teške metale, ispitana je njihova stabilnost sa vremenom (proces starenja). Takođe, posmatrana je i stabilnost uzorka M2 gline pored M19 gline zbog male razlike u adsorpcionom ponašanju, a znatno kraćem vremenu potrebnom za modifikaciju uzorka. Razlike u adsorpcionom ponašanju su povezane sa mikrostrukturnim promenama adsorbenasa izazvanim starenjem uzoraka.

4.3.1.1. Uticaj vremena starenja

Uticaja vremena starenja na adsorpciona svojstva M2 i M19 glina i NM/TiO_{2,a} kompozita određen je poređenjem rezultata dobijenih za adsorpciju Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na sveže sintetisanim uzorcima i uzorcima koji su starili tri, šest i/ili dvanaest meseci, tabela 12.

Tabela 12. Efikasnosti uklanjanja, E (%) i ravnotežni adsorpcioni kapaciteti, q_e (mg g⁻¹) ispitivanih jona teških metala dobijeni za različita vremena starenja M2, M19 i NM/TiO_{2,a}*.

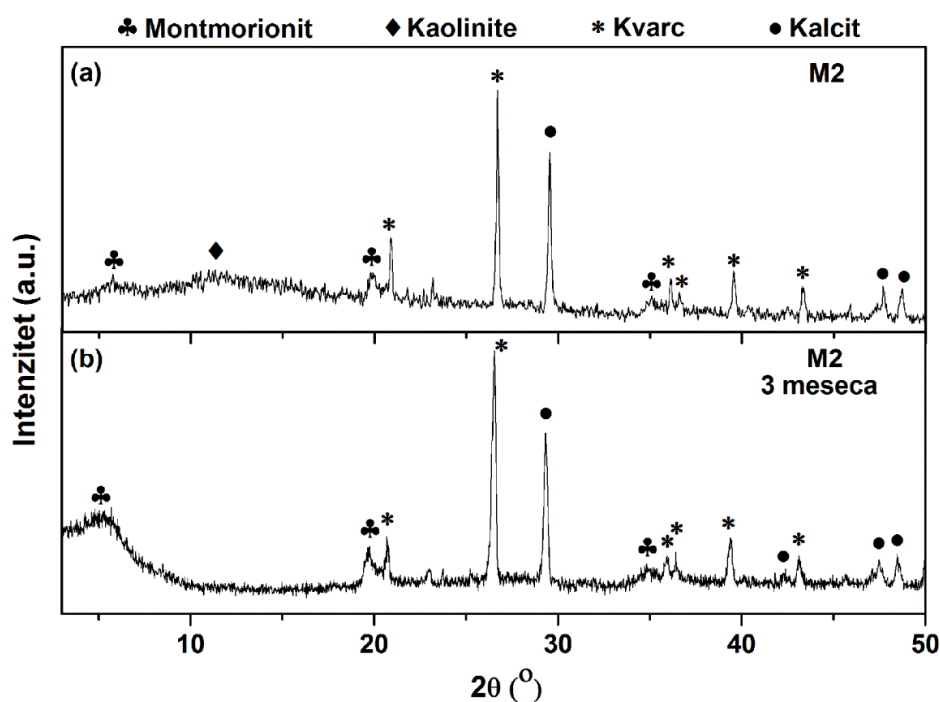
Adsorbensi	E(%)				q _e (mg g ⁻¹)			
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
NM	94,7	89,2	61,6	60,8	6,0	5,4	3,8	3,7
M2	99,0	99,2	95,0	93,8	6,2	6,2	5,9	5,9
M2 3 meseca	93,6	91,6	59,7	60,3	5,9	5,7	3,7	3,8
M19	99,5	99,8	98,7	97,5	6,2	6,2	6,2	6,1
M19 3 meseca	99,0	99,1	73,6	71,1	6,2	6,2	4,6	4,4
M19 6 meseci	99,6	99,7	65,8	64,3	6,2	6,2	4,1	4,0
M19 12 meseci	99,9	99,9	65,2	63,8	6,2	6,2	4,1	4,0
NM/TiO _{2,a}	99,8	99,6	97,1	98,1	6,2	6,2	6,1	6,1
NM/TiO _{2,a} 3 meseca	99,0	99,3	96,7	97,8	6,2	6,2	6,0	6,1
NM/TiO _{2,a} 6 meseci	99,3	99,4	92,7	93,4	6,2	6,2	5,8	5,8
NM/TiO _{2,a} 12 meseci	99,5	99,5	81,8	83,5	6,2	6,2	5,1	5,2
*Uslovi: pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm ⁻³ ; vreme kontakta, 60 min.								

Rezultati prikazani u tabeli 12. jasno ukazuju da se adsorpciona svojstva ispitivanih adsorbenasa menjaju sa vremenom. Vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona ukazuju da M2 glina podleže procesu starenja

znatno brže nego M19 glina i NM/TiO_{2,a} kompozit; M2 glina zadržava poboljšana adsorpciona svojstva u odnosu na NM glinu tri meseca, M19 glina šest meseci, a NM/TiO_{2,a} kompozit oko dvanaest meseci. Takođe, može se primetiti da starenje uzorka ima jači uticaj na afinitet mehanohemijski sintetisanih uzoraka gline ka Zn²⁺ i Cd²⁺ jonima u odnosu na Pb²⁺ i Cu²⁺ jone. Na primer, vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta za Zn²⁺ i Cd²⁺ jone određene za M19 glinu koja je starila oko dvanaest meseci su za oko 34% niže u odnosu na njihove vrednosti određene za sveže pripremljenu M19 glinu. Takođe, vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta NM/TiO_{2,a} kompozita za Zn²⁺ i Cd²⁺ jone su za oko 16% niže nakon dvanaest meseci starenja što ukazuje na njegovu veću stabilnost u odnosu na M19 glinu.

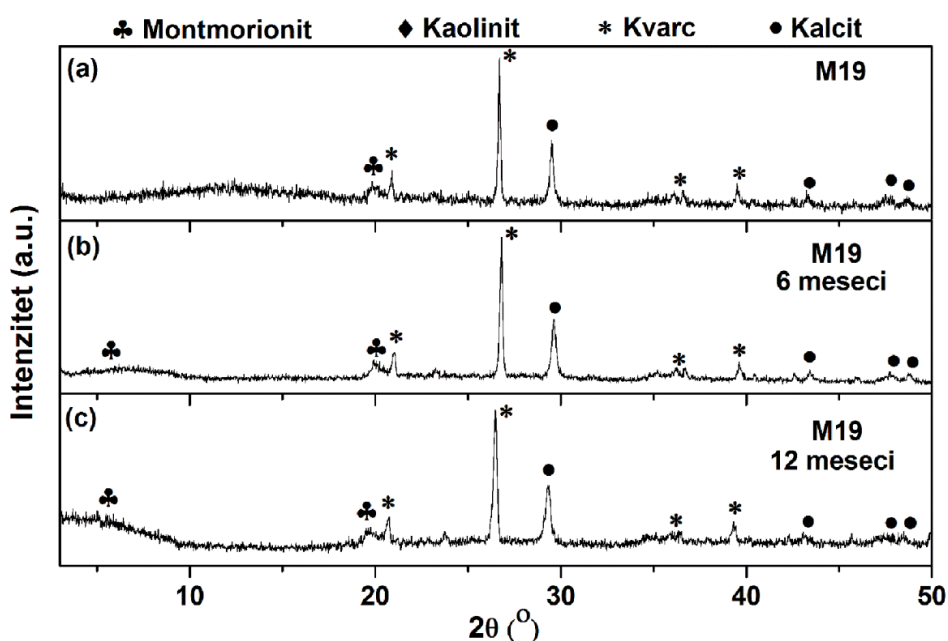
Razlika u adsorpcionom ponašanju uzoraka mlevenih glina i kompozita sa različitim vremenima starenja pripisana je razlikama u mikrostrukturnim promenama uzoraka koje nastaju sa vremenom. Uticaj procesa starenja na mikrostrukturu M2 i M19 gline i NM/TiO_{2,a} kompozita ispitan je RSA i PSD analizom, a dobijeni rezultati su prikazani na slikama 36. – 39.

Na slici 36. prikazani su difraktogrami (a) sveže sintetisane i (b) tri meseca stare M2 gline.



Slika 36. Difraktogrami M2 gline (a) sveže sintetisane i (b) tri meseca stare.

Primetno povećanje intenziteta difrakcionog maksimuma glinenog minerala Mt i pomeranje ka nižim uglovima, odnosno sa položaja $2\theta=5,83^\circ$ na $2\theta=5,24^\circ$ ukazuje na rekristalizaciju delimično amorfizovanog Mt u uzorku M2 gline nakon starenja od tri meseca. Pretpostavlja se da se zaostali kristaliti u delimično amorfnom uzorku M2 gline ponašaju kao nukleacioni centri za relativno brzu nukleaciju i rast Mt glinenog minerala. S druge strane, odsustvo difrakcionog maksimuma K na položaju $2\theta=12,22^\circ$ koji je nakon 2h mlevenja bio jasno uočljiv, ukazuje na potpuno narušavanje njegove slojevitih struktura nakon tri meseca starenja.

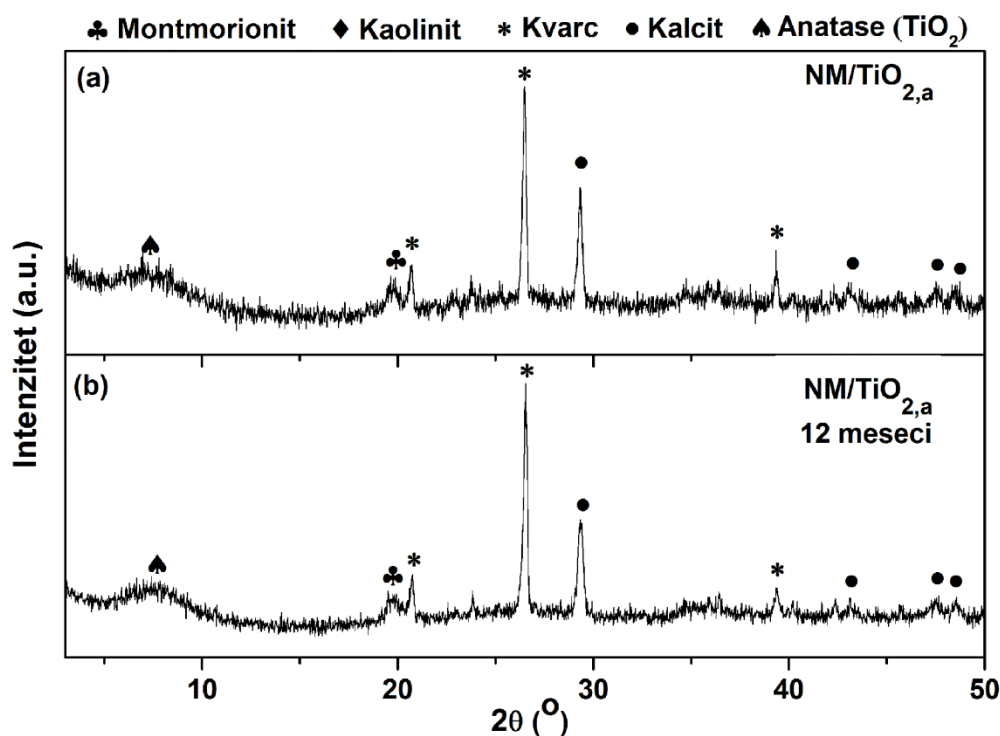


Slika 37. Difraktogrami M19 gline (a) sveže sintetisane, (b) šest i (c) dvanaest meseci stare.

Difraktogrami M19 gline sa dužim vremenima starenja, tj. od šest i dvanaest meseci, ukazuju na isti trend mikrostrukturnih promena koje su primećene i na difraktogramu M2 gline nakon tri meseca starenja, slika 37a-c. Veći intenzitet difrakcionog maksimuma Mt koji se primećuje na difraktogramu M19 koja je starila dvanaest meseci ukazuje na izraženiji stepen rekristalizacije pomenutog glinenog minerala u odnosu na M19 glinu koja je starila šest meseci.

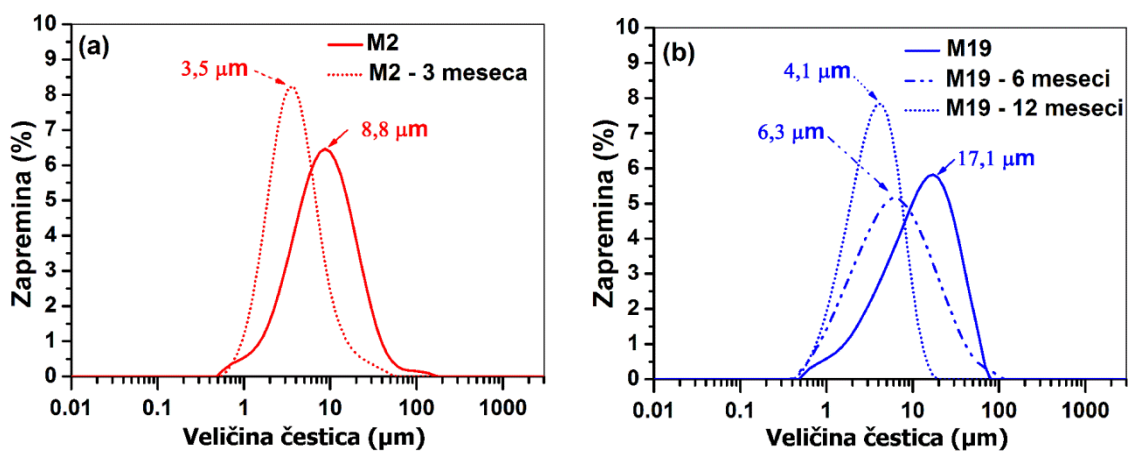
S druge strane, na osnovu difraktograma NM/TiO_{2,a} kompozita, čije je vreme starenja dvanaest meseci, nije moguće proceniti uticaj procesa starenja na njihovu

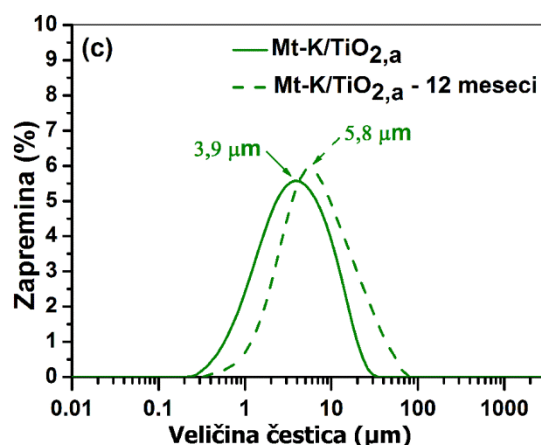
mikrostrukturu, zbog preklapanja difrakcionih maksimuma $\text{TiO}_{2,a}$ i glinenih minerala Mt i K u oblasti malih uglova ($2\theta=6-10^\circ$).



Slika 38. Difraktogrami NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ kompozita (a) sveže sintetisanog, (b) šest i (c) dvanaest meseci starog.

Međutim, mikrostrukturne promene uzoraka nastale usled starenja ogledaju se i kroz promenu veličine čestica. Krive raspodele veličine čestica M2 i M19 glina i NM/ $\text{TiO}_{2,a}$ kompozita prikazane su na slici 39a-c.





Slika 39. Raspodela veličine čestica uzoraka pre i posle starenja od tri, šest i/ili dvanaest meseci: **(a)** M2, **(b)** M19 i **(c)** NM/TiO_{2,a}.

Kriva raspodele M2 uzorka sa vremenom starenja od tri meseca ukazuje na užu raspodelu veličine čestica sa manjom prosečnom veličinom od 3,5 μm u odnosu na sveže sintetisanu M2 glinu (slika 39.). Dakle, rezultati PSD analize ukazuju na reorganizaciju čestica M2 gline usled rekristalizacije čestica glinenog minerala Mt, što je u saglasnosti sa rezultatima RSA analize. Međutim, M19 glina i NM/TiO_{2,a} kompozit pokazuju suprotan trend promena veličine čestica sa vremenom starenja u odnosu na M2 glinu. Kao što se može videti na slikama 39b. i 39c., nakon dvanaest meseci starenja prosečna veličina čestica M19 gline i NM/TiO_{2,a} kompozita blago je povećana.

Dakle, na osnovu prethodno iznetih zapažanja o uticaju vremena starenja na mikrostrukturu ispitivanih adsorbenasa (slike 36. – 39.), može se reći da duže zadržavanje poboljšanih adsorpcionih svojstava NM/TiO_{2,a} kompozita u odnosu na M19 glinu, sa istim vremenom starenja (dvanaest meseci), rezultat je stabilizujućeg efekta čestica aditiva, koje usled dobre disperzije na matriksu gline usporavaju reorganizaciju i rekristalizaciju čestica gline (slika 33a.). Delimično smanjenje efikasnosti uklanjanja Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona usled starenja kompozita pripisano je povećanju prosečne veličine čestica, odnosno blagoj tendenciji kompozita ka formiranju agregata i smanjenju broja aktivnih mesta.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove disertacije ispitana je primenljivost metode mehaničkog mlevenja za poboljšanje adsorpcionih svojstava prirodne gline (rudnik „Bogovina“, Bor, Istočna Srbija) i sintezu kompozita prirodna glina/TiO₂. Mikrostruktura i morfologija početne, nemodifikovane gline, zatim mehanički modifikovanih glina i mehanohemijski sintetisanog kompozita ispitana je primenom rendgenostrukturne analize (RSA), laserske metode za određivanje raspodele veličine čestica (PSD), ravnotežne metode za određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Primenljivost ispitivanih adsorbenasa za istovremeno uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona iz vodenih rastvora ispitana je određivanjem ključnih parametara adsorpcije, odnosno vremena kontakta, pH vrednosti vodenog rastvora, koncentracije adsorbensa i ukupne početne koncentracije rastvora teških metala.

Rezultati rendgenostrukturne analize NM gline su pokazali prisustvo interstratifikovanih Mt/K glinenih minerala. Analizom raspodele veličine čestica utvrđeno je da uzorak poseduje široku monomodalnu raspodelu čestica u opsegu 0,4 – 200 μm, sa prosečnom veličinom čestica od 27 μm. Mehaničkim mlevenjem prirodne gline u trajanju u 1h, 2h, 10h i 19h tipična struktura glinenih minerala je potpuno narušena: došlo je do razaranja slojevite strukture, amorfizacije i aglomerizacije čestica gline, a prosečna veličina čestica je smanjenja za faktor 2,8-3,2.

Rezultati adsorpcije su pokazali da je NM glina efikasan adsorbens za istovremeno uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona iz vodenih rastvora čiji je pH u opsegu 4,5-6,5. Postignuto poboljšanje njenih adsorpcionih svojstava je pripisano strukturnim promenama koje su dovele do povećanja broja mesta dostupnih za adsorpciju. Adsorpcija ispitivanih jona teških metala na NM, M1, M2, M10 i M19 glinama pokorava se Langmirovom izotermnom modelu adsorpcije što ukazuje na monoslojnu adsorpciju, na energetski homogenoj površini. Najveće vrednosti maksimalnih (Langmirovih) adsorpcionih kapaciteta dobijene su za M19 glinu i iznosile su (42,6 mg g⁻¹ (Pb²⁺), 34,6 mg g⁻¹ (Cu²⁺), 16,0 mg g⁻¹ (Zn²⁺) i 14,1 mg g⁻¹ (Cd²⁺)).

Rendgenostrukturnom analizom utvrđeno je prisustvo difrakcionih maksimuma na položajima koji odgovaraju refleksiji sa kristalografskih ravni ortorombičnog i tetragonalnog TiO₂ čime je potvrđena sinteza kompozita NM gline sa TiO_{2,a} i TiO_{2,c}

metodom mehaničkog mlevenja. Rezultati mikrostrukturne i morfološke karakterizacije pokazali su da mehanohemijski sintetisani NM/TiO_{2,a} i NM/TiO_{2,c} kompoziti imaju monomodalnu raspodelu čestica sa prosečnim veličinama 4,6 μm i 3,9 μm, bliske vrednosti pH_{PZC} (9,2 i 9,3) i sličnu morfologiju (čestice nepravilnog oblika, prisustvo aglomerata i nepotpuna homogenost raspodele aditiva na matriksu gline). Optimalni udeo aditiva u kompozitu je iznosio 20 mas.%.

Analizom rezultata adsorpcije potvrđena je primenljivost mehanohemijski sintetisanih kompozita sa 20 mas.% aditiva (TiO_{2,a} i TiO_{2,c}) za istovremeno uklanjanje Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona iz jako kiselih vodenih rastvora (pH < 3). Poredeći efikasnosti uklanjanja ispitivanih jona teških metala iz sintetisanih kompozita, utvrđeno je da u odnosu na M19 glinu, NM/TiO_{2,a} kompozit poseduje bolja adsorpciona svojstva za sva četiri ispitivana teška metala, dok NM/TiO_{2,c} kompozit samo za Pb²⁺ i Cu²⁺ jone. Razlika u adsorpcionom ponašanju ispitivanih kompozita pripisana je različitim kristalnim strukturama aditiva. Adsorpcija Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona na NM/TiO_{2,a} kompozitu pokorava se Lagmirovom izotermnom modelu adsorpcije što ukazuje na hemisorpciju kao dominantni mehanizam uklanjanja ispitivanih jona teških metala iz vodenih rastvora. Takođe, mehanosintezom kompozita NM gline sa 20 mas.% TiO_{2,a} rešen je problem niskih efikasnosti uklanjanja jona iz vodenih rastvora velike kiselosti (pH < 3), kada je primenljivost NM gline ograničena.

Ispitivanjem uticaja vremena starenja na adsorpciona svojstva M2 i M19 glina i NM/TiO_{2,a} kompozita utvrđeno je da se njihovo adsorpciono ponašanje menja usled procesa starenja. Vrednosti ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ i Cd²⁺ jona određene za ispitivane adsorbense ukazuju da NM/TiO_{2,a} kompozit najsporije podleže procesu starenja; M2 glina zadržava poboljšana adsorpciona svojstva u odnosu na NM glinu tri meseca, M19 glina oko šest, a NM/TiO_{2,a} kompozit oko dvanaest meseci.

Različit „odgovor” ispitivanih adsorbenasa na proces starenja rezultat su različitog stepena mikrostrukturnih promena kao što je: stepen amorfizacije Mt glinenog minerala i blago smanjenje prosečne veličine čestica. Sporije starenje NM/TiO_{2,a} kompozita u poređenju sa M2 i M19 glinama pripisano je stabilizujućem efektu dobro

dispergovanih $\text{TiO}_{2,a}$ čestica na matriksu gline koje sprečavaju rekristalizaciju čestica $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita.

Dakle, rezultati istraživanja obuhvaćeni ovom tezom su potvrdili primenljivost metode mehaničkog mlevenja za poboljšanje adsorpcionih svojstava NM gline i mehanosintezu $\text{NM/TiO}_{2,a}$ kompozita. Prema tome, slobodno se može reći da je metoda mehaničkog mlevenja efikasna, ekonomična i ekološki bezbedna metoda modifikacije i sinteze materijala.

6. LITERATURA

1. V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, First Ed. (Elsevier B.V., Amsterdam, 2006).
2. S. Sharma, *Heavy Metals in Water* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015).
3. A. B. Pérez-Marín, A. Ballester, F. González, M. L. Blázquez, J. A. Muñoz, J. Sáez, and V. M. Zapata, *Bioresour. Technol.* **99**, 8101 (2008).
4. Z. Reddad, C. Gérente, Y. Andrès, J. F. Thibault, and P. Le Cloirec, *Water Res.* **37**, 3983 (2003).
5. D. Tyteca, *J. Ind. Ecol.* **2**, 61 (1999).
6. N. Veljković, D. Vidojević, and M. Jovičić, *Uticaji Zagađujućih Materija Iz Urbanih Otpadnih Voda Na Životnu Sredinu I Zdravlje* (2010).
7. T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W. H. Lo, and S. Babel, *Chem. Eng. J.* **118**, 83 (2006).
8. F. Fu and Q. Wang, *J. Environ. Manage.* **92**, 407 (2011).
9. F. Gode and E. Pehlivan, *J. Hazard. Mater.* **136**, 330 (2006).
10. I. Holclajtner-Antunović, *Opšti Kurs Fizičke Hemije* (Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2000).
11. J. A. Graham, F. J. Miller, M. J. Daniels, E. A. Payne, and D. E. Gardner, *Environ. Res.* **16**, 77 (1978).
12. J. de P. P. Atkins, *The Rates of Chemical Reactions*, Eight edit (W.H. Freeman and Company, New York, 2006).
13. P. Pavasant, R. Apiratikul, V. Sungkhum, P. Suthiparinyanont, S. Wattanachira, and T. F. Marhaba, *Bioresour. Technol.* **97**, 2321 (2006).
14. K. Mohanty, D. Das, and M. N. Biswas, *Adsorption* **12**, 119 (2006).
15. V. P. Evangelou, *Environmental Soil and Water Chemistry* (1998).
16. M. N. Rashed, *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment* (InTech, 2013).
17. O. Hernandez-Ramirez and S. M. Holmes, *J. Mater. Chem.* **18**, 2751 (2008).
18. X. Wang, Y. Guo, L. Yang, M. Han, J. Zhao, and X. Cheng, *J. Environ. Anal. Toxicol.* **2**, (2012).

19. S. D. P. M. J. Ayotamuno, R. B. Kogbara, S. O. T. Ogaji, *Appl. Energy* **83**, 1249 (2006).
20. K. K. Panday, G. Prasad, and V. N. Singh, *Water Res.* **19**, 869 (1985).
21. M. A. M. Khraisheh, Y. S. Al-degs, and W. A. M. Mcminn, *Chem. Eng. J.* **99**, 177 (2004).
22. S. Montinaro, A. Concas, M. Pisu, and G. Cao, *Chem. Eng. J.* **142**, 271 (2008).
23. G. Macch, D. Marani, and G. Tiravanti, *Environ. Technol. Lett.* **7**, 431 (1986).
24. V. C. Renge, S. V Khedkar, and S. V Pande, *Sci. Revs. Chem. Commun.* **2**, 580 (2012).
25. N. H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, and T. H. Nguyen, *Carbon N. Y.* **44**, 2569 (2006).
26. C. Lu, S. Xu, M. Wang, L. Wei, S. Liu, and C. Liu, *Carbon N. Y.* **45**, 206 (2007).
27. L. Monser and N. Adhoum, *Sep. Purif. Technol.* **26**, 137 (2002).
28. D. J. Malik, V. Strelko, M. Streat, and A. M. Puziy, *Water Res.* **36**, 1527 (2002).
29. J. W. Shim, S. J. Park, and S. K. Ryu, *Carbon N. Y.* **39**, 1635 (2001).
30. J. R. Rangel-Mendez and M. Streat, *Water Res.* **36**, 1244 (2002).
31. B. Jovanović, D. Ljibisavljević, and Lj. Rajaković, *Vodoprivreda* **43**, 127 (2011).
32. M. Vaca Mier, R. Lopez Callejas, R. Gehr, B. E. Jimenez Cisneros, and P. J. J. Alvarez, *Water Res.* **35**, 373 (2001).
33. S. Babel and T. A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater. B* **97**, 219 (2003).
34. P. Bose, M. Aparna Bose, and S. Kumar, *Adv. Environ. Res.* **7**, 179 (2002).
35. I. W. Nah, K. Y. Hwang, C. Jeon, and H. B. Choi, *Miner. Eng.* **19**, 1452 (2006).
36. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **211-212**, 317 (2012).
37. N. N. Nassar, *J. Hazard. Mater.* **184**, 538 (2010).
38. M. Xu, H. Wang, D. Lei, D. Qu, Y. Zhai, and Y. Wang, *J. Environ. Sci. (China)* **25**, 479 (2013).
39. Y. Zhai and H. Wang, *Desalin. Water Treat.* **1** (2015).
40. S. S. Tripathy, J. L. Bersillon, and K. Gopal, *Desalination* **194**, 11 (2006).
41. Q. Su, B. Pan, S. Wan, W. Zhang, and L. Lv, *J. Colloid Interface Sci.* **349**, 607 (2010).
42. T. K. Sen and M. V. Sarzali, *Chem. Eng. J.* **142**, 256 (2008).

43. P. Liang, T. Shi, and J. Li, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **84**, 315 (2004).
44. K. E. Engates and H. J. Shipley, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **18**, 386 (2011).
45. H. J. Shipley, K. E. Engates, and V. A. Grover, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20**, 1727 (2013).
46. E. Eren, *J. Hazard. Mater.* **165**, 63 (2009).
47. A. Sari, M. Tuzen, and M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* **144**, 41 (2007).
48. K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, *Adsorption* **12**, 185 (2006).
49. F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, First ed. (Elsevier Ltd, Amsterdam, 2006).
50. F. Uddin, *Metall. Mater. Trans. A* **39**, 2804 (2008).
51. F. Ullmann, W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J. F. Rounsaville, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Issue 4 (John Wiley and Sons, Weinheim, 1986).
52. K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, *Desalination* **272**, 66 (2011).
53. I. Chaari, E. Fakhfakh, S. Chakroun, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Rocha, and F. Jamoussi, *J. Hazard. Mater.* **156**, 545 (2008).
54. M. Eloussaief and M. Benzina, *J. Hazard. Mater.* **178**, 753 (2010).
55. S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, *Indian J. Chem. Technol.* **16**, 457 (2009).
56. T. Hongo, S. Yoshino, A. Yamazaki, A. Yamasaki, and S. Satokawa, *Appl. Clay Sci.* **70**, 74 (2012).
57. J. U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy, and V. P. Mallapur, *Comptes Rendus Chim.* **13**, 1359 (2010).
58. G. Suraj, C. S. P. Iyer, S. Rugmini, and M. Lalithambika, *Appl. Clay Sci.* **12**, 111 (1997).
59. D. L. Guerra, C. Airoidi, V. P. Lemos, and R. S. Angélica, *J. Hazard. Mater.* **155**, 230 (2008).
60. M. G. A. Vieira, A. F. A. Neto, M. L. Gimenes, and M. G. C. da Silva, *J. Hazard. Mater.* **177**, 362 (2010).
61. W. A. Carvalho, C. Vignado, and J. Fontana, *J. Hazard. Mater.* **153**, 1240 (2008).
62. K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 71 (2008).
63. K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, *Appl. Clay Sci.* **46**, 216 (2009).

64. K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, *Appl. Clay Sci.* **41**, 1 (2008).
65. D. L. Guerra and C. Airoidi, *J. Solid State Chem.* **181**, 2507 (2008).
66. A. Sdiri, T. Higashi, T. Hatta, F. Jamoussi, and N. Tase, *Chem. Eng. J.* **172**, 37 (2011).
67. A. Mockovčiaková, Z. Orolínová, and J. Škvarla, *J. Hazard. Mater.* **180**, 274 (2010).
68. S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6698 (2012).
69. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, I. Gržetić, P. Banković, B. Marković, and D. Jovanović, *Hem. Ind.* **62**, 131 (2008).
70. G. Zhao, X. Wu, X. Tan, and X. Wang, *Open Colloid Sci. J.* **4**, 19 (2011).
71. M. C. Floody, B. K. G. Theng, and M. L. Mora, *Clay Miner.* **44**, 161 (2009).
72. Zoltán Adamis, *Bentonite, Kaolin and Selected Clay Minerals* (Geneva, 2005).
73. P. Clausen, *Release Kinetics of Volatiles from Smectite Clay Minerals*, Swiss Federal Institute of Technology, 2009.
74. F. T. Madsen and M. Müller-Vonmoos, *Appl. Clay Sci.* **4**, 143 (1989).
75. H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite Sepiolite and Common Clays* (Elsevier, Amsterdam, 2007).
76. E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, and V. A. Drits, *Am. Mineral.* **90**, 1358 (2005).
77. C. Tournassat, S. Grangeon, P. Leroy, and E. Giffaut, *Am. J. Sci.* **313**, 395 (2013).
78. Š. Đarmati, D. Veselinović, I. Gržetić, and D. Marković, *Životna Sredina I Njena Zaštita* (Fakultet za primenjenu ekologiju, Beograd, 2006).
79. O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, and E. Mentasti, *Appl. Clay Sci.* **38**, 227 (2008).
80. A. J. Schwanke and S. B. C. Pergher, *Cerámica* **59**, 576 (2013).
81. G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils* (Oxford University Press, New York, 1984).
82. G. Sposito, N. T. Skipper, R. Sutton, S. H. Park, A. K. Soper, and J. A. Greathouse, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3358 (1999).
83. T. Undabeytia, S. Nir, G. Rytwo, E. Morillo, and C. Maqueda, *Clays Clay Miner.* **46**, 423 (1998).

84. T. Undabeytia, S. Nir, G. Rytwo, C. Serban, E. Morillo, and C. Maqueda, *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2677 (2002).
85. F. Wypych and K. G. Satyanarayana, *Clay Surfaces - Fundamentals and Applications*, First Ed. (Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2004).
86. K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, *Adv. Colloid Interface Sci.* **140**, 114 (2008).
87. M. Önal and Y. Sarikaya, *Powder Technol.* **172**, 14 (2007).
88. S. Bendou and M. Amrani, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2**, 404 (2014).
89. G. E. Christidis, P. W. Scott, and A. C. Dunham, *Appl. Clay Sci.* **12**, 329 (1997).
90. G. Jozefaciuk and G. Bowanko, *Clays Clay Miner.* **50**, 771 (2002).
91. G. Jozefaciuk and D. Matyka-Sarzynska, *Clays Clay Miner.* **54**, 220 (2006).
92. H. Noyan, M. Önal, and Y. Sarikaya, *Food Chem.* **105**, 156 (2007).
93. C. R. Reddy, Y. S. Bhat, G. Nagendrappa, and B. S. Jai Prakash, *Catal. Today* **141**, 157 (2009).
94. A. Steudel, L. F. Batenburg, H. R. Fischer, P. G. Weidler, and K. Emmerich, *Appl. Clay Sci.* **44**, 105 (2009).
95. M. Toor, B. Jin, S. Dai, and V. Vimonses, *J. Ind. Eng. Chem.* **21**, 653 (2014).
96. B. Tyagi, C. D. Chudasama, and R. V. Jasra, *Spectrochim. Acta Part A* **64**, 273 (2006).
97. F. R. Valenzuela and P. de S. Santos, *Quim. Nov.* **24**, 345 (2001).
98. E. Eren, B. Afsin, and Y. Onal, *J. Hazard. Mater.* **161**, 677 (2009).
99. X. Bi, H. Zhang, and L. Dou, *Pharmaceutics* **6**, 298 (2014).
100. K. V. Bineesh and D.-W. Park, in *Clay Types, Prop. Uses*, Chapter 12 (Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011), p. 20.
101. F. Hussin, M. K. Aroua, and W. M. A. W. Daud, *Chem. Eng. J.* **170**, 90 (2011).
102. M. L. Chávez-García, L. De Pablo-Galán, and M. P. Saucedo-Ramírez, *J. Mex. Chem. Soc.* **50**, 36 (2006).
103. C. Ouellet-Plamondon, R. J. Lynch, and A. Al-Tabbaa, *Appl. Clay Sci.* **67-68**, 91 (2012).
104. K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, *Sep. Purif. Technol.* **50**, 388 (2006).
105. S. Sen Gupta and K. G. Bhattacharyya, *J. Hazard. Mater.* **128**, 247 (2006).
106. H. E. Harsh, J.B., Doner, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 1034 (1984).
107. B. Lothenbach, G. Furrer, and R. Schulín, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1452 (1997).

108. T. Mishra and K. Parida, *J. Mater. Chem.* **7**, 147 (1997).
109. M. Altunlu and S. Yapar, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **306**, 88 (2007).
110. J. T. Klopprogge, E. Booy, J. B. H. Jansen, and J. W. Geus, *Clay Miner.* **29**, 153 (1994).
111. P. Salerno and S. Mendioroz, *Appl. Clay Sci.* **22**, 115 (2002).
112. T. Fatma and S. Balci, *G. U. J. Sci.* **21**, 21 (2007).
113. M. R. Sun Kou, S. Mendioroz, and M. I. Guijarro, *Thermochim. Acta* **323**, 145 (1998).
114. I. P. Okoye and C. Obi, *Res. J. Appl. Sci.* **6**, 443 (2011).
115. H. L. Del Castillo and P. Grange, *Appl. Catal. A Gen.* **103**, 23 (1993).
116. D. M. Manohar, B. F. Noeline, and T. S. Anirudhan, *Appl. Clay Sci.* **31**, 194 (2006).
117. C. Cooper, J. Q. Jiang, and S. Ouki, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**, 546 (2002).
118. S. Z. Li and P. X. Wu, *J. Hazard. Mater.* **173**, 62 (2010).
119. S. H. Lin and R. S. Juang, *J. Hazard. Mater.* **92**, 315 (2002).
120. L. G. Yan, X. Q. Shan, B. Wen, and G. Owens, *J. Hazard. Mater.* **156**, 499 (2008).
121. A. G. San Cristóbal, R. Castelló, M. A. Martín Luengo, and C. Vizcayno, *Appl. Clay Sci.* **49**, 239 (2010).
122. F. Perrin-Sarazin, M. Seperh, S. Bouaricha, and J. Denault, *Polym. Eng. Sci.* **49**, 651 (2009).
123. P. Mangiacapra, G. Gorrasi, A. Sorrentino, and V. Vittoria, *Carbohydr. Polym.* **64**, 516 (2006).
124. H. J. Lu, G. Z. Liang, X. Y. Ma, B. Y. Zhang, and X. B. Chen, *Polym. Int.* **53**, 1545 (2004).
125. C. M. Koo, H. T. Ham, M. H. Choi, S. O. Kim, and I. J. Chung, *Polymer (Guildf)*. **44**, 681 (2003).
126. F. Dellisanti and G. Valdré, *Appl. Clay Sci.* **28**, 233 (2005).
127. B. Čičel and G. Kranz, *Clay Miner.* **16**, 151 (1981).
128. U. Mingelgrin, L. Kliger, M. Gal, and S. Saltzman, *Clays Clay Miner.* **26**, 299 (1978).
129. N. Vdovic, I. Jurina, S. D. Škapin, and I. Sondi, *Appl. Clay Sci.* **48**, 575 (2010).

130. A. Đukić, U. Jovanović, T. Tuvić, V. Andrić, J. Grbović Novaković, N. Ivanović, and Lj. Matović, *Ceram. Int.* **39**, 7173 (2013).
131. S. Nenadović, M. Nenadović, R. Kovacević, Lj. Matović, B. Matović, Z. Jovanović, and J. Grbović Novaković, *Sci. Sinter.* **41**, 309 (2009).
132. J. Hrachová, J. Madejová, P. Billik, P. Komadel, and V. S. Fajnor, *J. Colloid Interface Sci.* **316**, 589 (2007).
133. Y. C. Lee, C. L. Kuo, S. B. Wen, and C. P. Lin, *Appl. Clay Sci.* **36**, 265 (2007).
134. A. R. Ramadan, A. M. K. Esawi, and A. A. Gawad, *Appl. Clay Sci.* **47**, 196 (2010).
135. V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruski, and V. K. Pecharsky, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6244 (2002).
136. R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Hydrogen Storage*, Second Ed. (Springer Science+Business Media, New York, 2009).
137. M. V. Zdujić, *Hem. Ind.* **55**, 191 (2001).
138. M. Marigo, D. L. Cairns, M. Davies, A. Ingram, and E. H. Stitt, *Powder Technol.* **212**, 17 (2011).
139. K. R. Kumrić, A. B. Đukić, T. M. Trtić, N. S. Vukelić, Z. Stojanović, J. D. Grbović Novaković, and Lj. Lj. Matović, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 7930 (2013).
140. C. C. Zhang, *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis* (2006).
141. A. Antić-Jovanović, *Atomska Spektroskopija: Spektrohemijski Aspekt* (1999).
142. D. Raković, *Fullerenes Nanotub. Rev.* **1**, 53 (1997).
143. D. Brandon and W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, Second Ed. (John Wiley and Sons, West Sussex, 2008).
144. Z. Stojanović, S. Marković, and D. Uskoković, *Novi Mater.* **19**, 1 (2010).
145. L. S. Čerović, S. K. Milonjić, M. B. Todorović, M. I. Trtanj, Y. S. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, and E. A. Levashov, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **297**, 1 (2007).
146. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third Ed. (Springer Science+Business Media, New York, 2003).
147. V. Kazmiruk, *Scanning Electron Microscopy*, First Ed. (InTech, Rijeka, 2012).

148. M. C. Hernandez-Soriano, *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*, First Ed. (InTech, Rijeka, 2014).
149. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Second Ed. (Wiley-VCH, New York, 2001).
150. J. Girard, *Principles of Environmental Chemistry*, Third Ed. (Jones & Bartlett Learning, Burlington, 2014).
151. H. Hong, G. J. Churchman, Y. Gu, K. Yin, and C. Wang, *Geoderma* **173-174**, 75 (2012).
152. O. E. Omotoso and R. J. Mikula, *Appl. Clay Sci.* **25**, 37 (2004).
153. L. G. Schultz, A. O. Shepard, P. D. Blackmon, and H. C. Starkey, *Clays Clay Miner.* **19**, 137 (1971).
154. J. Visser, *Powder Technol.* **58**, 1 (1989).
155. T. Dudek, J. Cuadros, and J. Huertas, *Am. Mineral.* **92**, 179 (2007).
156. G. W. Brindley, *X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, First Ed. (Mineralogical Society, London, 1951).
157. G. Christidis and A. C. Dunham, *Clay Miner.* **28**, 255 (1993).
158. A. S. Ekop and N. O. Eddy, *E-Journal Chem.* **6**, 1029 (2009).
159. P. Goyal, P. Sharma, S. Srivastava, and M. M. Srivastava, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **5**, 27 (2007).
160. C. Wang, J. Liu, Z. Zhang, B. Wang, and H. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 4397 (2012).
161. E. I. Unuabonah, K. O. Adebawale, B. I. Olu-Owolabi, L. Z. Yang, and L. X. Kong, *Hydrometallurgy* **93**, 1 (2008).
162. O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, and E. Mentasti, *Water Res.* **37**, 1619 (2003).
163. M. Jiang, X. Jin, X.-Q. Lu, and Z. Chen, *Desalination* **252**, 33 (2010).
164. R. Van Bladel, H. Halen, and P. Cloos, *Clay Miner.* **28**, 33 (1993).
165. H. B. Bradl, *J. Colloid Interface Sci.* **277**, 1 (2004).
166. J. S. Kwon, S. T. Yun, J. H. Lee, S. O. Kim, and H. Y. Jo, *J. Hazard. Mater.* **174**, 307 (2010).
167. K. O. Adebawale, I. E. Unuabonah, and B. I. Olu-Owolabi, *J. Hazard. Mater.* **134**, 130 (2006).

168. M. J. Ayotamuno, R. B. Kogbara, S. O. T. Ogaji, and S. D. Probert, *Appl. Energy* **83**, 1258 (2006).
169. J. C. Igwe and A. A. Abia, *Electron. J. Biotechnol.* **10**, 536 (2007).
170. A. J. Horowitz, *A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry* (Denver, 1991).
171. H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature* **162**, 746 (1948).
172. I. Kostić, T. Andjelković, R. Nikolić, T. Cvetković, D. Pavlović, and A. Bojić, *Hem. Ind.* **67**, 773 (2013).
173. Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, and A. Montiel, *J. Hazard. Mater.* **156**, 412 (2008).
174. R. C. Sahu, R. Patel, and B. C. Ray, *Desalination* **266**, 93 (2011).
175. H. M. Baker, A. M. Massadeh, and H. A. Younes, *Environ. Monit. Assess.* **157**, 319 (2009).
176. D. Pentari, V. Perdikatsis, D. Katsimicha, and A. Kanaki, *J. Hazard. Mater.* **168**, 1017 (2009).
177. K. R. Kumrić, A. B. Đukić, T. M. Trtić-Petrović, N. S. Vukelić, Z. Stojanović, J. D. Grbović Novaković, and Lj. Lj. Matović, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 7930 (2013).
178. K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, *Nat. Sci.* **42**, 357 (2008).
179. J. Huang, Y. Cao, Z. Liu, Z. Deng, F. Tang, and W. Wang, *Chem. Eng. J.* **180**, 75 (2012).
180. X. Xie and L. Gao, *Curr. Appl. Phys.* **9**, S185 (2009).
181. D.-S. Kim, *Environ. Eng. Res.* **8**, 222 (2003).
182. M. Kanna, S. Wongnawa, P. Sherdschoopongse, and P. Boonsin, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* **27**, 1017 (2005).
183. S. Kurko, Lj. Matović, R. Vujasin, I. Milanović, Ž. Rašković-Lovre, N. Ivanović, and J. Grbović Novaković, *Mater. Sci.* **19**, 349 (2013).
184. Y. Takeshita, R. A. Jackson, S. Sakata, T. Sawada, and R. Nishio, *Polym. Eng. Sci.* **52**, 572 (2012).
185. M. Zhu, C. J. Weber, Y. Yang, M. Konuma, U. Starke, K. Kern, and A. M. Bittner, *Carbon N. Y.* **46**, 1829 (2008).
186. R. Gaidzinski, F. J. Duailibi, and L. M. Tavares, *Appl. Clay Sci.* **54**, 47 (2011).

7. PRILOG

Tabela 1P. Uticaj početne koncentracije rastvora teških metala, C_i (mg dm⁻³), na efikasnosti uklanjanja, E (%) i ravnotežne adsorpcione kapacitete, q_e (mg g⁻¹) NM gline*.

C_i	Pb^{2+}			Cu^{2+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}		
	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e
25	0,1	98,4	3,1	0,4	94,8	3,0	1,4	76,4	2,4	1,6	73,7	2,3
50	0,6	94,7	6,0	1,5	89,2	5,4	4,8	61,6	3,8	5,1	60,8	3,7
100	3,1	87,5	10,9	5,8	76,6	9,6	15,2	39,4	4,9	16,6	33,5	4,2
200	16,4	67,3	16,8	20,6	66,8	14,7	34,4	31,1	7,8	38,8	22,3	5,6
400	60,4	39,6	19,8	66,6	29,4	16,7	84,2	15,8	7,9	99,8	0,1	0,1
600	107,9	28,1	20,7	118,4	21,1	15,8	134,6	10,3	7,7	149,4	0,4	0,3
*Uslovi: vreme kontakta, 60 min; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm ⁻³ .												

Tabela 2P. Uticaj početne koncentracije rastvora teških metala, C_i (mg dm⁻³), na efikasnosti uklanjanja, E (%) i ravnotežne adsorpcione kapacitete, q_e (mg g⁻¹) M2 gline*.

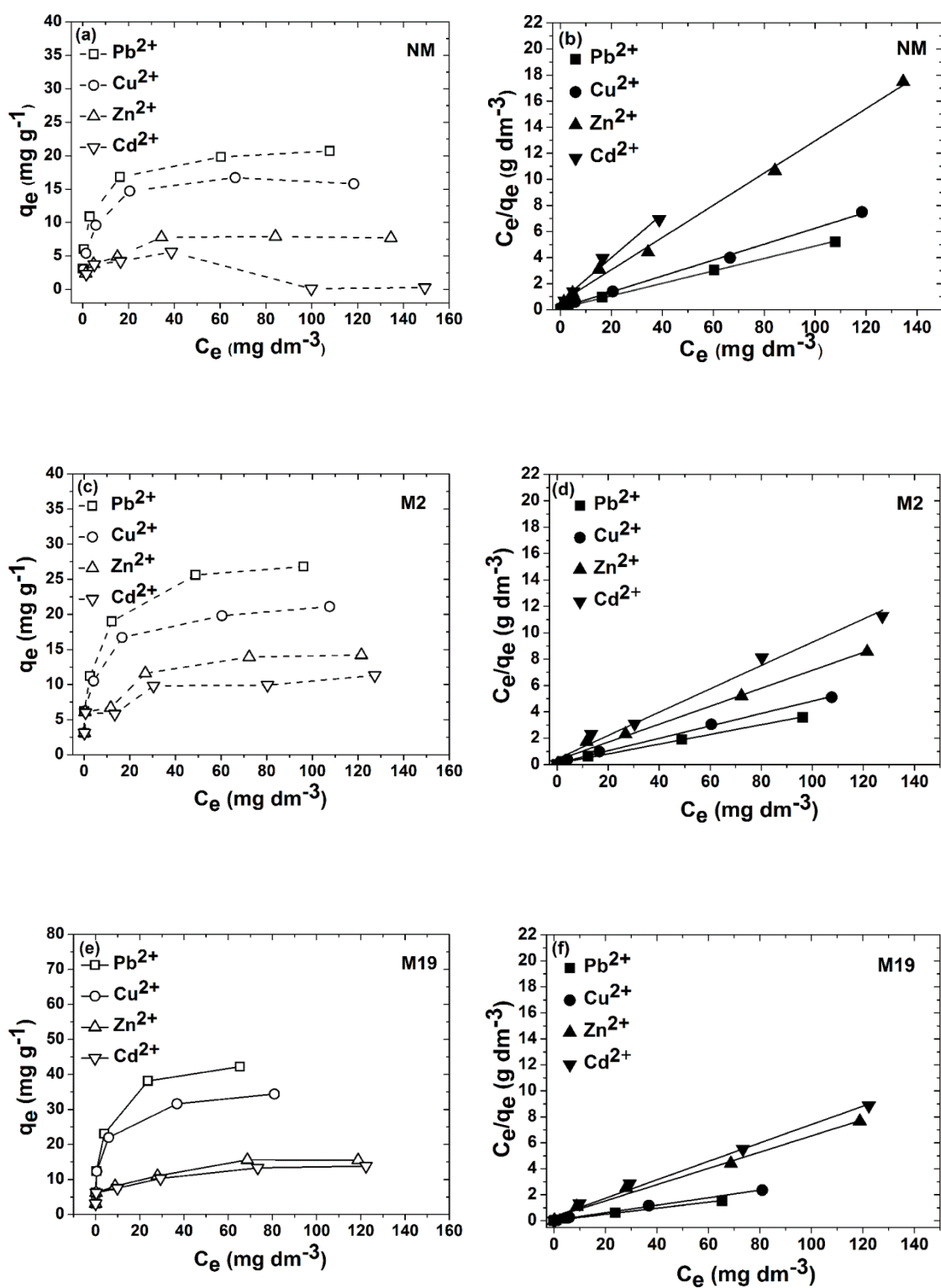
C_i	Pb^{2+}			Cu^{2+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}		
	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e
25	0,03	99,6	3,1	0,03	99,5	3,1	0,1	98,6	3,1	0,1	97,9	3,1
50	0,02	99,9	6,2	0,1	99,2	6,2	0,4	95,0	6,1	0,6	93,8	6,0
100	2,6	89,4	11,2	4,1	83,7	10,5	11,6	53,7	6,7	13,4	46,5	5,8
200	12,1	76,0	19,0	16,6	66,9	16,7	26,8	46,5	11,6	30,4	39,2	9,8
400	48,8	51,2	25,6	60,4	39,6	19,8	72,3	27,8	13,9	80,3	19,7	9,9
600	96,2	35,9	26,8	107,6	28,3	21,1	121,5	19,0	14,2	127,4	15,1	11,3
*Uslovi: vreme kontakta, 60 min; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm ⁻³ .												

Tabela 3P. Uticaj početne koncentracije rastvora teških metala, C_i (mg dm^{-3}), na efikasnosti uklanjanja, E (%) i ravnotežne adsorpcione kapacitete, q_e (mg g^{-1}) M19 gline*.

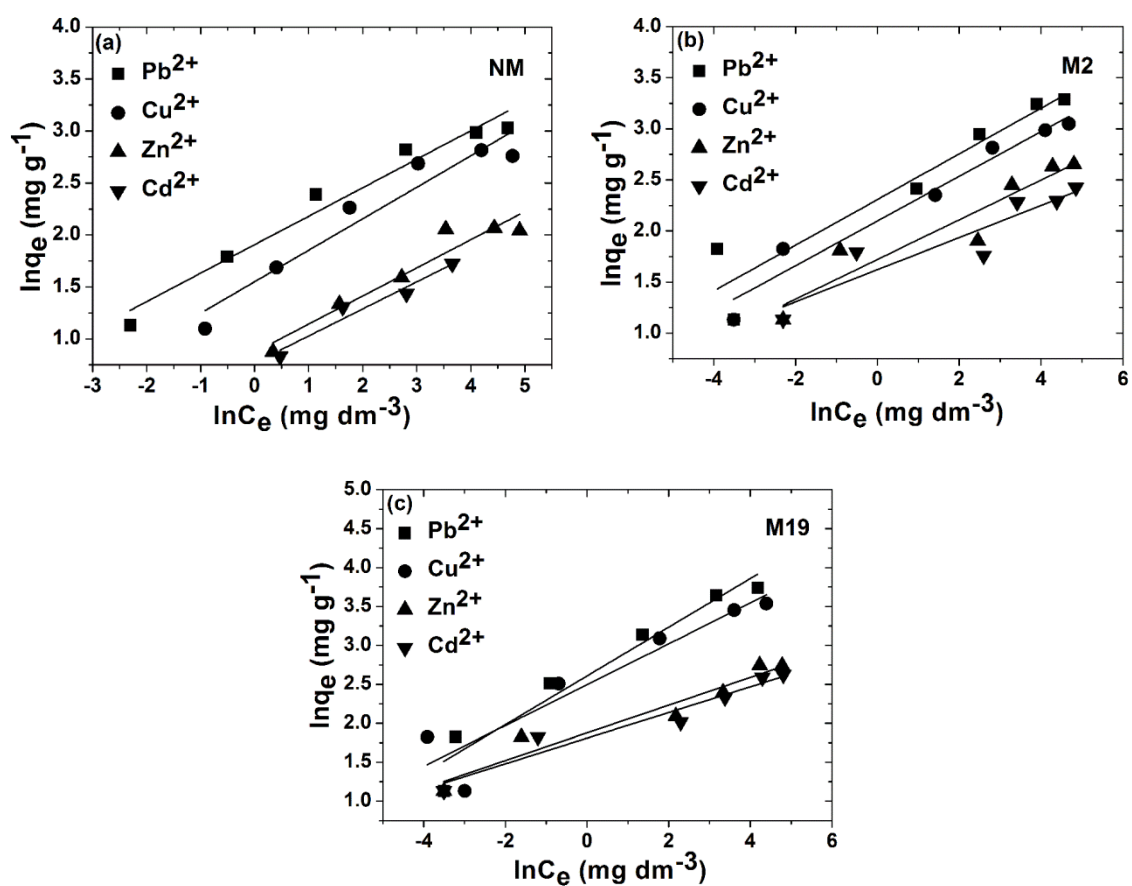
C_i	Pb^{2+}			Cu^{2+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}		
	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e
25	0,03	99,6	3,1	0,05	99,3	3,1	0,03	99,7	3,1	0,03	99,7	3,1
50	0,04	99,5	6,2	0,02	99,8	6,2	0,2	98,7	6,2	0,3	97,5	6,2
100	0,4	98,4	12,3	0,5	98,1	12,3	8,8	64,9	8,1	9,9	60,3	7,5
200	3,9	92,2	23,0	5,9	88,2	22,0	28,0	44,0	11,0	29,4	41,3	10,3
400	23,7	76,2	38,1	36,8	63,2	31,6	68,7	31,3	15,6	73,4	26,6	13,3
600	65,3	56,5	42,2	80,9	46,1	34,4	118,8	20,8	15,5	122,3	18,5	13,8
*Uslovi: vreme kontakta, 60 min; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .												

Tabela 4P. Uticaj početne koncentracije rastvora teških metala, C_i (mg dm^{-3}), na efikasnosti uklanjanja, E (%) i ravnotežne adsorpcione kapacitete, q_e (mg g^{-1}) NM/TiO_{2,a} kompozita*.

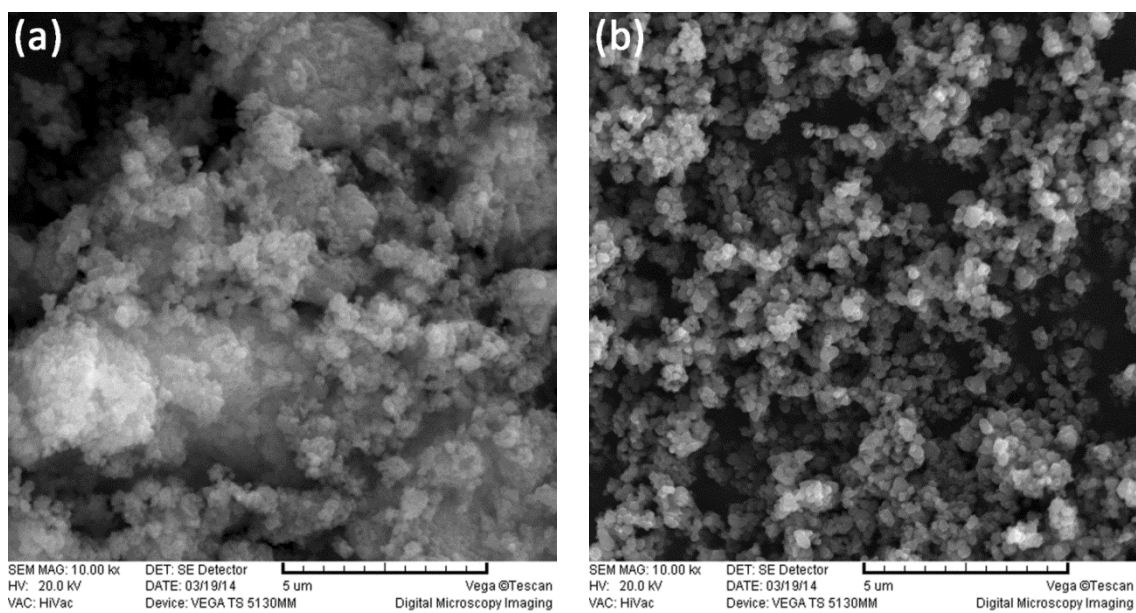
C_i	Pb^{2+}			Cu^{2+}			Zn^{2+}			Cd^{2+}		
	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e	C_e	E	q_e
25	0,03	99,9	3,1	0,03	99,9	3,1	0,03	99,9	3,1	0,03	99,9	3,1
50	0,03	99,9	6,2	0,03	99,9	6,2	0,45	99,1	6,2	0,45	99,1	6,2
100	0,03	99,9	12,5	0,03	99,9	12,5	39,7	60,3	7,5	28,7	71,3	8,9
200	1,6	99,2	24,8	1,6	99,2	23,1	131,6	34,2	8,6	120,6	39,7	9,9
400	16,8	95,8	47,9	134,8	66,3	33,2	318,4	20,4	10,2	309,6	22,6	11,3
600	90,6	84,9	63,7	282,6	52,9	39,7	502,2	16,3	12,2	503,4	16,1	12,1
800	230,4	71,2	71,2	450,4	43,7	43,7	690,4	13,7	13,7	700,8	12,4	12,4
*Uslovi: vreme kontakta, 60 min; pH, 5,5; koncentracija adsorbensa, 2 g dm^{-3} .												



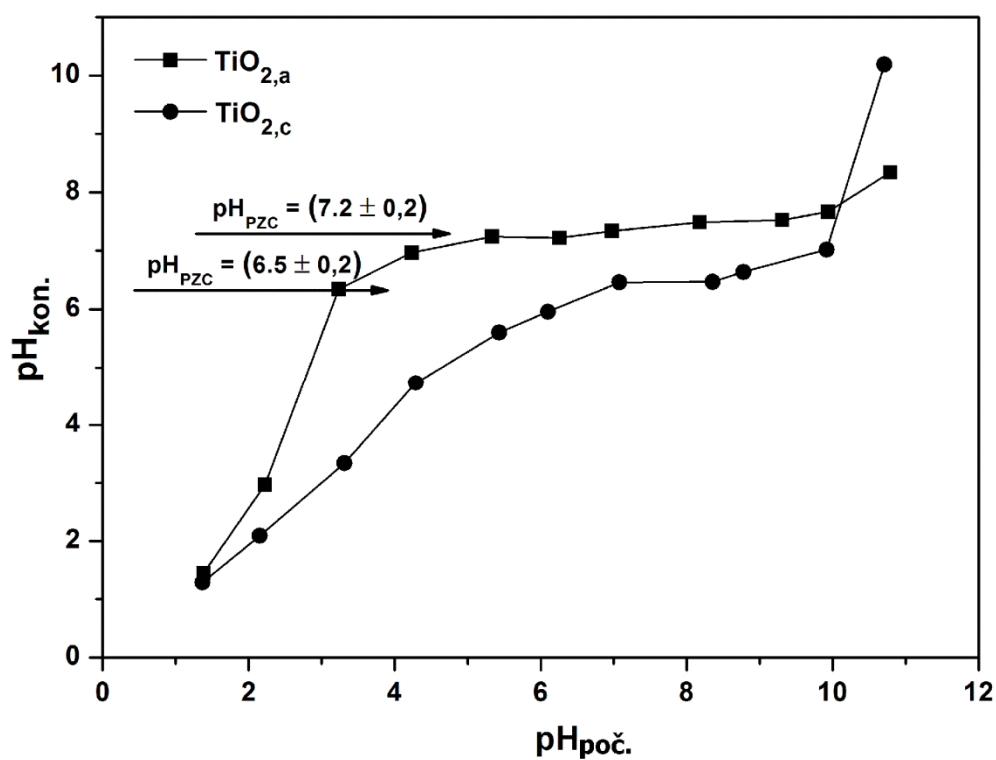
Slika 1P. Langmirova izoterma za: (a,b) NM, (c,d) M2 i (e,f) M19 gline.



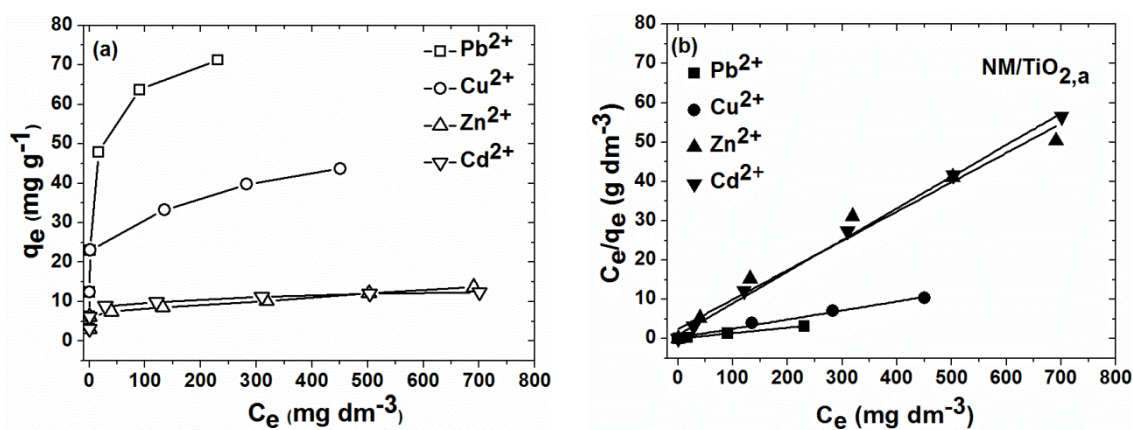
Slika 2P. Frojndlihova izoterma za: (a) NM, (b) M2 i (c) M19 gline.



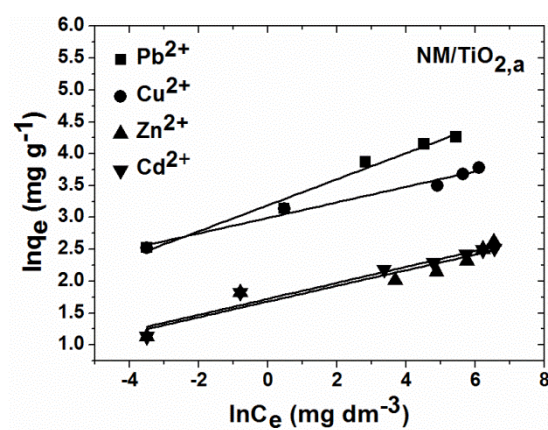
Slika 3P. SEM mikrografije sa EDS mapama (a) $TiO_{2,a}$ i (b) $TiO_{2,c}$.



Slika 4P. Određivanje vrednosti pH_{PZC} na osnovu zavisnosti $\text{pH}_{\text{kon.}} = f(\text{pH}_{\text{poč.}})$.



Slika 5P. Langmirova izoterma za $\text{NM/TiO}_{2,a}$ (a) nelinearni i (b) linearni oblik.



Slika 6P. Frojndlihoa izoterma za $\text{NM/TiO}_{2,a}$

BIOGRAFIJA AUTORA

Anđelka Đukić rođena je 20. februara 1988. godine u Brčkom, BiH, gde je završila osnovnu i srednju školu. Studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2006/2007. godine. Diplomirala je 2010. godine odbranivši diplomski rad pod nazivom „Otpadne vode iz prerade uglja”. Na istom fakultetu je 2011. godine završila master studije. Naziv teme master rada bio je: „Kapacitet katjonske izmene prirodne gline za prečišćavanje otpadnih voda – uticaj mehaničkog mlevenja”. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu upisala je 2011. godine. Od februara 2012. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča” u Laboratoriji za materijale.

Od 2012. godine do danas učesnik je na projektima za popularizaciju nauke „Vinčine naučionice” i „Vinčina letnja scena”, koje se realizuju u okviru saradnje Instituta za nuklearne nauke „Vinča” sa Centrom za promociju nauka. Od 2014. godine angažovana je na multilateralnom projektu „Electrospun Nano-fibres for bioinspired composite materials and innovative industrial applications” (COST akcija 1206). U okviru bilateralnog projekta između Srbije i Slovačke („Modifikacija, karakterizacija i osobine prirodnih adsorbenasa”, 2015-2016. godina) posetila je PET centar „BIONT” i Fakultet prirodnih nauka (odsek za nuklearnu hemiju), Komnenius Univerziteta, gde je imala priliku da proširi svoje znanje iz oblasti materijala koji se koriste za prečišćavanje zagađenih voda.

Autor je i koautor više radova i saopštenja objavljenih u međunarodnim i domaćim časopisima i naučnim skupovima.

BIBLIOGRAFIJA

Objavljeni naučni radovi iz doktorske disertacije

Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu M₂₁

1. **Anđelka Đukić**, Ksenija Kumrić, Nikola Vukelić, Zoran Stojanović, Marija Stojmenović, Sanja Milošević, Ljiljana Matović, **Influence of ageing of milled clay and its composite with TiO₂ on the heavy metal adsorption characteristics**, *Ceramics International* 41 (2015) 5129–5137.
2. **Anđelka Đukić**, Ksenija Kumrić, Nikola Vukelić, Milena Dimitrijević, Zvezdana Baščarević, Sandra Kurko, Ljiljana Matović, **Simultaneous removal of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ from highly acidic solutions using mechanochemically synthesized montmorillonite–kaolinite/TiO₂ composite**, *Applied Clay Science* 103 (2015) 20–27.
3. Ksenija Kumrić, **Anđelka Đukić**, Tatjana Trtić-Petrović, Nikola Vukelić, Zoran Stojanović, Jasmina Grbović Novaković, Ljiljana Matović, **Simultaneous removal of divalent heavy metals from aqueous solutions using raw and mechanochemically treated interstratified montmorillonite/kaolinite clay**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 7930 - 7939.
4. **Anđelka Đukić**, Uroš Jovanović, Tamara Tuvic, Velibor Andrić, Jasmina Grbović Novaković, Nenad Ivanović, Ljiljana Matović, **The potential of ball-milled Serbian natural clay for removal of heavy metal contaminants from wastewaters: Simultaneous sorption of Ni, Cr, Cd and Pb ions**, *Ceramics International* 39 (2013) 7173–7178.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Анђелка Ђукић

број индекса 303/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Адсорпција јона тешких метала из водених раствора на композиту
монтморионит/каолинит глина-титан(IV)оксид

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора Анђелка Ђукић

Број индекса 303/11

Студијски програм докторске студије физичке хемије (академске)

Наслов рада Адсорпција јона тешких метала из водених раствора
на композиту монтморионит/каолинит глина-титан (IV)оксид

Ментор др Никола Вукелић

Потписани/а Анђелка Ђукић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Адсорпција јона тешких метала из водених раствора на композиту монтморионит/каолинит глина-титан(IV)оксид

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.