

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mr Slavica S. Lazarević

**PROUČAVANJE UTICAJA RAZLIČITIH  
POSTUPAKA MODIFIKACIJE NA  
FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE I  
SORPCIONA SVOJSTVA SEPIOLITA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Mr Slavica S. Lazarević

**THE INFLUENCE OF MODIFICATION  
METHODS ON PHYSICO-CHEMICAL  
AND SORPTION PROPERTIES OF  
SEPIOLITE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012.

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mr Slavica S. Lazarević

**PROUČAVANJE UTICAJA RAZLIČITIH POSTUPAKA  
MODIFIKACIJE NA FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE I  
SORPCIONA SVOJSTVA SEPIOLITA**

Mentor:

1. Dr. Rada Petrović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

2. Dr. Đorđe Janačković, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

3. Dr. Antonije Onjia, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut nuklearnih nauka "Vinča"

Datum odbrane doktorske disertacije:

*Doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Rade Petrović, kojoj se posebno zahvaljujem na stručnoj pomoći i saradnji.. Zahvaljujem se i prof. dr Đorđu Janačkoviću i dr Antoniju Onjia na dragocenim sugestijama i pomoći tokom izrade ove disertacije. Branislavu Potkonjaku iz Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju se zahvaljujem na pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za atomsku apsorpcionu spektroskopiju.*

*Eksperimentalni deo ove disertacije je urađen na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Zahvaljujem se svim kolegama koji su pomogli u toku izrade ovog rada.*

# PROUČAVANJE UTICAJA RAZLIČITIH POSTUPAKA MODIFIKACIJE NA FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE I SORPCIONA SVOJSTVA SEPIOLITA

## IZVOD

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje uticaja modifikacije prirodnog sepiolita primenom soli N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2)$ , [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$ , 3-merkaptopropiltrimetoksisilana  $(\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$  i gvožđe(III)-hlorida u baznoj sredini na fizičko-hemijska svojstva sepiolita, kao i na sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona iz vodenih rastvora i sorpciju organskih jedinjenja iz gasovite faze.

Karakteristično svojstvo površine, tačka nultog naelektrisanja,  $\text{pH}_{\text{ttn}}$ , određena je u rastvoru elektrolita različite koncentracije, kao i u prisustvu jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ . Utvrđeno je da se tačka nultog naelektrisanja ne menja sa promenom koncentracije rastvora  $\text{KNO}_3$ , dok se u prisustvu  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona pomera ka nižim pH vrednostima, što ukazuje na specifičnu sorpciju jona.

Postupak modifikacije prirodnog sepiolita merkpto-silanom i amino-silanom nije doveo do povećanja sorpcije jona. Uzorak modifikovan oksidom gvožđa pokazao se kao efikasan sorbent u sorpciji  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona, dok je u slučaju modifikacije vodenim rastvorom natrijumove soli N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline uočen porast sorpcionog kapaciteta za  $\text{Ni}^{2+}$  jone.

Sorpcija jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  iz vodenog rastvora rezultat je istovremenog odigravanja procesa jonske izmene sa  $\text{Mg}^{2+}$  jonima iz sepiolitske strukture i specifične sorpcije. Poređenjem maksimalnih sorpcionih kapaciteta utvrđeno je kod svih ispitanih sorbenata najveća sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  jona, zatim  $\text{Co}^{2+}$  jona a najmanja sorpcija  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Proces sorpcije ispitanih jona na prirodnom, kao i na modifikovanim sepiolitima najbolje se opisuje Langmuir-ovom izotermom.

Promena pH vrednosti, u oblasti u kojoj ne dolazi do rastvaranja sorbenta i hidrolize jona, nije bitno uticala na količinu sorbovanih jona na prirodnom sepiolitu,

kao ni na modifikovanim uzorcima. Sorpcija jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona raste sa porastom temperature. Pozitivne vrednosti promene entalpije sorpcije pokazuju da je sorpcija endoterman proces.

Ispitivanje kinetike sorpcije, pri istoj polaznoj koncentraciji jona metala pokazalo je da kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisuje eksperimentalne rezultate, za sve ispitane sorbente.

Vrednosti konstanti jonizacije uzorka sepiolita modifikovanog gvožđe(III)-hloridom u baznoj sredini (Fe-SEP) iznose:  $\text{p}K_{a_1}^{\text{int}} = 6,7 \pm 0,1$  i  $\text{p}K_{a_2}^{\text{int}} = 10,2 \pm 0,1$ . Uzorak ima veću relativnu kiselost površinskih funkcionalnih grupa u odnosu na prirodni sepiolit, usled prisustva gvožđe(III)-oksihidroksida u strukturi modifikovanog sepiolita.

Primenom inverzne gasne hromatografije u uslovima nulte prekrivenosti u temperaturnom opsegu 483-513 K izračunate su vrednosti osnovnih termodinamičkih parametara adsorpcije (slobodne površinske energije, standardne entalpije i standardne entropije adsorpcije) na uzorku Fe-SEP, kao i specifična i disperzivna komponenta slobodne energije adsorpcije. Rezultati ispitivanja interakcija uzorka Fe-SEP i kiselih, baznih i amfoternih organskih molekula pokazali su da je površina ispitanog uzorka baznog karaktera.

Na osnovu dobijenih adsorpcionih izoterma za n-heksan, benzen, hloroform i tetrahidrofuran na sepiolitu Fe-SEP primenom inverzne gasne hromatografije u uslovima konačne prekrivenosti u temperaturnom opsegu 483-513 K i B.E.T. jednačine izračunate su vrednosti specifične površine, izosterične toplote adsorpcije, kao i raspodela adsorpcione energije. Površina sepiolita pokazuje povećani afinitet prema hloroformu usled uspostavljanja jakih kiselobaznih interakcija.

**Ključne reči:** sepiolit, modifikacija, organo-silani, oksihidroksidi gvožđa, specifična sorpcija, jonska izmena, joni metala, inverzna gasna hromatografija.

**Naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija.

**UDK broj:** 679.91

# THE INFLUENCE OF MODIFICATION METHODS ON PHYSICO-CHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OF SEPIOLITE

## ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the influence of modification of natural sepiolite using: 3-mercaptopropyltrimethoxysilane ( $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane ( $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)$ ), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl], ethylenediamine triacetic acid trisodium salt ( $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2)$ ) and iron(III)chloride in basic conditions, on physico-chemical properties, sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions from water solutions and sorption of organic molecules from the gas phase.

The point of zero charge,  $\text{pH}_{\text{tzn}}$ , as an important surface parameter, was determined in electrolyte solutions with different initial concentration and in the solution of  $\text{M}^{2+}$  ions. The value of  $\text{pH}_{\text{tzn}}$  remains constant with changing concentration of the  $\text{KNO}_3$  solution. The shift of the point of zero charge of sepiolite samples was determined in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions indicating that specific sorption of  $\text{M}^{2+}$  ions onto sepiolite samples had occurred.

The improvement of the sorption efficiency of samples obtained by modification of sepiolite with mercapto-silane and amino-silane was not observed. Modification of natural sepiolite by iron oxyhydroxide resulted in formation of an effective sorbent for sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions, while in the case of modification by ethylenediamine triacetic acid trisodium salt from water solution, the increase of sorption capacity was detected for sorption of  $\text{Ni}^{2+}$  ions.

The sorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions from water solutions is the result of the process of ion exchange of  $\text{Mg}^{2+}$  ions from the sepiolite structure and specific sorption. According to maximal sorption capacities, the sorption was the highest in the case of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, then  $\text{Co}^{2+}$ , and the lowest in case of  $\text{Ni}^{2+}$  ions, for used all sorbent. The equilibrium sorption process, for all investigated ions, on natural, as well as on modified samples, was well described by the Langmuir isotherm model.

The change of the initial pH value, in the pH range where sorbent dissolution and hydrolysis of ions can be excluded, did not affect the change of capacities of sorption, on natural, as well on modified samples. The quantity of sorbed  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions increased with increasing temperature. The positive enthalpy change indicates that the process of removal of  $\text{M}^{2+}$  ions from water solution by sepiolites was endothermic.

The sorption kinetic study showed that pseudo-second order was the model that best described the experimental sorption data for all investigated ions and all the sorbents used, indicating that the sorption may be controlled by chemical sorption.

The ionization constants of the surface functional groups of sepiolite modified with iron(III)chloride in basic conditions (Fe-SEP) determined from the potentiometric titration data, were  $\text{p}K_{a_1}^{\text{int}} = 6.7 \pm 0.1$  and  $\text{p}K_{a_2}^{\text{int}} = 10.2 \pm 0.1$ . The relative acidity of the surface functional groups was lower comparing to natural sepiolite sample, that can be assigned to the presence of iron oxyhydroxide particles at the surface of modified material.

The thermodynamic parameters (free energy, enthalpy, entropy) of adsorption as well as dispersive and specific components of free energy of adsorption were calculated from the inverse gas chromatography measurements for the probes on the sample Fe-SEP in temperature range 483-513K. The results of interactions of Fe-SEP and basic, acid and amphoteric organic probes indicate that Fe-SEP surface has basic character.

The sorption isotherms for n-hexane, benzene, chloroform and tetrahydrofurane, on sample Fe-SEP, determined by inverse gas chromatography at finite concentration condition in the temperature range 483-513 K, were used to estimate the surface area, isosteric heat of adsorption and adsorption energy distribution function. The strong interaction between Fe-SEP surface and chloroform, due to acid-base interactions, was established.

**Keywords:** sepiolite, modification, organosilanes, iron oxyhydroxide, specific sorption, ion exchange, inverse gas chromatography.

**Scientific field:** Chemistry and chemical technology.



## SPISAK TABELA

<b>Tabela 1.</b> Rezultati hemijske analize uzorka Fe-SEP.	72
<b>Tabela 2.</b> Mossbauer-ovi parametri dobijeni fitovanjem spektra uzorka Fe-SEP na sobnoj temperature.	79
<b>Tabela 3.</b> Teksturalne karakteristike modifikovanih uzoraka sepiolita.	83
<b>Tabela 4.</b> Koeficijenti raspodele, $K_s$ ( $\text{cm}^3/\text{m}^2$ ), korišćenih adsorbata.	98
<b>Tabela 5.</b> Standardna promena entalpije ( $-\Delta H_a^\circ$ ) i entropije ( $-\Delta S_{a\text{ exp}}^\circ$ i $-\Delta S_{a\text{ teor}}^\circ$ ) adsorpcije na Fe-SEP u temperaturnom opsegu 483-513.	100
<b>Tabela 6.</b> Disperzivna komponenta slobodne površinske energije, $\gamma_s^d$ , za uzorak Fe-SEP.	102
<b>Tabela 7.</b> Kiselo-bazne karakteristike adsorbata.	106
<b>Tabela 8.</b> B.E.T. konstanta, C, i kapacitet monosloja, $\alpha_m$ , na uzorku Fe-SEP u temperaturnoj oblasti 483-513 K.	111
<b>Tabela 9.</b> Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije korišćenjem Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i DKR modela za sorpciju $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na prirodnom sepiolitu na 25 °C.	122
<b>Tabela 10.</b> Kinetički parametri sorpcije $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ na prirodnom sepiolitu.	130
<b>Tabela 11.</b> Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog modela za sorpciju $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.	133
<b>Tabela 12.</b> Standardne promene Gibbs-ove energije, $\Delta G^\circ$ , entalpije, $\Delta H^\circ$ i entropije $\Delta S^\circ$ sorpcije jona $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na prirodnom sepiolitu.	136
<b>Tabela 13.</b> Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primeniom Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i DKR modela za sorpciju $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na modifikovanim sepiolitima na 25 °C.	142

<b>Tabela 14.</b> Vrednosti tačke nultog naelektrisanja funkcionalizovanih sepiolita u rastvorima $M(NO_3)_2$ koncentracije 0,01 i 0,001 mol/dm <sup>3</sup> .	146
<b>Tabela 15.</b> Kinetički parametri sorpcije na uzorcima Fe-SEP i SEP-EDTA.	152
<b>Tabela 16.</b> Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog modela za sorpciju $Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ i $Ni^{2+}$ jona na Fe-SEP i $Ni^{2+}$ jona na SEP-EDTA na različitim temperaturama.	154
<b>Tabela 17.</b> Standardne promene Gibbs-ove energije, $\Delta G^\circ$ , entalpije, $\Delta H^\circ$ i entropije $\Delta S^\circ$ sorpcije jona $Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ i $Ni^{2+}$ na Fe-SEP i $Ni^{2+}$ jona na SEP-EDTA.	155

## SPISAK SLIKA

<b>Slika 1.</b> Struktura tetraedarskog sloja u strukturi slojevitih silikata.	4
<b>Slika 2.</b> Struktura oktaedarskog sloja u strukturi slojevitih silikata.	5
<b>Slika 3.</b> Struktura sepiolita.	6
<b>Slika 4.</b> Brauner-Preisinger-ov model strukture sepiolita.	7
<b>Slika 5.</b> Promena strukture sepiolita pri zagrevanju na 550° C.	13
<b>Slika 6.</b> Mehanizmi sorpcije jona metala (Me) na glinenim mineralima: a) formiranje specifičnih i nespecifičnih kompleksa; b) precipitacija; c) rastavranje/precipitacija.	27
<b>Slika 7.</b> Zavisnost potencijala od rastojanja od površine za model: A) konstantne kapacitivnosti (CCM), (B) difuznog sloja (DLM) i (C) trojnog sloja (TLM).	31
<b>Slika 8.</b> Modeli sorpcionih izoterma: a) C tip, b) L tip, c) H tip, d) S tip.	34
<b>Slika 9.</b> Funkcionalizacija minerala organosilanima iz vodenog rastvora.	48
<b>Slika 10.</b> Funkcionalizacija minerala organosilanima iz rastvora toluola.	49
<b>Slika 11.</b> Mehanizam sorpcije $\text{Cu}^{2+}$ jona na modifikovanom silicijum-dioksidu.	53
<b>Slika 12.</b> TEM mikrografije uzoraka: a) i b) SEP, c) Fe-SEP, d) SEP-EDTA, e) SEP-MPS i f) SEP-APS.	70
<b>Slika 13.</b> SEM mikrografije uzoraka: a) Fe-SEP, b) SEP-EDTA, c) SEP-MPS, i d) SEP-APS.	71
<b>Slika 14.</b> Difraktogrami prahova modifikovanih sepiolita.	73
<b>Slika 15.</b> FTIR spektri modifikovanih sepiolita.	74
<b>Slika 16.</b> DTA prirodnog sepiolita (SEP).	76
<b>Slika 17.</b> DTA uzoraka Fe-SEP.	76
<b>Slika 18.</b> DTA silaniziranih uzoraka sepiolita.	77

- Slika 19.** Mossbauer spektar uzorka Fe-SEP na sobnoj temperaturi. 78
- Slika 20.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina pora pri adsorpciji azota na uzorku Fe-SEP (150 °C). 80
- Slika 21.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina pora pri adsorpciji azota na uzorku Fe-SEP žarenom na 240° C. 81
- Slika 22.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina (1) i raspodela veličina pora (2) pri adsorpciji azota na uzorku SEP-APS. 81
- Slika 23.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina (1) i raspodela veličina pora (2) pri adsorpciji azota na uzorku SEP-MPS. 82
- Slika 24.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina (1) i raspodela veličina pora (2) pri adsorpciji azota na uzorku SEP- EDTA. 82
- Slika 25.** a) Određivanje  $pH_{\text{tnn}}$  uzorka Fe-SEP u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka Fe-SEP i rastvora  $KNO_3$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . 87
- Slika 26.** a) Određivanje  $pH_{\text{tnn}}$  uzorka SEP-EDTA u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka SEP-EDTA i rastvora  $KNO_3$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . 87
- Slika 27.** a) Određivanje  $pH_{\text{tnn}}$  uzorka SEP-MPS u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka SEP-MPS i rastvora  $KNO_3$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . 88
- Slika 28.** a) Određivanje  $pH_{\text{tnn}}$  uzorka SEP-APS u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka SEP-APS i rastvora  $KNO_3$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ . 88
- Slika 29.** Potenciometrijske krive za Fe-SEP u rastvorima  $KNO_3$  (■)  $0,1 \text{ M } KNO_3$ , (●)  $0,01 \text{ M } KNO_3$ , (▲)  $0,001 \text{ M } KNO_3$ , (□)  $0,1 \text{ M } KNO_3 + \text{Fe-SEP}$ , (○)  $0,01 \text{ M } KNO_3 + \text{Fe-SEP}$ , (Δ)  $0,001 \text{ M } KNO_3 + \text{Fe-SEP}$ . 91

<b>Slika 30.</b> Zavisnost gustine površinskog naelektrisanja od pH vrednosti za uzorak Fe-SEP ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tinn}}$ ).	92
<b>Slika 31.</b> Zavisnost gustine površinskog naelektrisanja od pH vrednosti za uzorak Fe-SEP ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tinn}}$ ) za različite koncentracije rastvora $\text{KNO}_3$ .	93
<b>Slika 32.</b> Zavisnost $\text{p}Q_{\text{a}_2}$ od $\alpha_-$ i postupak jednostruke grafičke ekstrapolacije .	94
<b>Slika 33.</b> Zavisnost $\text{p}Q_{\text{a}_1}$ od $\alpha_+$ za uzorak Fe-SEP.	94
<b>Slika 34.</b> Zavisnost $\text{p}Q_{\text{a}_1}$ od $\alpha_+ + c_{\text{KNO}_3}^{1/2}$ i postupak dvostruke grafičke ekstrapolacije.	95
<b>Slika 35.</b> Zavisnost $-\Delta G_{\text{a}}^{\circ}$ od broja C atoma.	102
<b>Slika 36.</b> Zavisnost $-\Delta G_{\text{a}}^{\circ}$ od $T_{\text{b}}$ za Fe-SEP na temperaturi od 513 K.	104
<b>Slika 37.</b> Zavisnost $-\Delta H_{\text{a}}^{\text{s}}/\text{AN}^*$ od $\text{DN}/\text{AN}^*$ za Fe-SEP na 513 K.	105
<b>Slika 38.</b> Adsorpcione izoterme n-heksana na Fe-SEP.	108
<b>Slika 39.</b> Adsorpcione izoterme $\text{C}_6\text{H}_6$ na Fe-SEP.	108
<b>Slika 40.</b> Adsorpcione izoterme $\text{CHCl}_3$ na Fe-SEP.	109
<b>Slika 41.</b> Adsorpcione izoterme THF na Fe-SEP.	109
<b>Slika 42.</b> Izosterična toplota adsorpcije n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{CHCl}_3$ i THF-a na sepiolitu u funkciji prekrivenosti površine.	113
<b>Slika 43.</b> Funkcija raspodele adsorbovane energije merena sa n- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{CHCl}_3$ i THF na Fe-SEP na temperaturi od 513 K.	115
<b>Slika 44.</b> Određivanje $t_{\text{nn}}$ prirodnog sepiolita u rastvorima $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (a), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (b) i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (c), koncentracije 0,01 i 0,001 mol/dm <sup>3</sup> .	117
<b>Slika 45.</b> Sorpciona izoterma za jone $\text{Cu}^{2+}$ na prirodnom sepiolitu i zavisnost $q_{\text{e}}$ (mmol $\text{Mg}^{2+}$ /g sepiolita) od $c_{\text{e}}$ (mmol $\text{Cu}^{2+}$ /dm <sup>3</sup> ).	119
<b>Slika 46.</b> Sorpciona izoterma za jone $\text{Co}^{2+}$ na prirodnom sepiolitu i zavisnost $q_{\text{e}}$ (mmol $\text{Mg}^{2+}$ /g sepiolita) od $c_{\text{e}}$ (mmol $\text{Co}^{2+}$ /dm <sup>3</sup> ).	119

<b>Slika 47.</b> Sorpciona izoterma za jone $\text{Ni}^{2+}$ na prirodnom sepiolitu i zavisnost $q_e$ (mmol $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$ sepiolita) od $c_e$ (mmol $\text{Ni}^{2+}/\text{dm}^3$ ).	120
<b>Slika 48.</b> Uticaj pH vrednosti na sorpciju jona $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na prirodnom sepiolitu.	123
<b>Slika 49.</b> Uticaj kontaktnog vremena na količinu sorbovanih $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na prirodnom sepiolitu i količinu jonski izmenjenih $\text{Mg}^{2+}$ jona.	125
<b>Slika 50.</b> Fitovanje eksperimentalnih rezultata kinetike sorpcije $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona prirodnom sepiolitu jednačinama pseudo-prvog reda (a), pseudo-drugog reda (b) i intračestičnog difuzionog modela (c).	129
<b>Slika 51.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Cu}^{2+}$ na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.	131
<b>Slika 52.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Co}^{2+}$ na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.	131
<b>Slika 53.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Ni}^{2+}$ na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.	132
<b>Slika 54.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Cu}^{2+}$ (a), $\text{Co}^{2+}$ (b) i $\text{Ni}^{2+}$ (c) na uzorku Fe-SEP i zavisnost $q_e$ (mmol $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$ sepiolita) od $c_e$ (mmol $\text{M}^{2+}/\text{dm}^3$ ).	138
<b>Slika 55.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Cu}^{2+}$ (a), $\text{Co}^{2+}$ (b) i $\text{Ni}^{2+}$ (c) na uzorku SEP-EDTA i zavisnost $q_e$ (mmol $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$ sepiolita) od $c_e$ (mmol $\text{M}^{2+}/\text{dm}^3$ ).	139
<b>Slika 56.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Cu}^{2+}$ (a), $\text{Co}^{2+}$ (b) i $\text{Ni}^{2+}$ (c) na uzorku SEP-MPS i zavisnost $q_e$ (mmol $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$ sepiolita) od $c_e$ (mmol $\text{M}^{2+}/\text{dm}^3$ ).	140
<b>Slika 57.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Cu}^{2+}$ (a), $\text{Co}^{2+}$ (b) i $\text{Ni}^{2+}$ (c) na uzorku SEP-APS i zavisnost $q_e$ (mmol $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$ sepiolita) od $c_e$ (mmol $\text{M}^{2+}/\text{dm}^3$ ).	141
<b>Slika 58.</b> Određivanje tačke nultog naelektrisanja uzoraka Fe-SEP (a, b, c) i SEP-EDTA (d,e,f) u rastvorima $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .	144

<b>Slika 59.</b> Određivanje tačke nultog naelektrisanja uzoraka SEP-MPS (a, b, c) i SEP-APS (d,e,f) u rastvorima $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .	145
<b>Slika 60.</b> Količina $\text{Mg}^{2+}$ jona koja se otpusti tokom sorpcije usled procesa jonske izmene.	148
<b>Slika 61.</b> Uticaj kontaktnog vremena na količinu sorbovanih $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na Fe-SEP i količina jonski izmenjenih $\text{Mg}^{2+}$ jona.	150
<b>Slika 62.</b> Uticaj kontaktnog vremena na količinu sorbovanih $\text{Ni}^{2+}$ jona na SEP-EDTA i količina jonski izmenjenih $\text{Mg}^{2+}$ jona.	151
<b>Slika 63.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Cu}^{2+}$ (a), $\text{Co}^{2+}$ (b) i $\text{Ni}^{2+}$ (c) na uzorku Fe-SEP na različitim temperaturama.	153
<b>Slika 64.</b> Sorpcione izoterme za jone $\text{Ni}^{2+}$ na uzorku SEP-EDTA na različitim temperaturama.	154
<b>Slika 65.</b> Uticaj promene pH vrednosti na sorpciju jona $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ na uzorcima Fe-SEP (a, b, c) i SEP-EDTA (d,e,f).	156
<b>Slika 66.</b> Uticaj promene pH vrednosti na sorpciju jona $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ na uzorcima SEP-MPS (a, b, c) i SEP-APS (d,e,f).	157

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>TEORIJSKI DEO</b>	
<b>2. STRUKTURA, SVOJSTVA I PRIMENA SEPIOLITA</b> .....	4
2.1. Struktura sepiolita.....	4
2.2. Nastanak, poreklo i nalazišta sepiolita .....	9
2.3. Fizičko-hemijska svojstva sepiolita.....	11
2.4. Primena sepiolita .....	14
<b>3. SORPCIJA I KARAKTERISTIKE SORPCIONIH PROCESA</b> .....	19
3.1. Pojam sorpcije na čvrstoj površini .....	19
3.2. Faktori koji utiču na proces sorpcije .....	22
3.3. Sorpcija iz tečne faze.....	24
3.3.1. Modeli površinskog kompleksiranja .....	28
3.3.2. Sorpcione izoterme .....	34
<b>4. SORPCIJA KATJONA IZ VODENIH RASTVORA</b> .....	38
4.1. Ekotoksičnost bakra, kobalta i nikla.....	38
4.2. Sorpcija katjona na sepiolitu .....	41
4.3. Modifikacija glinenih minerala organosilanima i primena za sorpciju jona metala.....	46
4.4. Modifikacija glinenih minerala oksidima metala .....	54
<b>EKSPERIMENTALNI DEO</b>	
<b>5. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA</b> .....	60
5.1. Priprema uzoraka.....	60
5.2. Karakterizacija prahova sepiolita .....	61
5.2.1. Morfologija čestica .....	61
5.2.2. Hemijska analiza uzoraka sepiolita .....	61
5.2.3. Određivanje kapaciteta izmene katjona.....	61
5.2.4. Rendgenska difrakciona analiza (XRD) .....	62
5.2.5. Infracrvena analiza (FTIR) .....	62
5.2.6. Diferencijalno-termijska analiza (DTA).....	62



5.2. 7. Mossbauer spektroskopija .....	63
5.2.8. Određivanje specifične površine .....	63
5.3. Određivanje površinskih svojstava sepiolita .....	64
5.3.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja.....	64
5.3.2. Određivanje gustine površinskog naelektrisanja i konstanti jonizacije površinskih grupa .....	65
5.4. Inverzna gasna hromatografija .....	65
5.5. Sorpcija jona $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ .....	66
5.6. Ispitivanje uticaja uslova sorpcije na sorpcioni kapacitet sepiolita.....	68
5.6.1. Uticaj početne pH vrednosti rastvora .....	68
5.6.2. Uticaj vremena kontakta.....	68
5.6.3. Uticaj temperature .....	69

## REZULTATI I DISKUSIJA

<b>6. KARAKTERIZACIJA PRAHOVA SEPIOLITA.....</b>	<b>70</b>
6. 1. Morfološke osobine sepiolita .....	70
6. 2. Hemijska analiza sepiolita .....	72
6. 3. Kapacitet izmene katjona sepiolita.....	72
6. 4. Rendgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka sepiolita.....	73
6. 5. Infracrvena analiza uzoraka sepiolita .....	74
6. 6. Termičke osobine sepiolita.....	75
6. 7. Mossbauer spektroskopija .....	78
6. 8. Specifična površina sepiolita.....	80
<b>7. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH SVOJTAVA SEPIOLITA .....</b>	<b>85</b>
7.1. Tačka nultog naelektrisanja modifikovanih sepiolita.....	85
7.2. Konstante jonizacije površinskih grupa.....	89
<b>8. INVERZNA GASNA HROMATOGRAFIJA .....</b>	<b>97</b>
8.1. Inverzna gasna hromatografija u uslovima nulte pokrivenosti .....	97
8.1.1. Raspodela adsorbata između površine sepiolita i gasovite faze .....	97
8.1.2. Entalpija i entropija adsorpcije .....	99
8.1.3. Disperzivna slobodna površinska energija .....	101
8.1.4. Kiselo-bazna svojstva površine .....	103
8.2. Inverzna gasna hromatografija u uslovima konačne pokrivenosti .....	106
8.2.1. Adsorpcione izoterme organskih supstanci na sepiolitu .....	106
8.2.2. Monosloj adsorbata i specifična površina .....	110
8.2.3. Izosterična toplota adsorpcije i distribucija adsorbovane energije .....	112
<b>9. SORPCIJA JONA <math>\text{Cu}^{2+}</math>, <math>\text{Co}^{2+}</math> I <math>\text{Ni}^{2+}</math> NA PRIRODNOM SEPIOLITU .....</b>	<b>116</b>
9.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja u rastvoru $\text{M}^{2+}$ jona.....	116
9.2. Određivanje sorpcionih izotermi .....	118
9.3. Uticaj pH vrednosti na sorpcioni kapacitet prirodnog sepiolita .....	123
9.4. Kinetika sorpcije $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na prirodnom sepiolitu .....	125
9.5. Termodinamika sorpcije $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na prirodnom sepiolitu...	131

<b>10. SORPCIJA JONA NA MODIFIKOVANIM SEPIOLITIMA</b> .....	137
10.1. Ispitivanje mehanizma sorpcije katjona na modifikovanim sepiolitima .....	143
10.2. Kinetika sorpcije $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na modifikovanim sepiolitima .....	150
10.3. Termodinamika sorpcije $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ i $\text{Ni}^{2+}$ jona na modifikovanim sepiolitima .....	152
10.4. Uticaj pH vrednosti na sorpcioni kapacitet modifikovanih sepiolita .....	155
<b>11. ZAKLJUČAK</b> .....	159
<b>12. REFERENCE</b> .....	162

## 1. UVOD

Sepiolit (hidratirani magnezijum-silikat, formule  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot nH_2O$ , gde je  $n = 6-8$ ) zauzima značajno mesto među sorbentima za uklanjanje toksičnih zagađujućih supstanci iz vazduha, zemljišta, površinskih i podzemnih voda. Zahvaljujući specifičnoj strukturi sa naizmenično raspoređenim strukturnim jedinicama (dva tetraedarska silikatna sloja i centralni oktaedarski sloj magnezijuma) i kanalima, koji se pružaju duž vlakana u pravcu c-ose, sepiolit poseduje veliku poroznost i veliku specifičnu površinu, što omogućuje primenu sepiolita kao sorbenta za sorpcije iz gasne i tečne faze. Uprkos brojnim istraživanjima sorpcije jona teških metala iz vodene sredine na sepiolitu, i dalje se velika pažnja posvećuje razjašnjenju mehanizama interakcije jona sa površinom sepiolita, kao i mogućnosti povećanja sorpcionog kapaciteta različitim modifikacijama.

Predmet rada ove doktorske disertacije je proučavanje modifikacije prirodnog sepiolita primenom soli N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline  $((CH_3O)_3Si(CH_2)_3N(CH_2COONa)N(CH_2)_2N(CH_2COONa)_2)$ , [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana  $((CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2)$ , 3-merkaptopropiltrimetoksisilana  $(HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3)$ , i gvožđe(III) -hlorida u baznoj sredini, kao i proučavanje sorpcionih svojstava modifikovanih sepiolita određivanjem interakcija površine sorbenta sa jonima metala ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$ ) i organskim molekulima u sistemima čvrsto-tečno i čvrsto-gas.

U okviru ove disertacije ispitan je uticaj različitih postupaka modifikacije sepiolita na parametre površine značajnih za sorpciju: tačku nultog naelektrisanja, konstante jonizacije površinskih funkcionalnih grupa, termodinamičke parametre adsorpcije organskih supstanci i dr. U cilju ispitivanja sorpcionih svojstava sepiolita, određene su sorpcione izoterme za jone metala ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$ ) i organske molekule i definisani dominantni mehanizmi sorpcije. Takođe je praćena kinetika sorpcije metala i ispitan uticaj pH vrednosti i temperature na sorpcioni kapacitet. S obzirom na to da sorpcione izoterme opisuju način na koji molekuli adsorbata stupaju u interakcije sa

površinom sorbenta, izvršena je korelacija ravnotežnih podataka upotrebom teorijskih modela sorpcionih izoterma: Langmuir-ove, Freundlich-ove i DKR modela.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- proučavanje modifikacije prirodnog sepiolita organo-silanima, odnosno oksihidroksidima gvožđa;
- fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih sorbenata;
- određivanje tačke nultog naelektrisanja i konstanti jonizacije površinskih funkcionalnih grupa modifikovanih sepiolita;
- proučavanje sorpcije jona metala ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ ) iz vodenih rastvora na prirodnom i na modifikovanim sepiolitima, određivanje kapaciteta sorpcije za pojedine jone i dominantnog mehanizma sorpcije;
- ispitivanje slaganja eksperimentalnih rezultata sa modelima sorpcionih izoterma (Langmuir-ov, Freundlich-ov i Dubinin–Kaganer–Radushkevich-ev (DKR) model) sa ciljem da se modeli uporede i što bolje opiše sorpcioni proces;
- određivanje termodinamičkih parametara sorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na prirodnom i modifikovanim sepiolitima;
- ispitivanje kinetike sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom i modifikovanim sepiolitima;
- ispitivanje uticaja početne pH vrednosti na kapacitet sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona;
- određivanje termodinamičkih parametara adsorpcije organskih supstanci na sepiolitu modifikovanom oksihidroksidima gvožđa i ispitivanje kiselo – baznih svojstava površine u uslovima zanemarljive (nulte) prekrivenosti;
- određivanje adsorpcionih izoterma organskih supstanci, kapaciteta monosloja i specifične površine sepiolita modifikovanog oksihidroksidima gvožđa u uslovima konačne prekrivenosti.

# **TEORIJSKI DEO**

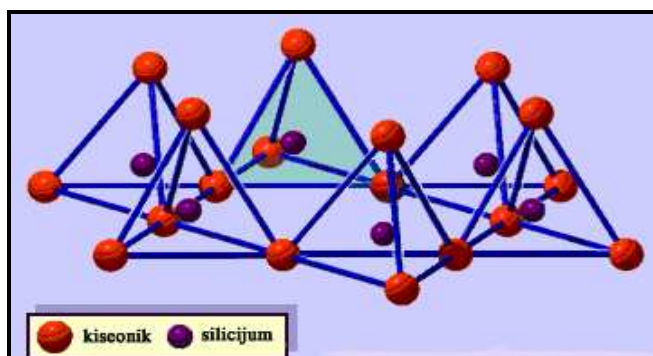
## 2. STRUKTURA, SVOJSTVA I PRIMENA SEPIOLITA

### 2.1. STRUKTURA SEPIOLITA

Sepiolit - beli, sivi ili blago obojeni glineni mineral male gustine i jasne vlaknaste strukture, svrstava se u grupu smektita. Po hemijskom sastavu predstavlja hidratirani magnezijum-silikat, idealne formule  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot nH_2O$ , gde je  $n = 6-8$ .

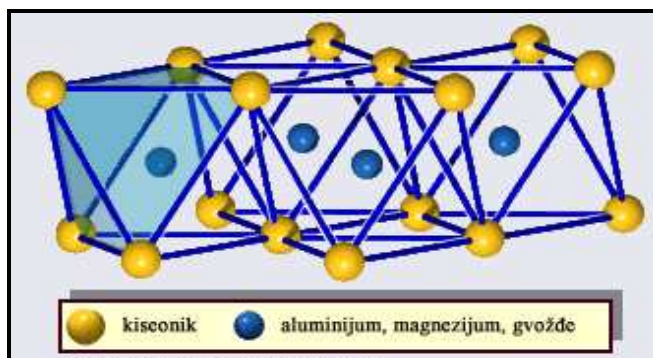
Naziv sepiolit potiče iz grčkog jezika i znači *sipa*. Prvobitni naziv sepiolita je bio planinska koža i planinsko drvo, zbog vlaknaste strukture ili morska pena, zbog male gustine i svetle boje.

Slojeviti silikati, od kojih su najznačajniji glineni minerali, nastaju određenom kombinacijom osnovnih tetraedarskih (slika 1) i oktaedarskih slojeva (slika 2). Tetraedar sa silicijumom u centru i četiri kiseonična atoma u rogljevima i oktaedri sa jonima aluminijuma i magnezijuma u centru i hidroksilnim jonima u rogljevima, predstavljaju osnovne poliedre u strukturama slojevitih silikata. Povezivanjem  $SiO_4^{4-}$  tetraedara u pravcu a i b kristalografskih osa nastaju slojeviti silikatni anjoni, pri čemu se  $SiO_4^{4-}$  tetraedri vezuju preko tri roglja, formirajući na taj način jednostruke slojeve tetraedara (slika 1).



**Slika 1.** *Struktura tetraedarskog sloja u strukturi slojevitih silikata.*

Oktaedarski slojevi nastaju povezivanjem oktaedara tako što se tri roglja, tri OH<sup>-</sup> grupe nalaze u jednoj ravni iznad ravni u kojoj se nalaze joni aluminijuma ili magnezijuma, a druga tri roglja se nalaze u ravni ispod ravni jona aluminijuma ili magnezijuma. Oktaedri su međusobno povezani preko ivica, što se vidi na slici 2. Hemijski sastav ovakvog oktaedarskog sloja je Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> ili Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>.



**Slika 2.** *Struktura oktaedarskog sloja u strukturi slojevitih silikata.*

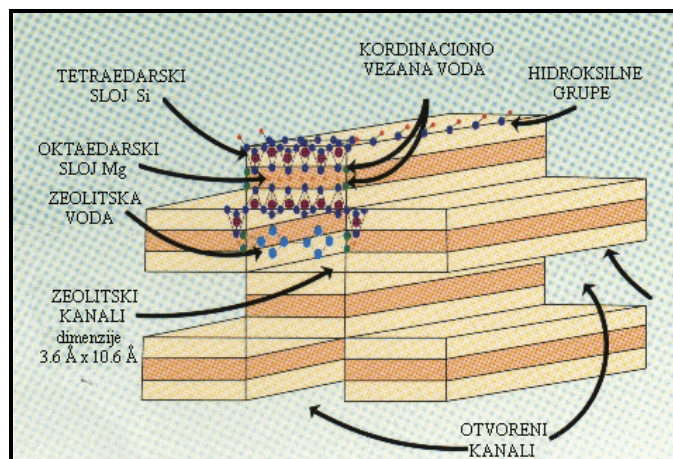
Osnovna klasifikacija slojevitih silikata izvedena je na osnovu povezivanja oktaedarskih sa tetraedarskim slojevima, koje se izvodi preko OH<sup>-</sup> jona iz jednog i drugog sloja. Kaolinitski tip sloja nastaje kondenzacijom jednog tetraedarskog sloja silicijuma i jednog oktaedarskog sloja aluminijuma (tip sloja 1:1). Montmorilonitski tip sloja nastaje kondenzacijom jednog oktaedarskog i dva tetraedarska sloja (tip 2:1), dok hloridni tip sloja (tip 2:1:1) nastaje formiranjem jednog Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub> sloja između 2:1 slojeva.

Zbog velike mogućnosti zamene jednog elementa drugim unutar montmorilonitskog sloja, grupa montmorilonitskih minerala obuhvata veoma veliki broj minerala. Minerali ove grupe nazivaju se smektiti, a do izostrukturalne zamene može doći kako u oktaedarskom, tako i u tetraedarskom sloju. Najznačajnija je izostrukturalna zamena jonom Al<sup>3+</sup>, koji po veličini odgovara i tetraedarskom i oktaedarskom okruženju. Kada se jon Si<sup>4+</sup> zameni jonom Al<sup>3+</sup>, javlja se višak negativnog naelektrisanja, koje se kompenzuje ili izostrukturalnom zamenom anjona ili uvođenjem dodatnih jona u strukturu (katjona alkalnih ili zemnoalkalnih metala) koji kompenzuju

nastalo naelektrisanje. Na ovaj način, postoji mogućnost nastajanja većeg broja različitih struktura u zavisnosti od količine i vrste jona koji se zamenjuju.

Sepiolit pripada slojevitim silikatima tipa 2:1. Sastoji se od traka izgrađenih od tetraedarskih silikatnih slojeva i oktaedarskih slojeva magnezijuma i kanala koji se pružaju duž c-ose i mogu biti otvoreni i zeolitski kanali. Raspored tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, kao i raspored kanala prikazan je na slici 3<sup>1</sup>.

Svaki atom silicijuma u tetraedru je okružen sa četiri atoma kiseonika, od kojih se tri nalaze na rastojanju od 0,156 nm, a jedan na 0,166 nm. Joni magnezijuma su okruženi atomima kiseonika i hidroksilnim grupama u oktaedarskom položaju, preko kojih su povezani sa silikatnim slojem. Koordinacija svakog jona magnezijuma na kraju niza uključuje po dva molekula vode. Rastojanje Mg–O(OH) iznosi 0,20 nm, odnosno 0,212 nm, a Mg–OH<sub>2</sub> 0,225 nm. Sepiolit nastaje uzdužnim povezivanjem traka pri čemu nastaje kovalentna Si–O–Si veza. Formiranje jake kovalentne veze ograničava prodiranje molekula vode između slojeva, tako da sepiolit ne bubri kada se pomeša sa vodom. Tetraedarski sloj silikatnih jedinica je kontinualan, a posle svakih šest jedinica dolazi do inverzije pravca ivičnog krajnjeg tetraedra. Ovakva struktura dovodi do formiranja naizmeničnih kanala, koji sadrže molekule zeolitske vode, kao i molekule vezane vode, koji stabilizuju strukturu kanala.



**Slika 3.** *Struktura sepiolita.*

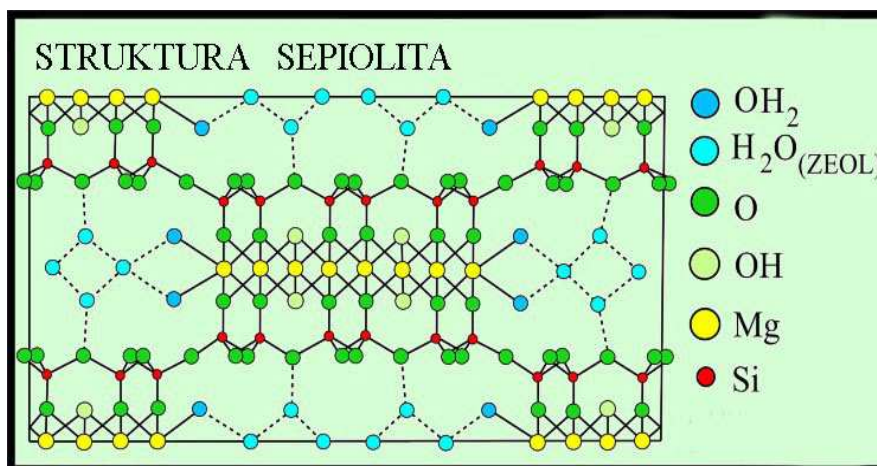
Prva ispitivanja hemijskog sastava i strukture sepiolita sprovedena su početkom dvadesetog veka. Martin Vivaldi i Cano-Ruiz<sup>2</sup> su prikazali karakterizaciju sepiolita iz



Španije i definisali  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  odnos za idealni sepiolit. Isti autori<sup>3</sup> su detaljno opisali dehidrataciju sepiolita.

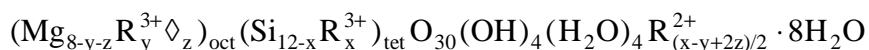
Na osnovu rendgenske analize model jedinične ćelije sepiolita prvo su dali Nagy i Bradley<sup>4</sup>, koji su sugerisali monoklinični sistem, a zatim i Brauner i Preisinger<sup>5</sup>, uz pretpostavku o ortorombičnom kristalnom sistemu. Osnovna razlika između navedenih modela predstavlja inverzija tetraedarskog sloja duž traka, koji se dešava duž sredine cik-cak Si-O-Si lanca (Nagy i Bradley) ili duž ivica (Brauner i Preisinger). Po Brauner-Preisinger-ovom modelu, susedne inverzne trake međusobno su povezane pomoću jednog atoma kiseonika (umesto dva po modelu Nagy i Bradley), trake se sastoje od osam oktaedara, četiri  $\text{OH}^-$  grupe i osam molekula zeolitske vode, dok model Nagy i Bradley-a predviđa devet oktaedara, šest  $\text{OH}^-$  grupa i šest molekula zeolitske vode.

Brauner-Preisinger-ov model je dat na slici 4. Prema ovom modelu jedinična ćelija minerala pripada ortorombičnom sistemu, sa parametrima  $a = 1,350 \text{ nm}$ ;  $b = 2,698 \text{ nm}$ ;  $c = 0,526 \text{ nm}$ , dok su dimenzije kanala  $0,37 \times 1,06 \text{ nm}$ .



Slika 4. Brauner-Preisinger-ov model strukture sepiolita.

Idealna formula sepiolita zasnovana na je Brauner-Preisinger-ovom modelu:



gde je:  $\text{R}_y^{3+}$  katjon trovalentnog metala, najčešće  $\text{Al}^{3+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$ , koji izostriktorno menja  $\text{Mg}^{2+}$ , pri čemu nastaje šupljina ( $\diamond$ ),  $\text{R}_x^{3+}$  katjon trovalentnog metala,  $\text{Al}^{3+}$  ili  $\text{Fe}^{3+}$  koji menja silicijum u tetraedarskom sloju, pri čemu dolazi do pojave negativnog

naelektrisanja,  $R_{(x-y+2x)/2}^{2+}$  predstavlja izmenljiv katjon,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ili  $K^+$ , koji kompezuju nastalo negativno naelektrisanje<sup>6</sup>. Sadržaj magnezijuma u idealnoj formuli sepiolita varira od 4,96 do 8,1.

Newman i Brown<sup>7</sup> su zaključili da je ukupan broj katjona u oktaedarskim pozicijama u opsegu između 7,01 i 8,01, dok se struktura tetraedaskog sloja nalazi između  $(Si_{11,96}Al_{0,05})$  i  $(Si_{11,23}Fe^{3+}_{0,53}Al_{0,24})$ . Garcia Romero i Suarez<sup>8</sup> su izneli podatak na osnovu analize sepiolita primenom elektronske mikroskopije o sadržaju od 6,87 do 7,96 % katjona u oktaedarskim pozicijama, i 0,5-14 % oktaedarskih šupljina. Joni magnezijuma zauzimaju 4,88-7,92 % oktaedara. U sastavu sepiolita prisutni su u maloj količini i aluminijum i gvožđe i veoma mala količina titana.

Osnovi oksidi u sastavu sepiolita su  $SiO_2$  i  $MgO$ , dok su ostali oksidi, najčešće  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$ , prisutni u malom procentu. Jones i Galan<sup>9</sup> su utvrdili da je teorijski maseni odnos  $SiO_2/MgO$  jednak 2,23, odnosno da teorijski sadržaj  $SiO_2$  iznosi 55,6 mas. %, a teorijski sadržaj  $MgO$  iznosi 24,99 mas. %, dok je stvarni sadržaj  $SiO_2$  u opsegu  $53,9 \pm 1,9$  mas.%, a sadržaj  $MgO$  između 21 i 25 mas.% u uzorcima koji su oni ispitivali. Jedan od najčistijih sepiolita je sepiolit iz nalazišta Eskisehir u Turskoj. Istraživanja su potvrdila da je sastav ovog sepiolita približan idealnoj strukturi sepiolita<sup>8,10</sup>. Na osnovu podataka dostupnih u literaturi, može se zaključiti da sadržaj  $SiO_2$  u sepiolitima iz različitih nalazišta može biti u opsegu od 57,96 do 74,67 mas.%, dok sadržaj  $MgO$  može biti između 13,48 i 32 mas. %, kao i da sepioliti sa sadržajem  $MgO$  manjim od 20 mas. % sadrže veći procenat  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$ <sup>11</sup>. U većini sepiolita nalazi se i mala količina jona  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$ , što je povezano sa prisustvom primesa u uzorcima sepiolita, pre svega sa prisustvom kalcijum-karbonata.

U nekim sepiolitima je moguće prisustvo i jona nikla i natrijuma pored jona magnezijuma u oktaedarskim pozicijama. Supstitucijom jona magnezijuma jonima nikla, nastaje zelenkasti silikat formule  $(Ni,Mg)_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$ , dok Na-sepiolit  $(Na_2Mg_3Si_6O_{16} \cdot 8(H_2O))$  nastaje supstitucijom dva jona  $Mg^{2+}$  sa dva jona  $Na^+$  u oktaedarskim pozicijama i dva  $Na^+$  koji se zadržavaju u kanalima<sup>12</sup>. U grupu sepiolita se svrstava i ferisepiolit, formule  $(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg)_4 ((Si, Fe^{3+})_6O_{15}) (O, OH)_2 6(H_2O)$ , nastao izostrukturalnom zamenom  $Mg^{2+}$  u oktaedarskom, kao i  $Si^{4+}$  u tetraedarskom sloju jonima gvožđa.

## **2.2. NASTANAK, POREKLO I NALAZIŠTA SEPIOLITA**

Najveća nalazišta sepiolita u svetu se nalaze u Španiji, Turskoj, SAD (Pensilvanija, Nevada) i u zemljama Afrike (Tanzaniji i Keniji), dok najčistiji sepiolit potiče iz lokaliteta Ampandradova na Madagaskaru<sup>13</sup>. Nalazišta sepiolita u Srbiji su: Goleš na Kosovu, kod Trnave (Raška), kod Milićevca i Koviljače kod Čačka, u selu Andrići kod Čačka, u selu Slovići na Zlatiboru i u reci Smrduši.

Nastanak sepiolitskih ležišta nije u potpunosti utvrđen, pa se ležišta najčešće klasifikuju prema strukturno-morfološkom kriterijumu, koji razlikuje dva tipa ležišta i to: žični i slojeviti.

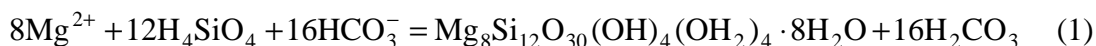
Žični tip sepiolitskih ležišta je predstavljen žicama, gnezdima i nepravilnim nagomilavanjem ovog minerala u magmatskim stenama, a slojeviti tip slojevima, sočivima i nodulima minerala u sedimentnim serijama mlađih basena koji se nalaze u blizini većih masa serpetinskih stena. Najveća svetska nalazišta koja pripadaju žičnom tipu su nalazište u Tanzaniji i SAD, dok slojevitom tipu pripada sepiolit iz oblasti Eskishehir u Turskoj.

U našoj zemlji slojevitom tipu pripadaju sepiolitsko-paligorski slojevi u pranjskom, neogenom basenu<sup>13</sup>, dok se ostala nalazišta mogu svrstati u žični tip.

U selu Andrići sepiolitski sloj se nalazi u priobalskoj sedimentnoj seriji miocena. Na osnovu iskopavanja je utvrđeno da se taj sloj prostire u dužini od oko 100 metara i ima debljinu 1,5 – 2,2 metra. Podinu i povlatu ovog sloja čine dolomiti i dolomitski magneziti. Ležište sepiolita Slovići nalazi se u zlatiborskom ultrabazitskom masivu i predstavlja žično magnezitsko ležište. Sepiolit se javlja u okviru većih magnezitskih žica, u vidu odelitih žica, sočiva i nepravilnih nagomilavanja.

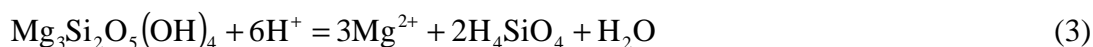
Bozkaya i Yalcin<sup>10</sup> su 1995. godine predložili dva modela nastanka sepiolita, pri čemu se jedan odnosi na nastanak sepiolitskih slojeva, a drugi na nastanak nodula sepiolita:

1. Model direktne precipitacije za slojevite sepiolite:

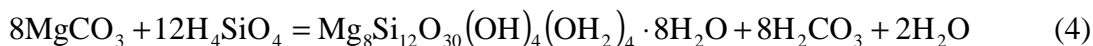


$$\text{pH} > 8$$

2. Model dijagenetske zamene za sepiolitske nodule, po kome se ova zamena odvija u dva koraka. Prvi korak je "starenje serpentina". Ugljena kiselina ili kiselina jača od ugljene može da dovede do hidrolize serpentina:



Drugi stupanj predstavlja dijagenetsku zamenu:



$$\text{pH} > 8$$

Smatra se da sepiolit slojevitog tipa ležišta nastaje iz alkalnih voda sa visokom koncentracijom silicijuma i magnezijuma<sup>14</sup>. Sepiolit može da se formira u različitim sredinama: marinskim, jezerskim, pri površinskom raspadanju stena, u zemljišnim uslovima.

Pranjski neogeni basen je tipičan primer jezerske sedimentacije<sup>14</sup>. Silicijum, magnezijum i aluminijum, potrebni za nastanak sepiolita i paligorskita (koji se javlja zajedno sa sepiolitom), potiču od površinskog raspadanja ultrabazičnih i drugih stena, koje okružuju depozicioni basen. Prisustvo aluminijuma je odlučujući faktor da li će nastati sepiolit ili paligorskit.

Millot<sup>15</sup> je ispitujući tercijarne basene severne i zapadne Afrike utvrdio da se sepiolit javlja u centralnim delovima basena. On je smatrao da se gline bogate silicijumom i magnezijumom formiraju u centralnim delovima basena, a da se gline bogate gvožđem i aluminijumom javljaju na obodnim delovima basena. Sa druge strane, McLean i saradnici<sup>16</sup> utvrdili su da su sepiolit i paligorskit zastupljeni u karbonatnim jezerskim sedimentima u zapadnom Teksasu i istočnom Novom Meksiku. Oni su došli do zaključka da je sepiolit obično okružen dolomitom, a paligorskit kalcitom.

U pranjskom basenu sepiolit i paligorskit se nalaze u obodnim sedimentima. Do sada nisu registrovani u centralnim delovima basena, što dovodi do zaključka da su silicijum, magnezijum i aluminijum relativno brzo deponovani. Zatim, oni se javljaju zajedno sa trioktaedarskim Mg–smektitima i dolomitom, što navodi na zaključak da je prinos magnezijuma bio kontinualan, a da su postojali periodi nedostatka silicijuma i aluminijuma u rastvoru.

Kako se u pranjskom basenu, pored sepiolita i paligorskita, nalaze i Mg–smektiti, to delimično usložnjava objašnjenje geneze ovih minerala. Naime, takav smektit može nastati u vodama visokog saliniteta, dok sepiolit nastaje u vodama niskog saliniteta<sup>17</sup> ili povećanog saliniteta i smanjenog prinosa materijala sa kopna<sup>18</sup>. Ovo ukazuje da bi posebnu pažnju pri daljim proučavanjima sepiolita u pranjskom neogenom basenu trebalo posvetiti njihovom međusobnom odnosu, kao i odnosu paligorskit – Mg–smektiti.

### **2.3. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA SEPIOLITA**

Sepioliti iz različitih ležišta imaju i različite karakteristike i specifičnosti. Razlike u osobinama sepiolita ogledaju se u različitim morfološkim osobinama, tj. u dimenzijama vlakana, dimenzijama snopova, kristalinitetu, u specifičnoj površini, termičkim karakteristikama, prisutnim primesama itd.

Glavna osobina sepiolita je vlaknasta struktura. Pojedinačna vlakna sepiolita su dužine od 0,2-4  $\mu\text{m}$ , 10-30 nm širine i 5-10 nm debljine. Na osnovu podele po Fersmanu, razlikuju se dva tipa sepiolita:  $\alpha$ –sepiolit i  $\beta$ –sepiolit<sup>19</sup>. Kod  $\alpha$ –sepiolita vlaknasta struktura je vidljiva golim okom, dok se ova struktura kod  $\beta$ –sepiolita može uočiti samo elektronskim mikroskopom. Po Singeru<sup>20</sup>,  $\alpha$ –sepiolit se formira izmenom bazičnih i ultrabazičnih stena. Japanski i kineski sepioliti pripadaju ovom tipu. Isti autor smatra da se  $\beta$ –sepiolit javlja u sedimentnim ležištima, zajedno sa karbonatima, sulfatima i kvarcom. Ovi sedimenti javljaju se kao precipitati iz alkalnih voda sa visokim sadržajem silicijuma i aluminijuma. Španski i turski sepiolit pripadaju ovoj grupi.

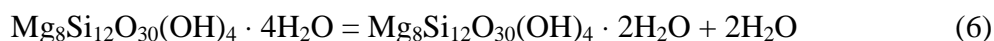
Sepiolit je beli, sivi ili blago obojeni mineral, gustine oko 2 g/cm<sup>3</sup>. Jedinična ćelija sepiolita pripada ortorombičnom sistemu. Tvdoća minerala po Mos-ovoj skali kreće se od 2,0 do 2,5. Sepiolit je mineral velike specifične površine u odnosu na druge glinene minerale. Specifična površina se u zavisnosti od nalazišta nalazu u opsegu od 230 do 320 m<sup>2</sup>/g.

Za sepiolit je karakteristično da u strukturi sadrži vodu u različitim kristalno-hemijskim stanjima. Sepiolit sadrži zeolitsku vodu, vezanu vodu i konstitucionu vodu. Pri zagrevanju sepiolita dolazi do dehidracije. Prema nekim autorima<sup>21,22</sup> dehidracija se odigrava u sledećim stupnjevima:

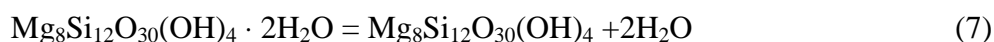
1. zeolitska voda se oslobađa na oko 100 °C:



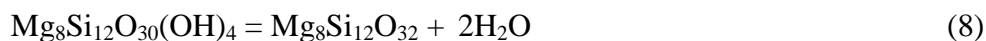
2. polovina vezane vode se oslobađa na oko 300 °C:



3. druga polovina vezane vode se oslobađa na oko 500 °C:

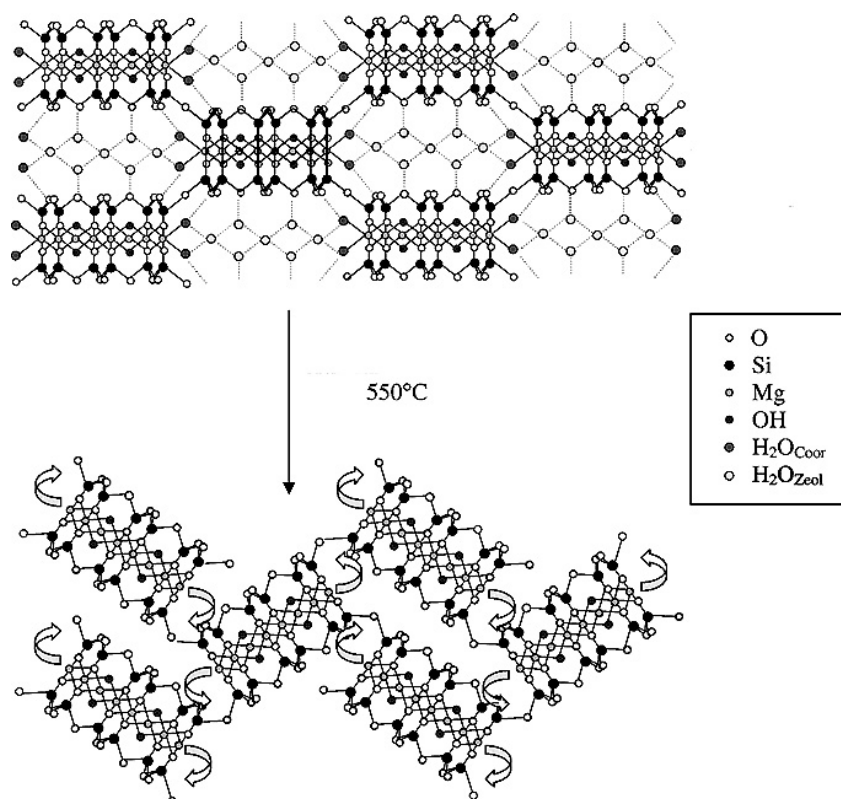


4. konstitucionalna voda se oslobađa iznad 800 °C:



Navedeni gubici vode odgovaraju endotermnim pikovima na DTA krivoj, dok poslednji stupanj predstavlja nastanak nove kristalne faze-enstatita i ovom stupnju odgovara egzotermni pik na DTA krivoj.

Dehidracija sepiolita je praćena promenom strukture. Strukturni model dehidracije sepiolita prikazan je slici 5.



**Slika 5.** Promena strukture sepiolita pri zagrevanju na 550 °C <sup>23</sup>.

Uklanjanjem zeolitske vode rešetka sepiolita ne trpi promene. Voda vezana za krajnje atome magnezijuma gradi vodoničnu vezu sa kiseonikom vezanim za najbliži silicijum, čime se struktura stabilizuje. Kristalna voda vezana za magnezijum na krajevima čestica nema susednu kiseoničnu ravan sa kojom bi interagovala, pa se vodonična veza uspostavlja sa krajnjim SiOH grupama.

Gubitak vezane vode eliminiše efekat premošćenja dva molekula vode i uslovljava uvijanje kristala. Na taj način se odsustvo jednog molekula vode vezanog za magnezijum nadoknađuje vezom sa kiseonikom susedne silikatne površine. Uvijanje dovodi preostali molekul vode u položaj iznad i delimično u heksagonalnu šupljinu susedne silikatne površine, što dovodi do interakcije sa OH<sup>-</sup> grupom iz susedne površine vezanom za magnezijum. SiOH sa ivica kristala približava se susednoj

kiseoničnoj površini, usled uvijanja, i dobija mogućnost da nagradi vodoničnu vezu. Ova struktura je veoma bliska strukturi anhidrida, do čijeg stvaranja dolazi na temperaturi iznad 500 °C, kada se oslobađa preostala vezana voda.

Na temperaturi iznad 800 °C uklanja se konstitucionalna voda, odnosno hidroksilne grupe vezane za atome magnezijuma. Tada dolazi do strukturne transformacije sepiolita u enstatit,  $MgSiO_3$ , i  $SiO_2$ .

Strukturne promene do kojih dolazi tokom dehidracije dovode do promene intenziteta XRD pikova. Zagrevanje uzorka sepiolita na temperaturi od 250 °C uzrokuje smanjenje intenziteta osnovnih sepiolitskih pikova. Sepiolitska struktura zadržava se i kada se uzorak izlaže temperaturi od 500 °C, dok XRD spektri uzoraka termički tretiranih na temperaturama iznad 800 °C pokazuju nove pikove, odnosno dolazi do narušavanja kristalne strukture sepiolita i nastanka nove faze enstatita.

Dehidracija sepiolita dovodi do promene vrednosti specifične površine i poroznosti sepiolita. Zagrevanjem uzorka sepiolita na oko 200 °C dolazi do porasta specifične površine usled gubitka zeolitske vode i oslobađanja kanala sepiolitske strukture. Daljim termičkom tretmanom na temperaturama iznad 300 °C, specifična površina opada usled delimičnog uvijanja strukture. Promene koje nastaju pri ovim temperaturama su povratne, odnosno kada se uzorak tretira zasićenom parom dolazi do ponovnog porasta specifične površine usled vraćanja strukture u prvobitnu. Međutim, termički tretman na temperaturama iznad 500 °C uzrokuje gubitak i druge polovine vezane vode i trajno uvrtnje strukture, odnosno smanjenje specifične površine sepiolita<sup>24</sup>.

## **2.4. PRIMENA SEPIOLITA**

Sepiolit je u prirodi dostupan mineral, niske cene, pa je primena sepiolita u raznim oblastima nauke i tehnologije vrlo raznovrsna. I dalje se vrše brojna istraživanja u cilju pronalazjenja novih mogućnosti primene.

Komercijalni proizvodi na bazi sepiolita postali su dostupni u Španiji sredinom dvadesetog veka, a danas su prisutni i na tržištima u Kini, Turskoj i Sjedinjenim



Američkim Državama<sup>25</sup>. Na tržištu su dostupni proizvodi pod nazivom: Pangel, Pansil, Aid Plus, Hexal, Milcon, ML 70DSA i drugi, koji sadrže od 75 do 95 mas. % sepiolita i mogu biti različite granulacije. Najvažniji su proizvodi granulacije 6/30 mesh-a, koji se koriste kao sorbenti, granulacije 30/60, 60/100, 120/400 i 400 mesh-a, koji se koriste kao nosači pesticida i sredstvo za obezbojavanje. Sepioliti visoke čistoće (preko 95 %) upotrebljavaju se kao nosači katalizatora ili reološki aditivi<sup>26</sup>.

Mnogi pesticidi, herbicidi i insekticidi, koji se koriste u poljoprivredi, su hemikalije u tečnom stanju ili u obliku paste i kao takve se teško koriste. Nanošenjem ovih hemikalija na granule sepiolita, omogućava se njihova jednostavnija upotreba. Granule na koje se nanosi aktivna komponenta- pesticid, herbicid ili insekticid, dodaju se u zemljište zajedno sa semenom biljaka. Upotreba nosača omogućava sporo otpuštanje, odnosno hemikalija ostaje aktivna i omogućava efikasniju zaštitu tokom klijanja kao i tokom rasta biljke. Fino samleveni prah sepiolita takođe može da se koristi kao nosač, ali se u tom slučaju sepiolit posle mešanja sa aktivnom komponentom nanosi raspršivanjem na biljke ili na zemljište pre klijanja i rasta biljaka<sup>27</sup>. Sepioliti modifikovani natrijumom i niklom su se pokazali kao efikasni nosači pesticida Lindana koji se na taj način postepeno oslobađa, dok u većim količinama predstavlja opasnost za ljude i životnu sredinu<sup>28</sup>.

Specifična struktura koja se odlikuje postojanjem kanala, odnosno velika specifična površina omogućava primenu sepiolita kao izuzetno dobrog i selektivnog sorbenta. Visoka vrednost specifične površine, takođe, uz termičku stabilnost i mehaničku jačinu, omogućava da se sepiolit koristi i kao nosač katalizatora<sup>29</sup>. Adsorbenti na bazi sepiolita koriste se kao: dezodoransi za prostorije, gde sorbuju amine<sup>30</sup>, kao sredstvo za prečišćavanje vazduha od vodonik-sulfida<sup>31</sup>, oksida azota, amonijaka, za uklanjanje sumpor-dioksida iz metalurških procesa i urbanih sredina, sorpciju amonijum jona<sup>32</sup>, za adsorpciju jonskih površinski aktivnih materija, za uklanjanje mirisa pri konzerviranju povrća itd.

Značajnu primenu sepiolit ima i u oblasti zaštite životne sredine, prvenstveno za uklanjanje jona teških metala iz vode i zemjišta. Istraživanja su pokazala da sepiolit u značajnoj meri sorbuje jone  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ . Međutim, teško se sorbuju komplikovani i veoma toksični organski molekuli, pa se zato pristupa poboljšanju

sorpcionog svojstva sepiolita modifikacijom površine kiselinskom aktivacijom, nanošenjem površinsko aktivnih supstanci<sup>33</sup>, silanizacijom, nanošenjem oksida metala i dr.

Sepiolit je korišćen kao kontrolor vlage vazduha u oblastima sa vlažnom klimom (prosečna relativna vlažnost veća od 75%) i umerenom temperaturom, jer je uočena mogućnost da sorbuje molekule vodene pare. Kada je relativna vlažnost okruženja visoka, sepiolit zadržava vodu i time snižava vlažnost, a u uslovima niže relativne vlažnosti spoljašnje sredine sepiolit desorbuje vodu i time oslobađa površinu za nov ciklus adsorpcije. Caturla i saradnici su utvrdili da sepiolit iz Španije koji su ispitivali može uspešno da se primeni i kada je vlažnost izuzetno visoka (iznad 80 – 90%)<sup>34</sup>.

Sepiolit pokazuje osobine selektivnosti sorpcije, što se koristi za razdvajanje organskih jedinjenja iz njihovih smeša (obezbojavanje jestivog i motornog ulja<sup>35,36</sup>, prerada nafte, prečišćavanje transformatorskih ulja, filtera cigareta, prerada šećera<sup>37</sup>, prečišćavanje vina i dr.). Veoma je važna primena sepiolita kao zamena za kancerogeni azbest jer nema podataka koji bi ukazali na toksičnost sepiolita i negativan uticaj na ljudsko zdravlje.

Važnu ulogu sepiolit ima kao mineralni ugušćivač i reološki aditiv zbog vlaknaste strukture, koja omogućava da se u vodi, pri intezivnom mešanju, obrazuje umrežena struktura, čime se povećava viskoznost. Ova struktura zadržava vodu, koja se sorbuje na spoljašnjim i unutrašnjim površinama čestica, a stabilizovana je van der Waals-ovim silama i vodoničnim vezama između silanolnih grupa. Komercijalni proizvod, koji predstavlja reološki aditiv na bazi sepiolita, poznat je pod imenom "Pangel S". Sepiolit predstavlja efikasniji ugušćivač i aditiv u poređenju sa ostalim mineralnim aditivima, jer ne dolazi do bubrenja kao u slučaju montmorilonita, i na površini sepiolita se nalazi veliki broj silanolnih grupa pa nastaje suspenzija sa jače izraženim tikotropnim svojstvima<sup>38</sup>.

Sepiolit se kao mineralni ugušćivač i reološki aditiv koristi u različitim vrstama boja, lepkova, bitumenskih i asfaltnih emulzija. Sepiolit u emuzijama boja može da zameni skuplje organske ugušćivače, pri čemu dodatak sepiolita stabilizuje emulziju (vlaknasta struktura sepiolita sprečava taloženje pigmenata boje) i omogućava lakše

nanošenje boje. Hidrofobnost površine, hemijska inertnost i visok stepen beline predstavljaju prednosti sepiolita kao aditiva i ugušćivača u bojama.

Kao reološki aditiv sepiolit je našao primenu i u gumarskoj industriji<sup>39</sup>. Utvrđeno je da sepiolit poboljšava mehanička svojstva i da bi mogao da se primeni u gumenim proizvodima gde je potrebna dobra otpornost na cepanje i abraziju.

Visoki sorpcioni kapacitet sepiolita omogućava primenu sepiolita kao posipa za mace. Za tu svrhu koriste se granule, najčešće 16/30 ili 20/40 mesh-a kojima se dodaje Na-bentonit i hemijske komponente koje kontrolišu mirise, pa se ovakav proizvod može koristiti i do 10 dana bez zamene.

Značajna je i primena sepiolita u livarskoj industriji. Dodatkom male količine sepiolita u kaluparski pesak povećava se njegova čvrstoća u sirovom stanju, a smanjuje čvrstoća posle odlivanja, što dovodi do lakšeg odstranjivanja kalupa od odlivka.

Vlaknasta struktura omogućava primenu sepiolita u filterima. Međusobno povezana vlakna formiraju čvrst, nepokretan sloj koji može da se koristi za filtraciju ulja i drugih tečnosti. Sepiolit, usled svojstva selektivne sorpcije, istovremeno može ukloniti i komponente velike molekulske mase, koje se sorbuju u kanalima i porama sepiolita<sup>40</sup>.

Sepiolit je korišćen i za prečišćavanje i obezbojavanje ulja za podmazivanje. Granule sepiolita termički tretirane na temperaturama između 200 i 400 °C, upotrebljene su kao punjenje kolone. Ulje je propuštano kroz slojeve sepiolita do dobijanja eluenta prvobitnih karakteristika. Organska faza se zatim može ukloniti termičkim tretmanom na temperaturi od 600 °C, i punjenje kolone ponovo upotrebiti<sup>40</sup>.

Zbog vlaknaste strukture, prisutne vode i slobodnih silanolnih grupa, sepiolit je material koji se može koristiti kao punioc i aktivni konstituent za različite vrste hartije, kartone i multikomponentne formulacije za zaptivke, kalupe i slične strukture. Sepiolit iz rudnika Goleš (Srbija) je upotrebljen za dobijanje sorpcione i katalitičke hartije koje predstavljaju tankoslojne sorbente ili katalizatore na vlaknastom nosaču na bazi sepiolita. Ispitanja sorpcija oksida azota, vodene pare i amonijaka pokazala su da je hartija adsorbovala visoke procenete oksida azota i amonijak<sup>41</sup>.

Kompozititi sepiolita i polimera predstavljaju nove materijale sa poboljšanim mehaničkim i fizičkim svojstvima i mogu se koristiti u hemijskoj industriji, građevinarstvu, u plastičnim proizvodima, za zaštita od požara i dr.

Sepiolit se koristi i u farmaceutskoj industriji za stabilizaciju tečnih medikamenata, za koje je neophodna ravnomerna raspodela komponenata u suspenziji. Primena sepiolita se zasniva na tiksotropnom efektu, pa visoznost proizvoda opada prilikom upotrebe, dok se posle korišćenja proizvod vraća u strukturu gela dovoljno brzo da ne dođe do izdvajanja aktivne komponente leka. Gelovi koji sadrže vlaknaste minerale zadržavaju stabilnost i u prisustvu koncentrovanih elektrolita, što predstavlja prednost sepiolita prilikom primene sepiolita u farmaceutskoj industriji<sup>42</sup>.

### 3. SORPCIJA I KARAKTERISTIKE SORPCIONIH PROCESA

#### 3.1. POJAM SORPCIJE NA ČVRSTOJ POVRŠINI

Povećanje koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj površini na granici sa gasnom ili tečnom fazom je poznato kao **adsorpcija**. Čvrsta supstanca na čijoj površini se odigrava adsorpcija naziva se – **adsorbent**, a supstanca koja se adsorbira – **adsorbat**. Privlačne sile molekula koji se nalaze na površini čvrste faze nisu zasićene, za razliku od molekula koji se nalaze u unutrašnjosti i okruženi su drugim molekulima, pa je rezultujuća sila koja deluje na unutrašnje molekule jednaka nuli. Iz tog razloga čvrste supstance teže da zasite neuravnotežene privlačne sile molekula koji se nalaze na površini na taj način što za svoju površinu vezuju molekule gasova kada se nalaze u dodiru sa gasovitom fazom, ili molekule ili jone kada se nalaze u dodiru sa rastvorom.

Pojavu adsorpcije treba razlikovati od pojave **apsorpcije**. U slučaju apsorpcije cela količina apsorbovane supstance je ravnomerno raspodeljena u čvrstoj fazi. Apsorpcija za razliku od adsorpcije nije isključivo površinska pojava.

Adsorpcioni procesi u sistemu mineral-voda su veoma složeni i odigravaju se po mehanizmima koji nisu uvek jasno uočljivi. Zbog postojećih nejasnoća, kako u vezi sa mehanizmom interakcije, tako i u vezi sa vrstom uspostavljene veze, najčešće se koristi termin **sorpcija**, koji obuhvata sve procese čiji je rezultat vezivanje rastvorene vrste na površinu čvrste faze.

Sorpcione interakcije mogu da se podele na fizičke (međumolekulske) i hemijske (međuatomske). Na osnovu ove podele razlikuju se dva tipa sorpcije:

1. fizička sorpcija (fizisorpcija) i
2. hemijska sorpcija (hemisorpcija).

Oštra granica između njih se ne može uvek povuci, odnosno postoje slučajevi kod kojih je teško definisati tip sorpcije.

Fizička sorpcija je najčešće povratan proces, tj. sorbat može da se desorpcijom oslobodi sa površine sorbenta, dok je u slučaju hemijske sorpcije sorbat hemijskim silama vezan za sorbent i ne može da se oslobodi desorpcijom, odnosno proces je nepovratan.

Za fizičku sorpciju karakteristične su van der Waals-ove interakcije i vodonične veze. Van der Waals-ove interakcije obuhvataju tri tipa međumolekulskih veza: disperzione (između nepolarnih molekula), dipol – dipol (između polarnih molekula) i dipol – indukovani dipol (između polarnih i nepolarnih molekula)<sup>43</sup>.

Fizička sorpcija nije specifična, što znači da se, na primer, N<sub>2</sub> može fizički sorbovati na bilo kom adsorbensu ako je temperatura odgovarajuća, tj. dovoljno niska.

Za fizičku sorpciju je karakteristično da je promena entalpije obično znatno manja nego kod hemisorpcije i iznosi od (-4 do -40) kJ/mol. Fizička sorpcija se zasniva na van der Waals-ovim silama koje predstavljaju slabe sile, tako da je energija koja se oslobodi mala. Ona se oslobađa kroz vibracije rešetke sorbenta i biva rasuta kao toplota koju prihvataju čestice sorbata. Zahvaljujući ovoj energiji, čestice sorbata se kreću po površini sorbenta, postepeno gube energiju da bi se na kraju sorbovale u stupnju koji se naziva akomodacija.

Nasuprot fizisorpciji, hemisorpcija uključuje prenos elektrona između čestica sorbenta i sorbata i građenje hemijskih veza. Hemisorpcija je specifična (na primer N<sub>2</sub> se hemijski sorbuje na Fe i Ca, ali ne na Ni, Zn...).

Za hemijsku sorpciju je karakteristično da je promena entalpije od -40 do -800 kJ/mol. Hemijska sorpcija se odigrava na višim temperaturama od temperatura koje su karakteristične za fizičku sorpciju.

Razlika između fizičke i hemijske sorpcije je i u debljini sorbovanog sloja. Kod hemisorpcije sorbovani sloj je uvek monomolekulski, dok kod fizičke može nastati višemolekulski sloj.

Sorpcija je najčešće egzotermna jer molekuli pri sorpciji gube translacione stepene slobode, pa sistem prelazi u uređenije stanje i entropija mu se smanjuje. U nekim slučajevima hemisorpcije, sorbat pri sorpciji disosuje i ima veću translacionu pokretljivost kada je sorbovan, pa se entropija povećava i proces je spontan iako je slabo endoterman. Takav slučaj je sorpcija vodonika na staklu kada je ukupna promena

entropije pozitivna i entropijski član je veći od entalpijskog u Gibbs-Helmholcovoju jednačini. Stoga je ova hemisorpcija spontana iako je entalpija sorpcije pozitivna.

Ranije je tip sorpcije određivan prema veličini toplote sorpcije ili prema brzini sorpcije. Fizisorpcija je obično brz, a hemisorpcija spor proces. Ali ima izuzetaka. Tako hemisorpcija može biti brz proces ako je neaktivirana ili ako je energija aktivacije mala, ali je spora za velike vrednosti energije aktivacije. Fizisorpcija može biti sporija ako je sorbent veoma porozan. Danas postoje mnoge osetljive metode za ispitivanje površina, pa time i praćenja sorpcije i određivanje njenog tipa. Ove metode služe i za određivanje stanja sorbovanih molekula, kao i prirode njihovih veza sa površinom, čime se najpouzdanije utvrđuje o kom tipu sorpcije je reč. Metode za utvrđivanje tipa sorpcije su:

- Metoda difrakcije elektrona niskih energija (LEED, od engleskog – low energy electron diffraction),
- Fotoelektronska spektroskopija, koja omogućava utvrđivanje tipa veze pri sorpciji,
- Vibracione metode - infracrvena (IC) i Raman spektroskopija unapredene korišćenjem Furijeove transformacije i lasera i koriste se za utvrđivanje prirode sorbovanih vrsta i posebno kod utvrđivanja da li pri sorpciji dolazi do disocijacije ili ne,
- Spektroskopija gubitka energije elektrona (EELS, od engleskog – electron energy-loss spectroscopy),
- Ožeova spektroskopija, razne vrste mikroskopskih metoda i metoda molekulskih snopova.

Sorpcija je ravnotežni proces. Uspostavljanje ravnoteže može trajati od nekoliko sekundi do nekoliko časova, ali postoje i slučajevi kada uravnotežavanje traje znatno duže, naročito kada se radi o sorpciji iz rastvora.

Kinetika sorpcije je vrlo složena. Smatra se da se sorpcija odvija kroz tri konsekutivne faze:

- transport sorbata kroz površinski film, do spoljne površine sorbenta – difuzija kroz film,
- faza transporta sorbata kroz pore sorbenta – difuzija kroz pore i

- sorpcija sorbata.

Proces se odvija dok se ne uspostavi dinamička ravnoteža između preostale količine sorbata u rastvoru i njegove količine na površini čvrste faze. Pri ovoj ravnoteži postoji određena raspodela sorbata između čvrste i tečne faze. Ova raspodela se predstavlja krivom koja se naziva sorpciona izoterma i koja daje zavisnost količine sorbovane supstance po jedinici mase ili po jedinici površine sorbenta (ova vrednost se označava sa  $\Gamma$ , i izražava se u mol/g ili mol/m<sup>2</sup>) od koncentracije sorbata preostalog u rastvoru u stanju ravnoteže. Utvrđeno je da količina sorbata po jedinici mase sorbenta raste sa porastom koncentracije, ali ta zavisnost nije linearna<sup>44</sup>.

### 3.2. FAKTORI KOJI UTIČU NA PROCES SORPCIJE

Na proces sorpcije određeni uticaj imaju sledeći faktori:

- svojstva sorbenta,
- svojstva sorbata,
- svojstva rastvora,
- odigravanje hemijskih reakcija na površini sorbenta,
- temperatura.

Svojstva sorbenta i sorbata imaju najveći uticaj na kapacitet i brzinu sorpcije. Osobine sorbenta značajne za process sorpcije su:

- fizičke osobine (veličina granula, oblik, gustina, poroznost, specifična površina),
- hemijske osobine (energetski potencijal, polarnost),
- sadržaj rastvorljivih primesa,
- sposobnost regeneracije.

Da bi sorbent bio efikasan u uklanjanju nepoželjnih komponenti potrebno je da ispuni sledeće zahteve: da ima veliku raspoloživu površinu za sorpciju datih vrsta; veliku aktivnost, tj. sposobnost vezivanja sorbata kada je njegova koncentracija mala;



da je postojan i na visokim temperaturama i da pri desorpciji lako otpusti molekule sorbata.

Važno svojstvo sorbenta je specifična površina, odnosno razvijenost površine. Specifična površina sorbenta je veća što su čestice manje i poroznost, odnosno ukupna zapremina pora veća. Pored ukupne specifične površine, važna je i raspodela veličine pora, koja određuje selektivnost, kao i kapacitet sorpcije molekula različitih veličina. Velika zastupljenost mikropora obezbeđuje veliku specifičnu površinu, ali to ne mora da dovede do velikog kapaciteta sorpcije, jer su često molekuli zagađujućih supstanci takvih dimenzija da ne mogu da uđu u mikropore.

Priroda sorbata (struktura i oblik molekula, polarnost, disocijacija molekula sorbata) utiču na kapacitet i brzinu sorpcije.

Po Lindelijus-ovom pravilu, stepen sorpcije datog sorbata je obrnuto proporcionalan njegovoj rastvorljivosti u rastvaraču u kom se proces odvija. Ovakva zavisnost se može objasniti potrebom raskidanja nekog oblika veze sorbat – rastvarač, kao preduslova da bi do sorpcije uopšte došlo<sup>44</sup>. Međutim, postoji niz sistema koji se ne pokoravaju Lindelijus-ovom pravilu.

Veličina molekula sorbata posebno je značajna za sorpciju na poroznom sorbentu, kao što je i sepiolit. Istraživanja su utvrdila da se molekuli većih dimenzija manje sorbuju u odnosu na manje molekule, jer se sorpcija vrši samo na spoljnjim kristalnim ravnima, jer zbog veličine veliki molekula ne mogu da uđu u pore.

Mnogi sastojci prirodnih i otpadnih voda ili imaju sposobnost disocijacije, ili se već nalaze u vodi u jonskom obliku. Fizičke i hemijske osobine nekog jedinjenja se mogu bitno promeniti pri disocijaciji što može u velikoj meri uticati na sorpciju.

Uticao polarnosti molekula sorbata na proces sorpcije zasniva se na opštem pravilu: polarni sorbat daje prednost polarnijoj fazi, što znači da se polarni sorbat jače sorbuje na polarnom sorbatu.

Činjenica da se vodonični i hidroksilni joni lako sorbuju ukazuje na to da pH vrednost rastvora utiče na sorpcioni proces. Pored toga, pH utiče na sorpciju i time što utiče na stepen disocijacije sorbata.

U rastvorima složenijeg sastava, ponašanje rastvorenih supstanci je različito od odog kada su te supstance prisutne pojedinačno. U takvim rastvorima dolazi i do tzv.

konkurencije za sorpciju. Nekada se supstance sorbuju nezavisno jedna od druge, nekada jedna sprečava sorpciju druge, a u nekim slučajevima dolazi do pojačane zajedničke sorpcije.

Hemijski procesi na površini sorbanta, ako do njih dolazi, znatno utiču na sorpcionu ravnotežu. Posebno je nepovoljna oksidacija sorpcionih centara, koja smanjuje kapacitet sorpcije.

Stepen sorpcije se menja sa promenom temperature. Promene entalpije pri sorpciji su obično istog reda veličine kao pri kondenzaciji ili kristalizaciji. Otuda male promene temperature ne utiču značajnije na sorpciju. Zavisnost brzine sorpcije od temperature izražava se preko energije aktivacije, pri čemu je brzina sorpcije povezana sa energijom aktivacije preko Arrhenius-ove jednačine.

Najčešće korišćeni sorbensi su ugljeni materijali velike površine (aktivni ugljevi), silikatni i alumosilikatni materijali, kao i organski polimeri.

### **3.3. SORPCIJA IZ TEČNE FAZE**

Tečna faza može biti sastavljena od jedne komponente (čista supstanca) ili više njih (rastvor). Iz tečne faze se za površinu mogu vezati i rastvarač i rastvorene supstance, pa se među njima javlja konkurencija za ista sorpciona mesta. Sorpcija iz rastvora se deli, prema prirodi sorbata na: sorpciju neutralnih molekula (neelektrolita) i sorpciju jona (elektrolita).

Pošto su joni u rastvoru nosioci naelektrisanja, pri njihovoj sorpciji javlja se električno polje u oblasti površinskog sloja. Ako se na površini sorbenta sorpciju samo katjoni ili samo anjoni, površina sorbenta će postati naelektrisana suprotno u odnosu na zapreminu rastvora. U neposrednoj blizini površine dolazi do akumulacije jona suprotnog znaka i do formiranja električnog dvojnog sloja.

Sorpcija jona je najčešće hemisorpcija i dovodi do stvaranja jedinjenja u samom površinskom sloju. Sorpcija jona je, kao i svaki drugi oblik sorpcije, selektivan proces, pa se uvek jedan jon iz rastvora vezuje bolje nego ostali. Ova pojava je uslovljena svojstvima čvrste faze, kao i razlikama u naelektrisanju i radijusu jona. Svaka čvrsta supstanca pokazuje veći afinitet prema jonima koji ulaze u sastav kristalne rešetke ili

grade izostrukturalna jedinjenja. Takođe će se jon bolje sorbovati ukoliko površina ima suprotno naelektrisanje ili ako gradi na površini sorbenta teško rastvorno jedinjenje. Utvrđeno je da se polivalentni joni bolje sorbuju u odnosu na monovalentne, bez obzira na sastav čvrste faze, kao i to da se joni iste valence usled različitog jonskog radijusa sorbuju različito. Ova razlika potiče od toga što joni većeg radijusa slabije hidratišu, a oblak molekula vode oko jona utiče na slabljenje elektrostatičkih privlačnih sila, što dovodi do toga da se joni većeg radijusa bolje sorbuju.

McBride<sup>45</sup> je kao osnovne faktore koji utiču na sorpciju jona metala na površini čvrste faze naveo:

- elektronegativnost metala (što je veća elektronegativnost jača je veza koja se uspostavlja između jona metala i atoma kiseonika iz površinskih S-OH grupa),
- naelektrisanje jona metala (što je naelektrisanje veće, veći je afinitet površine prema jonu),
- radijus hidratiranih jona (što je radijus hidratiranog jona veći, veća je i sorpcija)
- konstantu hidrolize jona metala (joni čija je konstanta hidrolize veća bolje se sorbuju na površine čvrste faze).

Da bi opisali sorpciju u rastvoru elektrolita Sposito i autori<sup>46</sup> su predložili površinski model kompleksiranja, po kome tokom interakcije jona i površine dolazi do formiranja specifičnih i nespecifičnih kompleksa (inner-sphere i outer-sphere) i/ili se joni zadržavaju u difuznom delu električnog dvojnog sloja.

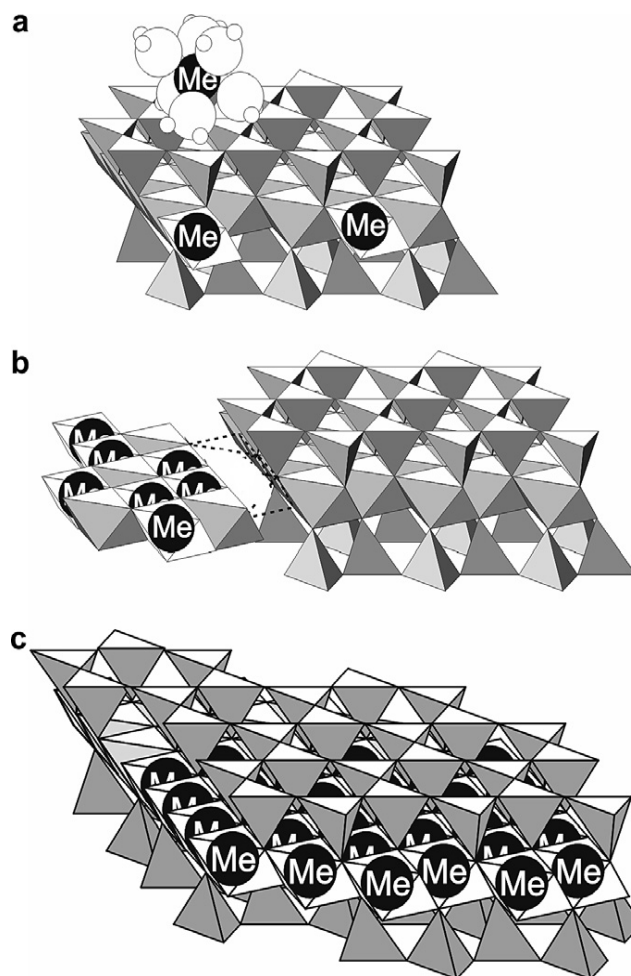
Joni u vodenom rastvoru su hidratirani, odnosno okruženi molekulima vode pri čemu dolazi do formiranja dipol-jon veze. Formiranje nespecifičnih kompleksa, odnosno formiranje jonskog para predstavlja zadržavanje jona na naelektrisanjnoj površini elektrostatičkim silama bez formiranja direktne veze jona i površine. Formiranjem jonskog para, joni zadržavaju hidratacionu sferu, što znači da se između jona i površine nalazi jedan ili više molekula vode. Pošto su elektrostatičke interakcije moguće samo između suprotno naelektriranih vrsta, zadržavanje katjona na površini minerala ovim interakcijama moguće je samo u slučaju negativno naelektrirane površine, odnosno pri pH vrednostima nižim od tačke nultog naelektrisanja. Po nekim autorima<sup>47,48</sup> smanjenje sorpcije sa porastom jonske jačine osnovnog rastvora dokaz je odigravanja nespecifične sorpcije.

U slučaju nastanka specifičnih kompleksa formiraju se hemijske veze između jona (koji predstavlja Lewis-ovu kiselinu) i atoma kiseonika iz površinske funkcionalne grupe, koji predstavlja donor elektrona (Lewis-ova baza). Uspostavljanje veze uslovljeno je elektronskom konfiguracijom kako površinske grupe, tako i metala. Ovaj mehanizam sorpcije naziva se i specifična sorpcija. Termin specifična ukazuje na to da usled postojanja razlike u energiji sorpcije, specifično sorbovani joni su čvrsto vezani i nepokretni i na zadržavanje jona ne utiče visoka koncentracija drugih jona u rastvoru, odnosno drugi joni u rastvoru ne mogu se efikasno nadmetati za ista sorpciona mesta. Nasuprot tome, zadržavanje jona elektrostatičkom silama, predstavlja nespecifičnu sorpciju.

Zadržavanje jona u difuznom delu električnog dvojnog sloja takođe predstavlja elektrostatičku interakciju između hidratiranih jona i površine bez uspostavljanja veze, odnosno nespecifičnu sorpciju i uslovljeno je razlikom naelektrisanja, što znači da se katjoni mogu zadržati samo na negativnoj površini, u suprotnom dolazi do odbijanja. Joni zadržani na ovaj način su pokretljiviji u odnosu na jone koji formiraju nespecifične komplekse, odnosno difunduju na i sa površine bez vezivanja za površinu kao u slučaju kompleksiranja.

Pri niskoj koncentraciji jona, do sorpcije dolazi uglavnom putem specifične sorpcije, dok su pri većim koncentracijama dominantne nespecifične interakcije, pa takvi joni mogu da se izmene sa jonima prisutnim u rastvoru. O'Connor i autori<sup>49</sup> su, ispitujući sorpciju  $\text{Cd}^{2+}$  jona na krečnjačkom zemljištu utvrdili da je pri nižim koncentracijama (0,01-10 mg/l  $\text{Cd}^{2+}$ ) dominantni mehanizam zadržavanja specifična sorpcija, dok je pri visokim koncentracijama (100-1000 mg/l  $\text{Cd}^{2+}$ ) dominantana nespecifična sorpcija. Desorpcija sa praha koji je korišćen za sorpciju pri niskim koncentracijama primenom rastvora  $\text{Ca}^{2+}$ , nije dovela do izdvajanja jona, dok je prah korišćen za sorpciju pri visokim koncentracijama otpustio znatnu količinu  $\text{Cd}^{2+}$  jona.

Schlegel i saradnici<sup>50</sup> su kao osnovne mehanizme sorpcije katjona na glinenim mineralima, osim nespecifične sorpcije i građenja površinskih kompleksa naveli i jonsku izmenu, zadržavanje jona u difuznom delu električnog dvojnog sloja, površinsku precipitaciju i rastvaranje/precipitaciju (slika 6).



**Slika 6.** *Mehanizmi sorpcije jona metala (Me) na glinenim mineralima: a) formiranje specifičnih i nespecifičnih kompleksa; b) precipitacija; c) rastavljanje/precipitacija<sup>50</sup>.*

Mehanizam rastvaranje/precipitacija dešava se pri niskim pH vrednostima i najčešće je povezan sa mehanizmom specifične sorpcije jona. Specifičnom interakcijom katjona sa funkcionalnim grupama dolazi do oslobađanja  $H^+$  jona, odnosno do sniženja pH vrednosti koje uzrokuje rastvaranje mineralne faze koje je praćeno formiranjem nove stabilnije faze sa jonima metala iz rastvora. Sa druge strane, u alkalnoj sredini, pri visokim pH vrednostima usled smanjene rastvorljivosti minerala, taloženje hidroksida, karbonata metala ili drugih čvrstih faza, odnosno precipitacija na površini čvrste faze sorbenta, predstavlja dominantan mehanizam uklanjanja jona.

Jonska izmena, kao poseban vid sorpcije jona je veoma bitna. Prilikom jonske izmene sorbent vezuje određenu količinu jona iz rastvora otpuštajući u rastvor ekvivalentnu količinu jona istog naelektrisanja. Joni iz rastvora istiskuju jone sa površine sorbenta. Jonska izmena predstavlja ravnotežni proces. Sorbenti koji imaju mogućnost zamene jona nazivaju se jonoizmenjivači, a u zavisnosti od toga da li selektivno menjaju katjone ili anjone razlikuju se katjonski izmenjivači i anjonski izmenjivači.

Kapacitet jonske izmene glinenih minerala potiče od izostrukturalne supstitucije jona iz tetraedarskog i/ili oktaedarskog sloja. Supstitucijom aluminijuma magnezijumom ili silicijuma aluminijumom javlja se višak negativnog naelektrisanja, koje se kompenzuje ili izostrukturalnom zamenom anjona ili uvođenjem dodatnih katjona u strukturu koji kompenzuju nastalo naelektrisanje (katjoni alkalnih ili zemnoalkalnih metala). Kapacitet izmene katjona, CEC (cation exchange capacity) izražava se kao količina katjona u mmol  $M^+$  jona koji se mogu izmeniti drugim jonima iz 100 g suve gline.

Najčešći izmenljivi joni prisutni u glinenim mineralima su  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  i  $NH_4^+$ . Pored ovih jona, mogu biti prisutni i sulfatni, hloridni, fosfatni i nitratni anjoni. Ovi joni se u slučaju montmorilonita smeštaju između montmorilonitskih slojeva i za njih se drže relativno slabim silma, zbog čega su sposobni za izmenu drugim jonima, odnosno za proces jonske izmene. Kapacitet izmene katjona, montmorilonitskih minerala je mnogo veći nego kaolinitskih, jer je izostrukturalna zamena mnogo izraženija kod montmorilonitskih minerala.

Faktori koji utiču na afinitet katjona za jonsku izmenu jonima iz supstrata zavisi od više faktora, kao što su naelektrisanje jona, jonski poluprečnik, priroda i struktura čvrste faze, koncentracija elektrolita i pH vrednost.

### 3.3.1. MODELI POVRŠINSKOG KOMPLEKSIRANJA

U cilju što boljeg opisivanja površinskog kompleksiranja razvijeni su empirijski modeli koji uzimaju u obzir naelektrisanje i karakteristike kako čvrste faze - sorbenta tako i jona u rastvoru - sorbata. Osnovne razlike između modela predstavljaju način

opisivanja strukture međupovršine čvrsta faza-rastvor i način izračunavanja električnog potencijala. Takođe, razlikuju se dva tipa modela u zavisnosti od toga da li se sve površinske hidroksilne grupe posmatraju kao identične (single-site model) ili neuniformne (multi-site model)<sup>48</sup>.

Svi modeli površinskog kompleksiranja zasnovani su na istim osnovnim pretpostavkama. Prva pretpostavka je da se površina čvrste faze može posmatrati kao ravna površina sa površinskim funkcionalnim grupama koje mogu da stupaju u interakciju sa vrstama iz rastvora. Površinska funkcionalna grupa se definiše kao SOH, gde S predstavlja metal vezan za reaktivnu hidroksilnu grupu (najčešće aluminijum ili silicijum).

Naelektrisanje minerala rezultat je odigravanja reakcija površinskih funkcionalnih grupa. Ukoliko je pH vrednost rastvora elektrolita jednaka  $pH_{tmn}$ , tada je površinsko naelektrisanje jednako nuli. Ako je pH vrednost rastvora elektrolita niža od  $pH_{tmn}$ , površina čvrste faze je pozitivno naelektrisana kao posledica sorpcije viška  $H^+$  jona iz rastvora. Ukoliko je pH rastvora iznad  $pH_{tmn}$ , površina je negativno naelektrisana usled disocijacije površinskih hidroksilnih grupa. U oba slučaja nastalo pozitivno ili negativno naelektrisanje površine se kompenzuje kontra-jonima u oblasti dvostrukog električnog sloja. Zahvaljujući površinskom naelektrisanju, čestica pokazuje izvestan električni potencijal,  $\Psi$ , koji zavisi od udaljenosti od površine.

Jedna od pretpostavki je i da se na reakciju između površine sorbenta i jona može primeniti zakon o dejstvu masa, odnosno da se uspostavlja hemijska ravnoteža za koju se može definisati konstanta ravnoteže  $K^{int}$ .

Konstanta  $K^{int}$  koja je karakteristika date površine i ne zavisi od karakteristika rastvora, na šta ukazuje superskript "int" (eng. intrinsic – svojstven), može se odrediti na osnovu izmerene prividne konstante  $K^{app}$  uvođenjem korekcionog faktora (Columbic):

$$K^{int} = K^{app} \exp\left(\frac{-zF\Psi}{RT}\right) \quad (9)$$

gde je:  $z$  - naelektrisanje,  $F$  – Faradejeva konstanta,  $\Psi$  - električni potencijal,  $R$  - univerzalna gasna konstanta i  $T$  - temperatura.

U najvećem broj modela površinskog kompleksiranja, pretpostavlja se da su sve funkcionalne grupe identične, odnosno da postoji isto rastojanje između atoma metala S

i atoma kiseonika. Međutim, i kod relativno jednostavnih struktura, više tipova površinskih grupa različite reaktivnosti može biti prisutno u čvrstom sorbentu. Hiemstra i saradnici<sup>51,52</sup> su predložili MUSIC model (multi-site complexation model), i površinske grupe podelili u šest tipova: grupe u kojima je atom kiseonika vezan (koordiniran) sa jednim, dva ili tri atoma metala, pri čemu može da veže jedan ili dva H<sup>+</sup> jona. U slučaju getita ( $\alpha$ -FeOOH), u strukturi minerala su prisutne  $\equiv\text{FeO}^{1/2-}$ ,  $\equiv\text{Fe}_2\text{O}^{1-}$  i  $\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-}$  površinske grupe. Nezasićena  $\equiv\text{Fe}_2\text{O}^{1-}$  grupa pokazuje sklonost ka protonovanju pri čemu nastaje stabilana  $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}^0$  grupe koja može dalje da protonuje pri čemu se formira  $\equiv\text{Fe}_2\text{OH}_2^{1+}$ . Protonovanjem grupa  $\equiv\text{FeO}^{1/2-}$  i  $\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-}$  grupa formiraju se grupe  $\equiv\text{FeOH}^{1/2+}$  i  $\equiv\text{Fe}_3\text{OH}^{1/2+}$ .

Autori su postavili jednačine koje povezuju broj M-O veza u funkcionalnoj grupi, valentnost i konstantu ravnoteže za reakciju protonovanja za svaki tip funkcionalne grupe. Ovaj model primenjen je za ispitivanje zavisnosti gustine površinskog naelektrisanja od pH vrednosti niza oksida i hidroksida metala, pri čemu je utvrđeno da se kod nekih minerala (npr. gipsit) površinsko naelektrisanje znatno razlikuje u različitim ravnima.

Najčešće korišćeni modeli površinskog kompleksiranja su: model konstantne kapacitivnosti (Constant Capacitance Model - CCM), model difuznog sloja (DLM) i model trojnog sloja (TLM).

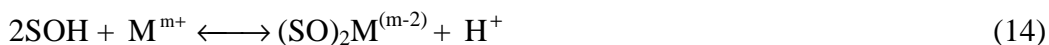
Model konstantne kapacitivnosti (CCM) postavili su Schinder i saradnici i Stumm i saradnici<sup>53-57</sup>. Model se zasniva na sledećim pretpostavkama: tokom površinskog kompleksiranja dolazi do formiranja hemijske veze; konstantna jonska jačina određuje aktivnost jona u rastvoru; ne dolazi do formiranja kompleksa između čvrste faze i jona iz osnovnog rastvora; postoji linearna zavisnost između gustine površinskog naelektrisanja,  $\sigma_o$  (mol/dm<sup>3</sup>) i potencijala površine  $\psi_o$  (V):

$$\sigma_o = \frac{C \cdot S \cdot a}{F} \psi_o \quad (10)$$

gde je:  $C$  - kapacitivnost (F/m<sup>2</sup>),  $F$  - Faradejeva konstanta 96500 (C/mol),  $S$  - specifična površina (m<sup>2</sup>/g),  $a$  - gustina suspenzije (g/dm<sup>3</sup>).

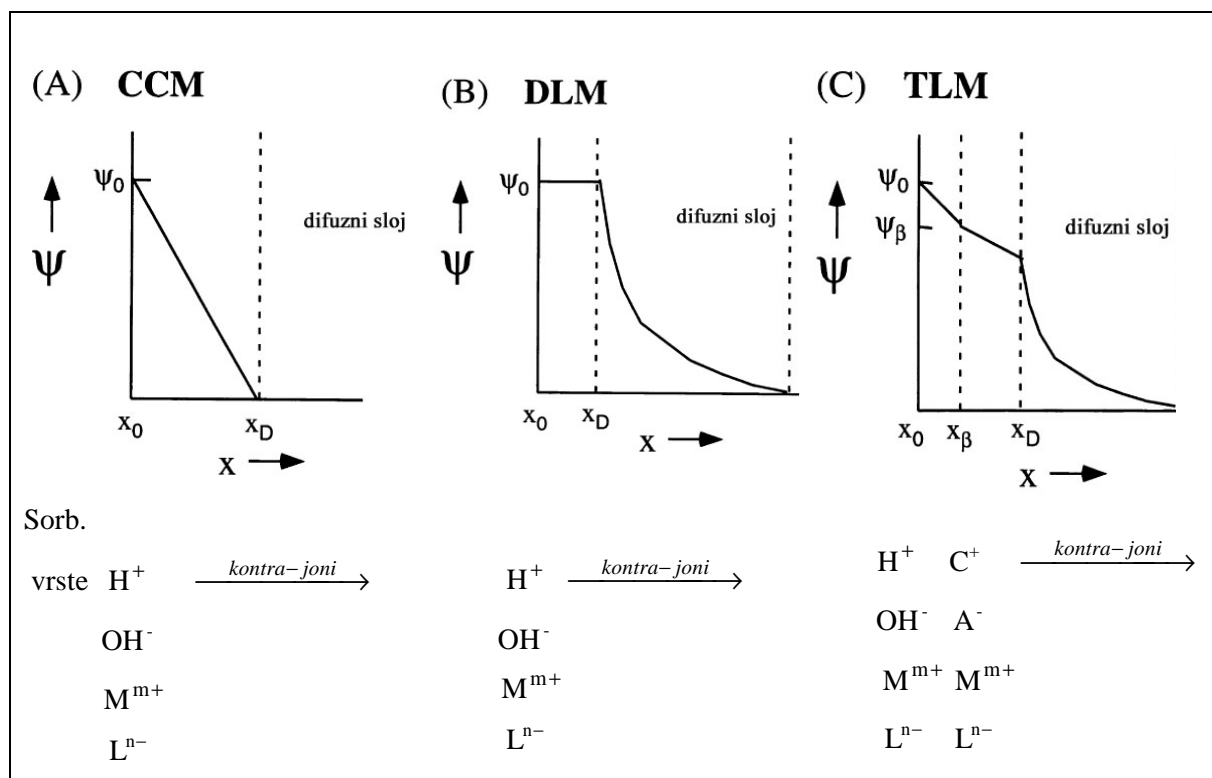
Površinsko kompleksiranje po modelu konstantne kapacitivnosti može se opisati sledećim jednačinama<sup>58</sup>:





gde SOH predstavlja funkcionalnu grupu, M - jon metala, L - ligand,  $m^+$  - naelektrisanje jona metala i  $n^-$  - naelektrisanje liganda.

Na slici 7 prikazana je zavisnost promene potencijala sa promenom rastojanja od površine za modele konstantne kapacitivnosti (CCM), difuznog sloja (DLM) i model trojnog sloja (TLM).



**Slika 7.** Zavisnost potencijala od rastojanja od površine za model: (A) konstantne kapacitivnosti (CCM), (B) difuznog sloja (DLM) i (C) trojnog sloja (TLM).

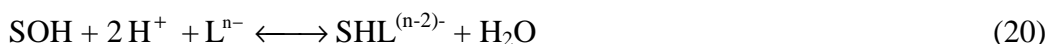
Primenom bilansa mase i naelektrisanja izvedeni su sledeći izrazi koji definišu ukupnu koncentraciju površinskih grupa,  $[\text{SOH}]_T$  i gustinu površinskog naelektrisanja,  $\sigma_0$ :

$$[\text{SOH}]_T = [\text{SOH}] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}^-] + [\text{SOM}^{(m-1)}] + [(\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)}] + [\text{SL}^{(n-1)-}] + [\text{S}_2\text{L}^{(n-2)-}] \quad (17)$$

$$\sigma_0 = [\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] + (m-1) [\text{SOM}^{(m-1)}] + (m-2) [(\text{SO})_2\text{M}^{(m-2)}] - (n-1) [\text{SL}^{(n-1)-}] - (n-2) [\text{S}_2\text{L}^{(n-2)-}] \quad (18)$$

Model difuznog sloja predložili su Stumm i saradnici 1970. godine<sup>59</sup>, a zatim su model upotpunili Dzombak i Morel 1990<sup>60</sup>. Kao i u slučaju modela konstantne kapacitivnosti, polazna osnova je pretpostavka da između jona i površine dolazi do formiranja hemijske veze, odnosno do specifične sorpcija jona i ne dolazi do formiranja kompleksa između čvrste faze i jona iz osnovnog rastvora. Potencijal je u kroz adsorpcioni sloj je linearan, a kroz difuzni eksponencijalan (slika 7).

Primenom modela difuznog sloja, sorpcija se može opisati jednačinama (11), (12) i (13) sledećim:



Sledeći izrazi definišu ukupnu koncentraciju površinskih grupa i gustinu površinskog naelektrisanja:

$$[\text{SOH}]_T = [\text{SOH}] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}^-] + [\text{SOM}^{(m-1)}] + [\text{SL}^{(n-1)-}] + [\text{SHL}^{(n-2)-}] \quad (21)$$

$$\sigma_0 = \frac{F}{S \cdot a} [\text{SOH}_2^+] - [\text{SO}^-] + (m-1) [\text{SOM}^{(m-1)}] - (n-1) [\text{SL}^{(n-1)-}] - (n-2) [\text{SHL}^{(n-2)-}] \quad (22)$$

Model trojnog sloja razvili su Davis i saradnici<sup>61-63</sup>. Nasuprot modelu konstantne kapacitivnosti, model trojnog sloja polazi od pretpostavke da do kompleksiranja dolazi formiranjem jonskih parova. Do formiranja kompleksa putem specifične interakcije može doći samo između  $\text{H}^+$  jona i hidroksilne grupe, svi drugi površinski kompleksi sadrže najmanje jedan molekul vode između jona i funkcionalne grupe sorbenta. Takođe, može doći do stvaranja kompleksa sa jonima iz osnovnog rastvora. Trojni sloj čine o,  $\beta$  i d-sloj. Sorbovani joni,  $\text{H}^+$  joni i hidroksilni joni nalaze se u o-sloju, jonski

parovi su udaljeniji od površine i nalaze se u  $\beta$ -sloju, dok difuzni sloj počinje u  $d$ -sloju ravni i dalje se širi u tečnu fazu. Usled postojanja tri ravni uspostaljavaju se tri potencijala površine. Zavisnost između gustine površinskog naelektrisanja i potencijala površine može se opisati jednačinama:

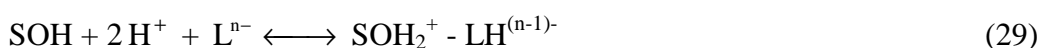
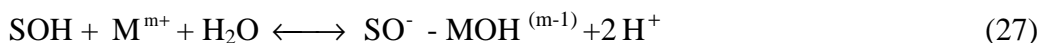
$$\sigma_o = \frac{C_1 \cdot S \cdot a}{F} (\Psi_o - \Psi_\beta) \quad (23)$$

$$\sigma_d = \frac{C_2 \cdot S \cdot a}{F} (\Psi_d - \Psi_\beta) \quad (24)$$

$$\sigma_d = - (8RT c \varepsilon_0 D)^{1/2} \sinh \left( \frac{F \cdot \Psi_d}{2R \cdot T} \right) \quad (25)$$

gde je:  $\varepsilon_0$  - permitivnost vakuuma,  $D$  - dielektrična konstanta vode,  $c$  - koncentracija 1:1 osnovnog elektrolita.

Davis i saradnici definisali su jednačine koje pokazuju formiranje jonskih parova, interakciju sa ligandima, kao i specifičnu sorpciju sa jonima iz osnovnog rastvora<sup>61-63</sup>:



$$\begin{aligned} [\text{SOH}]_T = & [\text{SOH}] + [\text{SOH}_2^+] + [\text{SO}^-] + [\text{SO}^- - \text{M}^{m+}] + [\text{SO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}] + \\ & [\text{SOH}_2^+ - \text{L}^{n-}] + [\text{SOH}_2^+ - \text{LH}^{(n-1)-}] + [\text{SO}^- - \text{C}^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{A}^-] \end{aligned} \quad (32)$$

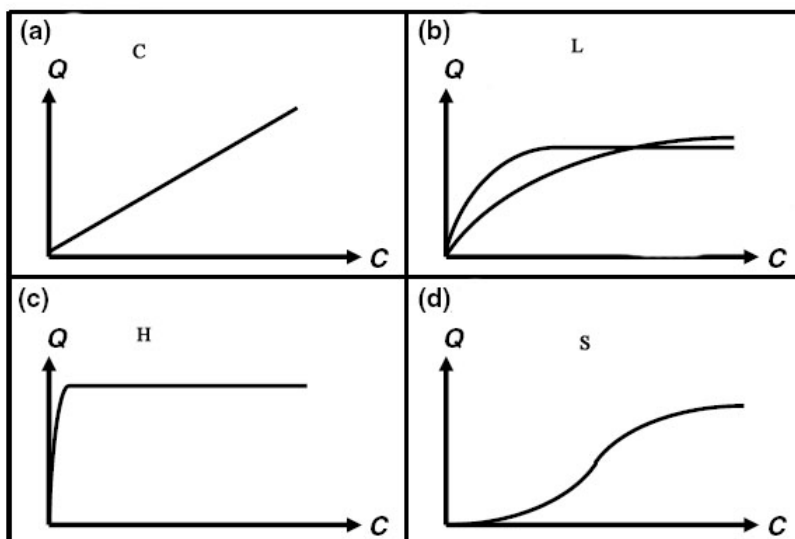
$$\begin{aligned} \sigma_o = & \frac{F}{S \cdot a} \{ [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ - \text{L}^{n-}] + [\text{SOH}_2^+ - \text{LH}^{(n-1)-}] + [\text{SOH}_2^+ - \text{A}^-] - \\ & [\text{SO}^- - \text{C}^+] - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}] - [\text{SO}^- - \text{M}^{m+}] \} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \sigma_\beta = & \frac{F}{S \cdot a} \{ m [\text{SO}^- - \text{M}^{m+}] + (m-1) [\text{SO}^- - \text{MOH}^{(m-1)}] + [\text{SO}^- - \text{C}^+] - \\ & n [\text{SOH}_2^+ - \text{L}^{n-}] - (n-1) [\text{SOH}_2^+ - \text{LH}^{(n-1)-}] - [\text{SOH}_2^+ - \text{A}^-] \} \end{aligned} \quad (34)$$

### 3.3.2. SORPCIONE IZOTERME

Sorpciona izoterma predstavlja funkcionalnu zavisnost između količine sorbovane supstance na sorbentu,  $q_e$  (mmol/g ili mg/dm<sup>3</sup>) i njene ravnotežne koncentracije u rastvoru,  $c_e$  (mmol/dm<sup>3</sup> ili mg/dm<sup>3</sup>) koji je u kontaktu sa sorbentom, pri konstantnoj temperaturi. Ova zavisnost se može primenivati samo ako postoji sorpciona ravnoteža sistema sorbent/sorbat i ako su svi ostali fizičko-hemijski parametri sistema konstantni.

Giles i saradnici<sup>64</sup> su sorpcione izoterme podelili u četiri osnovne kategorije: C (constant partition), S (s oblik), L (Langmuir) i H (high affinity) (slika 8).



**Slika 8.** Modeli sorpcionih izoterma: a) C tip, b) L tip, c) H tip, d) S tip.

Najjednostavniji model za opisivanje sorpcije je model konstantne raspodele (C izoterma) za koji je karakteristična pravolinijska zavisnost  $q_e$  od  $c_e$ . Broj raspoloživih mesta za sorpciju ostaje isti u celom opsegu koncentracija, odnosno sa porastom sorbovane količine moraju se stvoriti i nova sorpciona mesta. Ispunjenje tog uslova moguće je po Giles-u i autorima kada je sorbent mikroporozan materijal i kada sorbat pokazuje jaču interakciju sa sorbentom u poređenju sa interakcijom tečna faza

(rastvarač)-sorbent. Sorbat u tom slučaju kontinualnim prodiranjem u mikroporoznu strukturu stvara silu koja dovodi do otvaranja novih sorpcionih mesta.

Model ravnotežne raspodele najčešće se koristi za opisivanje sorpcije organskih molekula na mineralima, kao i za opisivanje sorpcije katjona na glinenim mineralima jonskom izmenom kao dominantnim mehanizmom sorpcije.

Izoterma L-tipa predstavlja konveksnu krivu usled zasićenja površine sa porastom koncentracije sorbata u rastvoru. Ovom tipu izoterme pripadaju dve podgrupe: izoterma sa jasno izraženim platoom, što ukazuje da površina ima ograničeni sorpcioni kapacitet i izoterma bez jasnog izraženog platoa. U većini slučajeva je teško razlikovati dva navedena tipa. Izoterma L-tipa karakteristična je za sisteme kada energija aktivacije ne zavisi od prisustva drugih potencijalno sorbujućih vrsta u rastvoru<sup>64</sup>.

Poseban slučaj L krive predstavlja H izoterma za koju je karakteristična početna pravolinijska zavisnost velikog nagiba, a zatim naglo postizanje platoa. Ovom izotermom mogu se opisati sistemi kod kojih dolazi do potpunog uklanjanja sorbata iz rastvora ili uklanjanja kod kog ostaje zanemarljivo mala količina sorbata u rastvoru.

Na izotermi S uočava se prisustvo prevojne tačke, tj. sorpcija postaje efikasnija pri višim koncentracijama sorbata. Ovom izotermom može se opisati sorpcija nepolarnih organskih molekula na glinenim mineralima, kao i sorpcija surfaktanata<sup>65,66</sup>. Prisustvo liganada prilikom sorpcije jona metala takođe može dovesti do formiranja izoterme S tipa. Pri nižim koncentracijama, sorpcija jona je limitirana usled interakcije sa ligandima, dok pri većim koncentracijama usled zasićenja liganada, sorpcija metala na čvrstom sorbentu raste<sup>47</sup>.

Najčešće korišćeni modeli sorpcije jona iz vodenih rastvora su: Langmuir-ov, Freundlich-ov model i Dubinin–Kaganer–Radushkevich-ev (DKR) model.

Langmuir-ova sorpciona izoterma, je prvo upotrebljena za opisivanje adsorpcije molekula gasa na uniformnoj površini čvrste faze, a kasnije i za opisivanje sorpcije iz vodenih rastvora. Izoterma je zasnovana na sledećim pretpostavkama:

- sorbovane vrste mogu pokrivati površinu sve dok se ne stvori potpun monosloj, posle čega dalje ne dolazi do sorpcije,
- nema međusobne interakcije između sorbovanih vrsta,

- mogućnost vezivanja sorbata za aktivno mesto na sorbentu ne zavisi od stepena pokrivenosti,
- na površini sorbenta uspostavljena je dinamička ravnoteža sa sorbatom, tj. proces sorpcije je ravnotežni proces.

Langmuir-ov model sorpcione izoterme može se prikazati jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (35)$$

gde je:  $c_e$  ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru ( $\text{mmol/dm}^3$ ),  $q_m$  i  $K_L$  konstante koje se odnose na maksimalni sorpcioni kapacitet ( $\text{mmol/g}$ ) i Langmuir-ova ravnotežna konstanta, koja zavisi od energije sorpcije ( $\text{dm}^3/\text{mmol}$ ), redom.

Linearna zavisnost Langmuir-ove izoterme se iskazuje kao:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (36)$$

Crtanjem grafika zavisnosti  $c_e/q_e$  od  $c_e$ , iz nagiba i odsečka na y-osi mogu se odrediti maksimalni sorpcioni kapacitet  $q_m$  i ravnotežna konstanta  $K_L$ . Separacioni faktor,  $R_L$  (poznat i kao ravnotežni parametar) predstavlja bezdimenzionalnu veličinu definisanu izrazom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (37)$$

gde je:  $c_0$  ( $\text{mmol/dm}^3$ ) – početna koncentracija jona metala.

Separacioni parametar,  $R_L$ , ukazuje na tip izoterme (ireverzibilna  $R_L=0$ , favorizovana  $0 < R_L < 1$ , linearna  $R_L=1$  ili nefavorizovana  $R_L > 1$ ).

Langmuir-ova izoterma odgovara L-tipu sorpcione izoterme. Kriva je konveksnog oblika sa velikom početnim nagibom  $q_e$  od  $c_e$ , a zatim se nagib smanjuje sa porastom  $c_e$ , odnosno sa porastom zasićenosti sorbenta. Pri malim koncentracijama, Langmuir-ova izoterma predstavlja pravolinijsku zavisnost, odnosno ekvivalentna je modelu konstantne raspodele.

Freundlich-ova sorpciona izoterma opisuje sorpciju na neuniformnoj površini, i može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$q_e = K_f c_n^{1/n} \quad (38)$$

Linearni oblik ove izoterme se iskazuje kao:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e \quad (39)$$

gde su:  $K_f$  i  $1/n$  Freundlich-ove konstante koje se odnose na sorpcioni kapacitet (mmol/g) i intenzitet sorpcije, redom.

Frojdlihov eksponent  $1/n$  ukazuje na energetska heterogenost površine. Razlikuju se tri slučaja:

1. kada je  $1/n = 1$ , izoterma je linearna i tada je slobodna energija sorpcije ista pri svim koncentracijama sorbata,
2. kada je  $1/n < 1$ , izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije, i
3. kada je  $1/n > 1$ , izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste i slobodna energija za dalju sorpciju.

Nedostatak ovog modela predstavlja to što model ne uključuje informacije u vezi strukture sorbata, posebno kada sorbat može da postoji u različitim strukturama u rastvoru iz kog se vrši sorpcija.

DKR-model objašnjava sorpciju kao pojavu koja se odigrava u prostoru u blizini površine sorbenta. Ovaj prostor je, prema DKR modelu, okarakterisan postojanjem serija ekvipotencijalnih površina, koje imaju isti sorpcioni potencijal. Opšti oblik ove izoterme dat je jednačinom:

$$q_e = q_m \exp\left(-\beta \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)\right]^2\right) \quad (40)$$

gde je:  $\beta$  ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) - koeficijent koji zavisi od energiju sorpcije.

Linearizovani oblik ove izoterme dat je jednačinom:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (41)$$

gde je:  $\varepsilon$  (mol/J) - Polanyi-ev potencijal.

Vrednost  $\varepsilon$ , izračunava se prema jednačini:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (42)$$

## **4. SORPCIJA KATJONA IZ VODENIH RASTVORA**

### **4.1. EKOTOKSIČNOST BAKRA, KOBALTA I NIKLA**

Remedijacija zemljišta, podzemnih i površinskih voda, zagađenih toksičnim metalima i radionuklidima, predstavlja važnu oblast u hemiji životne sredine, s obzirom na negativne efekte koje ovi agensi mogu prouzrokovati po zdravlje ljudi. Najznačajniji izvori zagađenja teškim metalima su saobraćaj i prevozna sredstva, rudnici, topionice metala, metalska industrija, ali isto tako i organska i mineralna đubriva i komunalni otpad. Biljke lako apsorbuju toksične materije i na taj način ih unose u lanac ishrane.

Metali su veoma toksični jer su, u jonskom obliku ili u sklopu jedinjenja, rastvorljivi u vodi i lako se mogu apsorbovati od strane živih organizama. Metali lako stupaju u interakcije s makromolekulima biološkog materijala, obično formirajući jonske ili vodonične veze. Međutim, moguće je formiranje i organometalnih jedinjenja sa različitim konstituentima biološkog materijala i formiranje helata, zbog čega je frakcija metala vezanih za makromolekule obično velika. Nakon apsorpcije, metali se vezuju za vitalne komponente ćelije, kao što su strukturni proteini, enzimi i nukleinske kiseline, pri čemu utiču na njeno funkcionisanje. Kod humane populacije, neki od ovih metala, čak i u malim količinama, mogu izazvati ozbiljne fiziološke i zdravstvene probleme.

Bakar je veoma rasprostranjen u zemljinoj kori u obliku sulfata, oksida, karbonata i ređe u elementarnom stanju. Koristi se u izradi cevi, slavina, za izradu legura, prevlaka, kućnog posuđa, novca, u elektro industriji. Izvori zagađenja životne sredine bakrom su topljenje i rafinacija ruda bakra, industrija gvožđa i čelika, sagorevanje uglja u industriji, galvanizacija, štavljenje, insekticidi, fungicidi i dr.

U vodenoj sredini bakar se nalazi u tri osnovna oblika: suspendovanom, koloidnom i rastvornom. Ovaj poslednji oblik podrazumeva slobodne jone bakra i komplekse s organskim i neorganskim ligandima. Bakar obrazuje komplekse sa karbonatnim, nitratnim, sulfatim, hloridnim, amonijum i hidroksilnim jonima. Neutralni ligandi - etilendiamin i piridin - obrazuju stabilne komplekse sa bakrom. Sa huminskim



supstancama slatkih voda vezano je više od 90% prisutnog bakra, a u morskoj vodi svega 10%, što je uslovljeno njegovom zamenom kalcijumom i magnezijumom.

U malim količinama bakar je esencijalan za ljude i za većinu organizama, neophodan za aktivnost različitih enzima (fenoloksidaza, oksidaza askorbinske kiseline i peroksidizmutaze) i za iskorišćenje gvožđa. Voda i hrana (meso, školjke, oraci, kakao) su osnovni izvori bakra. Međutim, sa porastom koncentracije, bakar može biti toksičan i za biljke i životinje.

Bakar nije kumulativni otrov. Doze do 100 mg unete oralno izazivaju simptome gastroenteritisa, dok doze manje od 30 mg, unošene čak i više dana, ne izazivaju trovanje. Do trovanja bakrom konzumiranjem vode najčešće ne dolazi, zbog granice ukusa od 1,0-2,0 mg/l (što je granična vrednost sadržaja bakra u pijaćoj vodi). Voda koja sadrži 5,0-8,0 mg/l ne može da se pije, a do trovanja može doći tek pri višim koncentracijama. Izloženost visokoj dozi bakra izaziva oštećenje jetre i bubrega.

Kobalt se koristi za proizvodnju legura, stakla, porcelana, emajla, za galvanizaciju i dr. U prirodnim vodama kobalt se ređe nalazi, što se objašnjava njegovom malom migracionom sposobnošću i malim sadržajem u stenama. Od magmatskih stena najviše je zastupljen u bazičnim i ultrabazičnim, a najmanje ga imaju kisele stene. U metabolizmu, kobalt se smatra esencijalnim nutritijentom (deo vitamina B<sub>12</sub>). Apsorbovanje kobalta pomažu bakar, gvožđe i cink. Koncentracije veće od 1 mg/kg telesne mase su štetne po zdravlje. Dugotrajno udisanje prašine nadražuje disajne puteve i može izazvati hronični bronhitis, a soli kobalta mogu uzrokovati benignu dermatozu.

Nikl ima široku primenu. Koristi se zaštitu metala od korozije, jer je veoma otporan na oksidaciju, u proizvodnji nerđajućih čelika i legura, u keramici, u proizvodnji Ni-Cd baterija, u elektronici. Elektroliti koji se koriste za nanošenje elektrohemijskih i hemijskih prevlaka na metale i legure sadrže najčešće nikal-sulfat i nikal-hlorid u različitim koncentracijama. Tokom ovog procesa nastaju otpadne vode koje su izuzetno kisele. Nikl je sastavni deo legura zlata za izradu nakita, jer poboljšava plastičnost legure.

Prosečan sadržaj nikla u zemljištu je 40 mg/kg, a sadržaj zavisi od tipa zemljišta. Dva najveća izvora nikla u zemljištu su matični supstrat i antropogene aktivnosti usled

korišćenja poljoprivrednih materijala i nepravilnim odlaganjem različitih proizvoda koji sadrže nikel. Nikel ima dobru pokretljivost u biljnim tkivima i u značajnoj količini se nakuplja u plodovima i semenu biljaka koje tako postaju toksične za organizme koji ih konzumiraju.

U vodenim sistemima nikel formira stabilne helatne strukture, kako katjonske tako i anjonske. Sa neorganskim ligandima gradi halide, sulfate, fosfate, karbonate, a za organske materije se vezuje preko kiseonika, azota i sumpora. Maksimalna dozvoljena koncentracija nikla u vodi za piće je 0,02 mg/l.

Nikel je kancerogen i mutagen. Uočeni štetni efekti nikla na živi svet vodenih ekosistema su oštećenja tkiva, genotoksičnost i smanjenje rasta. Za životinje, nikel je u malim koncentracijama esencijalan, ali u koncentracijama većim od tolerantnih može da ispolji kancerogeno dejstvo. Kod biljaka postoje mehanizmi detoksikacije nikla što je posebno izraženo kod hiperakumulativnih biljaka, koje su međutim, iz tog razloga veoma toksične za organizme koji ih konzumiraju. Nikel deluje kao inhibitor fotosinteze, utičući na transport elektrona, na sadržaj hlorofila i propustljivost stoma.

Čovek može biti izložen visokim koncentracijama nikla dermalnim putem (nakit, novčići), inhalacijom, putem hrane i vode za piće, pri čemu dolazi do ispoljavanja efekata kao što su: dermatitis, astma i bronhitis, srčani problemi i pojava raka. Oblici nikla koji su kancerogeni su:  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  i kristalni nikel koji spadaju u prvu grupu karcinogena, a u drugu metalni nikel. Nikel oštećuje DNK u prisustvu  $\text{H}_2\text{O}_2$  direktnim i indirektnim putem (oksidativna DNK razgradnja). Od nabrojanih jedinjenja nikla, najopasniji je  $\text{Ni}_2\text{S}_3$ , budući da pokazuje izuzetnu kancerogenu aktivnost. Visoke koncentracije rastvornih oblika nikla takođe su odgovorne za ispoljavanje kancerogenih osobina.

## 4.2. SORPCIJA KATJONA NA SEPIOLITU

Istraživanja su pokazala da sepiolit ima veliki potencijal za primenu u zaštiti životne sredine, prvenstveno za uklanjanje jona teških metala iz vode i zemljišta. Sepiolit u značajnoj meri sorbuje  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  jone<sup>67-75</sup>.

Brigati i saradnici<sup>67</sup> su među prvima ispitivali interakciju sepiolita i jona teških metala u rastvoru pojedinačnih jona i u višekomponentnom vodenom rastvoru i proučavali kinetiku sorpcije teških metala  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ . Kao uzorci korišćeni su sepiolit iz Valecas-a, iz Španije, i jednokomponentni rastvori jona iste koncentracije i pH vrednosti i višekomponentni rastvor jona jednake koncentracije svih jona i iste pH vrednosti u odnosu na pojedinačne rastvore.

Mehanizam sorpcije na čvrstoj fazi iz rastvora, kojim se može objasniti sorpcija na sepiolitu, po autorima, obuhvata sledeće korake:

1. prelaz sorbata iz mase rastvora do površine sorbenta,
2. difuzija sa površine sorbenta na aktivna mesta u strukturi i
3. zauzimanje aktivnog mesta putem kompleksiranja, adsorpcije, precipitacije, hidrolize i dr<sup>68</sup>.

Vrsta sorpcionog procesa koji se dešava zavisi od količine i vrste sorbenta koja je prisutna u rastvoru. Uslovi sorpcije, kao što su pH vrednost, jonska jačina, koncentracija jona koja se sorbuje, kao i prisustvo i koncentracija drugih sorbujućih vrsta, takođe, ima bitan uticaj na mehanizam sorpcije. Adsorpcija i kompleksiranje se dešavaju brzo, dok izmena jona može biti brza ili veoma spora.

U zavisnosti od kristaličnosti i hemijskih svojstava sepiolita, zadržavanje teških metala na sepiolitu, po ovim autorima, može da se odigra adsorpcijom i/ili reakcijom jonske izmene. Adsorpcija se može odigrati na različitim mestima u strukturi, uključujući kiseonične atome u tetraedarskim slojevima, molekule vode na ivicama oktaedarskih slojeva, Si-OH grupe duž ivica u pravcu c-ose, dok u procesu jonske izmene može doći do supstitucije hidratizanih katjona koji su smešteni u kanalima strukture i/ili  $\text{Mg}^{2+}$  jona koji se nalaze na ivicama oktaedarskih slojeva u strukturi sepiolita<sup>68</sup>.

Eksperimenti su pokazali da sorpciona sposobnost sepiolita da ukloni jone teških metala iz jednokomponentnih rastvora može da se prikaže sledećim nizom:  $\text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ , pri čemu su količine sorbovanih jona u mmol/g bile:  $\text{Pb}^{2+}$ (0,050),  $\text{Cd}^{2+}$ (0,064),  $\text{Co}^{2+}$ (0,071),  $\text{Zn}^{2+}$ (0,080),  $\text{Cu}^{2+}$ (0,095). Količina metala koja je sorbovana na sepiolitu je veća što su dimenzije jona manje. Ovakvo zavisnost se objašnjava mogućnošću prodiranja malih jona u kanale i u dodatna mesta u strukturi, kao što su oktaedarska mesta na ivicama kanala.

Brigati i saradnici su utvrdili da je količinu  $\text{Mg}^{2+}$  jona koja je otpuštena tokom sorpcije neznatno povećana u odnosu na količinu sorbovanih jona teških metala, što ukazuje na to da, u izvesnom malom stepenu, dolazi i do sorpcije hidronijum jona iz rastvora.

Eksperimenti sa višekomponentnim rastvorima su pokazali da je ukupna količina uklonjenih jona teških metala neznatno uvećana u odnosu na ukupnu vrednost koja je dobijena za pojedinačne rastvore. Na osnovu ovoga zaključeno je da sposobnost sepiolita da ukloni katjone teških metala ne zavisi od jonskih interakcija u rastvoru.

Poređenjem sorpcije i desorpcije na fiksnom mineralnom substratu, pod kontrolisanim uslovima, utvrđeno je da je sorpcija jona teških metala na sepiolitu na početku brza, većinom za katjone koji imaju sličnu katjon-voda koordinacionu ljusku, kao što je to slučaj sa jonom magnezijuma. Osim za  $\text{Co}^{2+}$ , brzina i sposobnost sorpcije ne zavise od interakcije prisutnih jona. Zaključak ovih autora je da glavni uticaj pri procesu sorpcije kao i desorpcije ima veličina katjona, odnosno da se mali katjoni više sorbuju, i da i kanali i oktaedarska mesta na ivicama kanala učestvuju u sorpciji.

Ista grupa naučnika je izučavala interakciju  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora i sepiolita, da bi utvrdili mogućnost uklanjanja ovih jona<sup>67</sup>. Eksperimenti su pokazali da je sorpcija  $\text{Zn}^{2+}$  jona veća u odnosu na sorpciju jona  $\text{Pb}^{2+}$  i da ponovljeni tretmani rastvorom jona teških metala pokazuju smanjenje adsorpcije i/ili jonske izmene sepiolita.

U cilju određivanja hemijskih promena u kristalnoj strukturi sepiolita pri interakciji sa rastvorom ispitanih jona, prirodni uzorak je tretiran rastvorom  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  jona iste koncentracije. Zatim je urađena karakterizacija sepiolita difrakcijom X-zraka, termogravimetrijskom metodom, da bi se utvrdila razlika u strukturi. Utvrđeno je da su

oba metala zadržana u strukturi minerala i poređenjem sa prirodnim, netretiranim sepiolitom, uočeno je smanjenje u sadržaju  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Na^+$  jona. Sadržaj  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  i  $Fe^{3+}$  ostao je skoro konstantan.

Sepiolitski slojevi su sorbovali znatnu količinu jona teških metala: 0,325 meq/g  $Zn^{2+}$  jona i 0,189 meq/g  $Pb^{2+}$  jona. Iz podataka sledi da je veći afinitet sepiolita prema  $Zn^{2+}$  jonima. Otpuštanje  $Mg^{2+}$  jona je veće kod tretmana rastvorom  $Zn^{2+}$  jona. Ovakvo ponašanje se može pripisati većoj sličnosti između radijusa  $Zn^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  jona nego između radijusa  $Pb^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  jona.

Alvarez-Ayuso i Garcia-Sanchez<sup>69</sup> su ispitivali mogućnost uklanjanja kadmijuma i cinka iz kontaminiranog zemljišta primenom sepiolita kao sorbenta. Eksperimenti su pokazali da je sorpcija  $Cd^{2+}$  jona veća u odnosu na sorpciju  $Zn^{2+}$  jona. Maksimalni sorpcioni kapaciteti utvrđeni su pri pH vrednosti 6 i iznose 17,1 mg  $Cd^{2+}$ /g sepiolita i 8,13 mg  $Zn^{2+}$ /g sepiolita. Na osnovu dobijenih rezultata autori su zaključili da se uklanjanje  $Cd^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  jona pomoću sepiolita dešava u najvećoj meri zamenom ovih jona strukturnim  $Mg^{2+}$  jonima koji se nalaze na ivicama oktaedarskih slojeva i u manjoj meri reakcijom katjona sa površinskim silanolnim grupama.

Shirvani i saradnici<sup>70</sup> su, ispitujući sorpciju  $Cd^{2+}$  jona na sepiolitu, paligorskitu i kalcitu iz vodene sredine, podržali stanovište da se reakcioni mehanizam sastoji od supstitucije  $Mg^{2+}$  jona sa ivica oktaedarskog sloja  $Cd^{2+}$  jonima i od procesa kompleksiranja  $Cd^{2+}$  jona sa površinskim funkcionalnim grupama. Najveći sorpcioni kapacitet je utvrđen u slučaju sepiolita.

Vico i saradnici ispitali su sorpciju  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  jona na sepiolitu<sup>71</sup>. Određivanje kiselo-baznih svojstava sepiolita primenom potenciometrijske titracije takođe je bilo predmet ovog istraživanja. Zaključili su da je površina sepiolita manje kisela u poređenju sa površinom  $SiO_2$  usled postojanja velikog broja Mg-OH grupa koje predstavljaju bazne grupe i da funkcionalne grupe male kiselosti pokazuju veći afinitet prema  $M^{2+}$  jonima, jer u tom slučaju dolazi do formiranja kompleksa velike stabilnosti. Vico i saradnici navode da je količina  $Cu^{2+}$  jona koja je sorbovana na sepiolitu bila veća u odnosu na količinu sorbovanih  $Zn^{2+}$  jona, što je u skladu sa teorijom McBride-a.

Kara i saradnici<sup>72</sup> ispitali su sorpciju jona  $Co^{2+}$  iz vodenih rastvora primenom prirodnog sepiolita i sepiolita kiselinski aktiviranih azotnom, sumpornom i

hlorovodoničnom kiselinom na temperaturama od 25 °C i 80 °C. Postupak kiselinske aktivacije doveo je do porasta specifične površine. Međutim, i pored porasta specifične površine kapacitet sepiolita za sorpciju  $\text{Co}^{2+}$  jona je delimično smanjen, usled smanjenja količine  $\text{Mg}^{2+}$  jona dostupnih za jonsku izmenu sa  $\text{Co}^{2+}$  jonima. Praćenjem količine  $\text{Mg}^{2+}$  jona koja se otpusti u rastvor tokom ispitivanja sorpcije, na osnovu jednakosti ove količine sa količinom  $\text{Co}^{2+}$  jona sorbovanih na sepiolitu, autori su došli do zaključka da se sorpcija dešava isključivo mehanizmom jonske izmene  $\text{Co}^{2+}$  jona jonima  $\text{Mg}^{2+}$  iz strukture sepiolita. Autori su utvrdili da količina sorbovanih jona raste sa porastom pH vrednosti, da je optimalan odnos čvrsto/tečno 0,05 dok je optimalno vreme uravnotežavanja 2h. Vrednosti termodinamičkih parametara ukazuju da je sorpcija  $\text{Co}^{2+}$  jona na sepiolitu spontan proces i da je sorpcija fizičke prirode.

Uticaj precipitacije na količinu  $\text{Co}^{2+}$  jona koja se uklanja iz vodenog rastvora postupkom sorpcije na sepiolitu u funkciji pH vrednosti proučavali su Yuzer i saradnici<sup>73</sup>. Utvrdili su da količina uklonjenih jona raste sa porastom pH vrednosti u opsegu pH od 2 do 8, a zatim istaje konstantna sa daljim porastom pH iznad 8,5. Pri pH vrednostima nižim od 8,  $\text{Co}^{2+}$  je dominantna vrsta kobalta, sa porastom pH smanjuje se udeo  $\text{Co}^{2+}$  i dolazi do formiranja  $\text{Co}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  i  $\text{Co}(\text{OH})_2^-$ , a zatim i do precipitacije  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Autori su izračunali da pri ispitivanoj polaznoj koncentraciji kobalta do precipitacije dolazi pri pH = 8,2 i da je distribucija prisutnih oblika kobalta pri toj pH vrednosti: 92 %  $\text{Co}^{2+}$ , 7 %  $\text{Co}(\text{OH})^+$  i 1%  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Uklanjanje  $\text{Co}^{2+}$  jona primenom sepiolita kao sorbenta do pojave precipitacije posledica je jonske izmene  $\text{Co}^{2+}$  jona sa  $\text{Mg}^{2+}$  jonima iz strukture sepiolita, dok je pri pH vrednostima iznad 8,2 posledica istovremenog odigravanja procesa jonske izmene i precipitacije, odnosno formiranja taloga  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Kocaoba i Akyuz su ispitivali sorpciju jona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  iz vodenih rastvora na sepiolitu korišćenjem metode uravnotežavanja<sup>74</sup>. Analizirali su uticaj pH, početne koncentracije, vremena uravnotežavanja, brzine mešanja i količine sorbenta na procenat uklonjenih jona iz rastvora. Utvrdili su da količina sorbenta i brzina mešanja imaju mali uticaj na procenat uklonjenih jona, dok duže vreme uravnotežavanja u ispitanom opsegu do 200 min i više pH vrednosti dovode do povećanja količine sorbovanih jona. Eksperimenti su pokazali da je sorpcija  $\text{Ni}^{2+}$  jona veća u odnosu na sorpciju  $\text{Co}^{2+}$  jona.

Dobijeni rezultati zavisnosti količine sorbovanih jona od ravnotežne koncentracije opisani su Langmuir-ovom izotermom.

Mogućnost sorpcije jona  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  iz vodenih rastvora primenom prirodnog sepiolita metodom uravnotežavanja bila je predmet rada S. Kocaobe<sup>75</sup>. Eksperimenti su pokazali da sorpciona sposobnost sepiolita da ukloni jone teških metala može da se prikaže sledećim nizom:  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ , pri čemu su količine sorbovanih jona u meq/g bile:  $\text{Cr}^{3+}$  (0,534) >  $\text{Cd}^{2+}$  (0,388) >  $\text{Mn}^{2+}$  (0,246). Fitovanje sorpcionih izoterma pokazalo je da Langmuir-ov model najbolje opisuje sorpcioni proces. Kao osnovne mehanizme sorpcije autor je naveo proces jonske izmene sa jonima  $\text{Mg}^{2+}$  i formiranje površinskih kompleksa.

Dogan i saradnici ispitivali su sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona na sepiolitu iz vodenih rastvora u zavisnosti od pH, jonske jačine i temperature<sup>76</sup>. Utvrdili su da sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  jona raste sa porastom pH vrednosti i temperature, a opada sa porastom jonske jačine. U opsegu pH vrednosti 5-8,2, količina sorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$  jona jednaka je količini otpuštenih  $\text{Mg}^{2+}$  jona, što ukazuje da je jonska izmena jedini mehanizam uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona primenom sepiolita kao sorbenta. Na osnovu niske vrednosti promene entalpije sorpcije od 24 kJ/mol zaključili su da su interakcije između površine sepiolita i molekula sorbata fizičke prirode.

Primenom metode uravnotežavanja, Bektas i saradnici ispitivali su uticaj različitih parametara sorpcije na kapacitet sorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  jona na sepiolitu aktiviranom 1 M HCl, pri čemu je zadržana osnovna sepiolitska struktura praha<sup>77</sup>. Kapacitet sorpcije je neznatno uvećan smanjenjem veličine čestica sepiolita i sa porastom brzine mešanja. Fitovanje sorpcionih izoterma pokazalo je da Langmuir-ov model najbolje opisuje sorpcioni proces, dok je poređenje podataka za kinetiku sorpcije sa teorijskim modelima pokazalo slaganje sa pseudo drugim kinetičkim modelom. Maksimalni sorpcioni kapaciteti određeni na osnovu Langmuir-ovog modela i za različite uslove bili su između 51,8 i 185,2 mg/g. Vrednosti termodinamičkih parametara ukazali su da je proces sorpcije spontan i endoterman.

### 4.3. MODIFIKACIJA GLINENIH MINERALA ORGANOSILANIMA I PRIMENA ZA SORPCIJU JONA METALA

Novija istraživanja u oblasti sorpcije usmerena su ka procesima modifikacije sorbenata u cilju povećanja afiniteta prema jonima i molekulima, povećanja selektivnosti prema određenom jonu ili grupi jona, kao i poboljšanja opštih fizičko-hemijskih svojstava, ispitivanju uticaja modifikacije na površinska svojstva sepiolita i na sam proces sorpcije, kao i razjašnjenju mehanizama sorpcije i određivanju dominantnog mehanizma interakcije površine sepiolita sa različitim jonima i molekulima. U cilju promene površinskih karakteristika najčešće se koriste postupci kiselinske aktivacije, termički tretman, izostruktorna zamena jona magnezijuma, primena površinski aktivnih supstanci, modifikacija organo-silanima i dr.

Otkriće da silani mogu da reaguju sa neorganskim i organskim jedinjenjima i tako formiraju most između njih dovelo je do intenzivnih istraživanja i do mnogobrojnih publikacija u oblasti dobijanja kompozitnih materijala, kao i u oblasti modifikacije prirodnih minerala (zeolita, bentonita, sepiolita, silicijum-dioksida i dr.) u cilju dobijanja sorbenata željenih karakteristika.

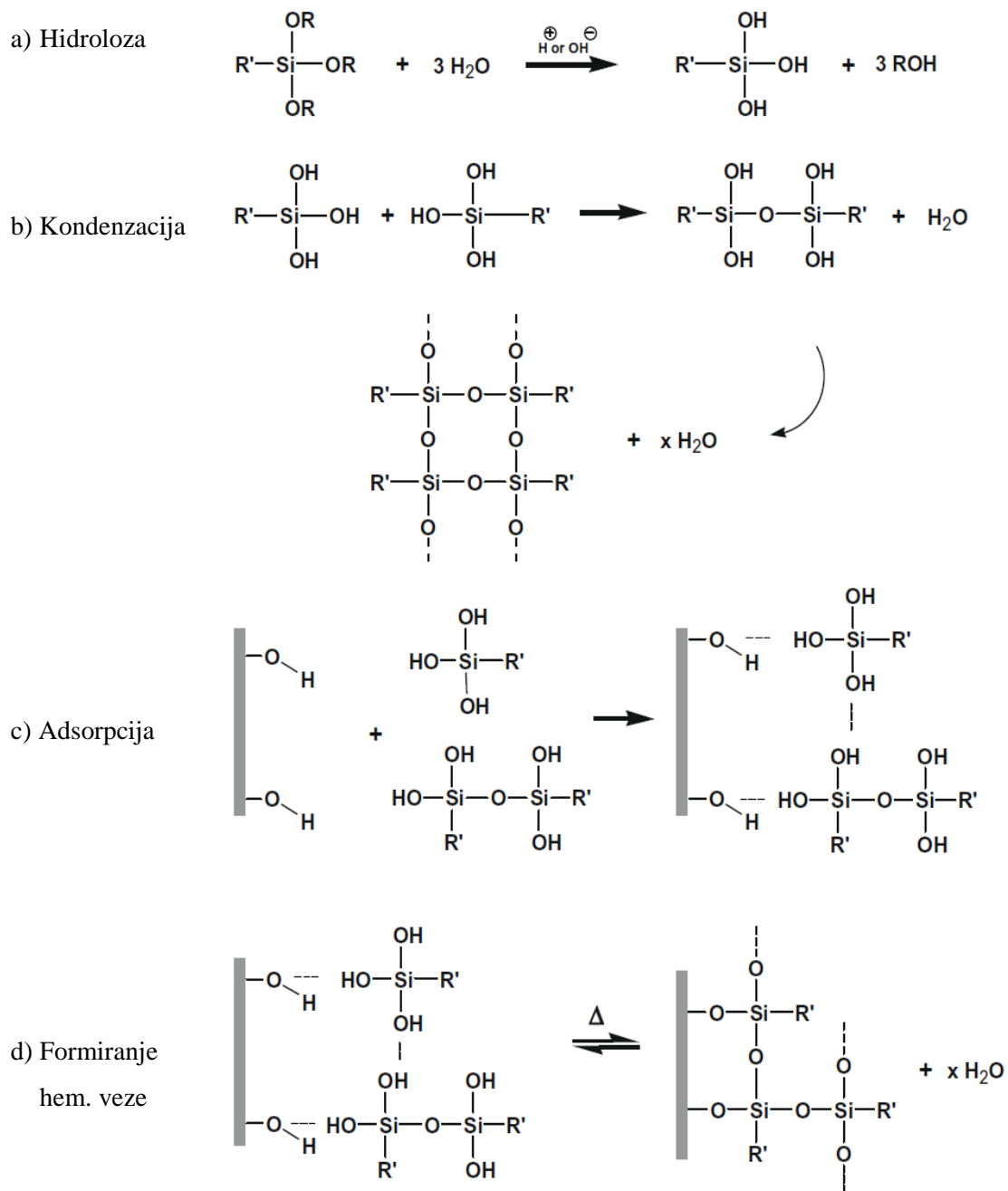
Reagensi koji se koriste za silanizaciju mogu se prikazati opštom formulom  $R_{(4-n)}-Si-(R'X)_n$  ( $n = 1, 2$ ), gde je R alkoksi grupa (etoksi  $-OC_2H_5$ , metoksi,  $-OCH_3$  metoksietoksi i dr.), X - organo-funkcionalna grupa, i R'- alkil grupa koja povezuje atom silicijuma sa funkcionalnom grupom. Silani različite strukture su ispitivani kao reagensi za silanizaciju. Najčešće korišćeni reagensi za modifikaciju prirodnih minerala su trialkokosisilani koji sadrže amino, merkapto, glicido, vinil ili metakriloksi grupe.

Za dobijanje neorgansko-organskih hibrida najčešće se koristi sol-gel postupak, koji obuhvata reakcije hidrolize i kondenzacije alkoksida pri čemu nastaje neprekidna trodimenzionalna silikatna mreža i uspostavljanje interakcija sa neorganskom fazom u organskom rastvaraču, najčešće toluolu ili etanolu.



Inteakcija organo-silana sa površinom supstrata u prisustvu vode dešava se kroz sledeće stupnjeve<sup>78</sup>:

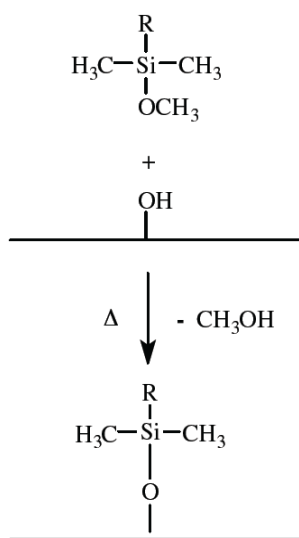
- a) Hidroliza (slika 9a): Monomer silana hidrolizuje u prisustvu katalizatora (kiselina ili baze), pri čemu nastaje alkoholi i formiranja se reaktivne silanolne grupe.
- b) Kondenzacija (slika 9b): Nastale Si-OH grupe stupaju u reakciju kondenzacije pri čemu dolazi od polimerizacije i eventualno do taloženja. Proces kondenzacije mora se svesti na najmanju moguću meru, da bi se zadržale slobodne silanolne grupe koje stupaju u reakciju sa silanolnim grupama minerala. Kontrolisana kondenzacija je takođe neophodna za očuvanje molekula monomera ili oligomera koji su manjih dimenzija i kao takvi lakše difunduju do površine minerala. Faktori koji utiču na hidrolizu i kondenzaciju su: priroda organo- funkcionalnih grupa, koncentracija silana u vodenom rastvoru, pH vrednost, temperatura i starost rastvora. Proces kondenzacije se može kontrolisati podešavanjem pH vrednosti rastvora. Niska pH vrednost ubrzava reakciju hidrolize i smanjuje stepen kondenzaciju, dok visoka pH vrednost dovodi do suprotnog, usporavanja hidroliza i ubrzavanja procesa kondenzacije<sup>79</sup>.
- c) Najčešće korišćeni silani za funkcionalizaciju sorbenata sadrže metoksi ili etoksi grupe. Pod istim uslovima hidrolize, metoksi grupe hidrolizuju znatno brže od etoksi grupa<sup>80</sup>. Broj alkoksi grupa određuje potrebnu količinu vode za potpunu hidrolizu. Takođe, utiče i na ateziju, spajanje silana i supstrata. Di- i tri-alkoksi silani ostvaruju jaču vezu sa površinom usled većeg broja potencijalnih mesta za stvaranje veze sa površinom, nastalih tokom hidrolize<sup>81</sup>. Dužina alkilnog lanca između funkcionalne grupe silana i atoma silicijuma takođe utiče na brzinu hidrolize. Na primer  $\alpha$ -metakriloksimetiltrimetoksi-silan ( $\alpha$ -silan) hidrilizuje 20 puta brže nego  $\gamma$ - metakriloksimetiltrimetoksi-silan ( $\gamma$ -silan) u rastvoru voda/etanol, pri pH vrednosti 4<sup>82</sup>. Ova razlika može se objasniti takozvanom “ $\alpha$ -efektom” silana. Kraći alkil lanac dovodi do veće reaktivnosti alkoksi grupe usled jače elektronske interakcije između funkcionalne grupe i atoma silicijuma.



**Slika 9.** Funkcionalizacija minerala organosilanimi iz vodenog rastvora<sup>78</sup>.

- d) Adsorpcija (slika 9c): Monomer ili oligomer silana se fizički adsorbuje formiranjem vodonične veze sa hidroksilnim grupama sa površine minerala. Slobodni molekuli silana se takođe adsorbuju pri čemu reaguju međusobno formirajući polisilanizovane strukture sa stabilnom Si-O-Si vezom.
- e) Uspostavljanje hemijske veze (Slika 9d): Vodonične veze formirane između Si-OH grupa silana i hidroksilne grupa supstrata prelaze u stabilne kovalentne veze -Si-O-Si-, odnosno -Si-O-C- veze, uz otpuštanje vode. Nastanak kovalentne -Si-O-C- veze nije moguć u uslovima sobne temperature<sup>83,84</sup>. U uslovima povišene temperature, zagrevanjem na temperaturi od 110 °C dolazi do uklanjanja vode, do reakcije dehidratacije i formiranja -Si-O-C- veze<sup>85</sup>. Veze -Si-O-Si- su stabilne prema daljoj hidrolizi.

Alkokosisilani mogu da modifikuju minerale koji na površini sadrže -Si-OH grupe (silicijum-dioksid, sepiolit, bentonit i dr.) u anhidrovanim uslovima, bez prethodne hidrolize, direktnim formiranjem -Si-O-Si- veze. Šema je data na slici 10.



**Slika 10.** Funkcionalizacija minerala organosilanima iz rastvora toluola<sup>86</sup>.

Ovakva reakcija nije moguća u slučaju prirodnih vlakana, odnosno pri formiranju -Si-O-C-, čak ni u uslovima povišene temperature, usled manje kiselosti površinskih -C-OH grupa u poređenju sa -Si-OH grupama. U cilju sprečavanja hidrolize silana i formiranja monosloja modifikatora na površini modifikovanog materija mnogi

autori su modifikaciju izvodili u rastvoru toluola. Postupak se sastoji u mešanju određene mase minerala sa rastvorom toluola u struji azota uz refluks, zatim se mešanje po dodatku organosilana nastavlja u period od 24 h. Po isteku predviđenog vremena, centrifugiranjem se odvaja čvrsta faza i ispira toluolom i etanolom radi uklanjanja zaostalog modifikatora. Dobijena čvrsta faza se zatim suši u struji azota.

Lam i saradnici<sup>87</sup> su ispitali efikasnost organo-modifikovanog mezoporoznog silicijum-dioksida kao sorbenta za sorpciju  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona iz rastvoru pojedinačnih jona i iz višekomponentnih vodenih rastvora. Modifikacija je izvedena 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom i 3-aminopropiltrimetoksisilanom u toluolu. Utvrdili su da modifikovani uzorci sorbuju značajnu količinu  $\text{Au}^{3+}$  jona (0,4 mmol  $\text{Au}^{3+}/\text{g}$  amino-modifikovanog i 0,99 mmol  $\text{Au}^{3+}/\text{g}$  merkpto-modifikovanog uzorka iz jednokomponentnog rastvora, odnosno 1,05 mmol  $\text{Au}^{3+}/\text{g}$  amino-modifikovanog i 0,97 mmol  $\text{Au}^{3+}/\text{g}$  merkpto-modifikovanog iz rastvora  $\text{AuCl}_3/\text{CuCl}_2$  i  $\text{AuCl}_3/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ), dok je sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona bila zanemarljivo mala. Pri niskoj pH vrednosti dolazi do protonizacije amino grupa, usled čega modifikovana površina poslaje pozitivno naelektrisana i kao takva ne stupa u interakciju sa pozitivno naelektrisanim  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jonima. Sorpcija jona zlata može se objasniti interakcijom između protonovanih amino grupa i  $\text{AlCl}_4^-$  anjona (oblika prisutnog u ispitanom opsegu pH vrednosti,  $\text{pH} < 4$ ), procesom jonske izmene ili kompleksiranja. Autori su pretpostavili da je mehanizam sorpcije zlata na merkpto-modifikovanom uzorku formiranje kompleksa između  $\text{AlCl}_4^-$  i merkpto grupa ( $-\text{RSAuCl}_3^-$  kompleks). Merkpto-propil grupa, kao slaba Lewis-ova baza, nije interagovala sa  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jonima kao Lewis-ovim kiselinama.

Demirbas i saradnici<sup>88</sup> su modifikovali prirodni sepiolit primenom 3-aminopropiltrioksisilana u prisustvu toluola kao rastvarača u cilju dobijanja sorbenta za sorpciju jona  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  iz vodenih rastvora. Rezultati su pokazali da količina sorbovanih jona raste sa porastom pH vrednosti u opsegu pH od 1,5 do pH 7. Pri nižim pH vrednostima dolazi do protonizacije funkcionalnih grupa sepiolita, kao i amino grupa, usled čega se smanjuje afinitet površine prema pozitivno naelektrisanim jonima. Modifikovan uzorak je sorbovao znatno veću količinu  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  jona nego ostalih ispitanih jona. Afinitet površine prema ispitanim jonima prikazan je sledećim nizom:  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$ . Postupkom modifikacije

formirane su amino grupe koje predstavljaju bazne centre i koje stupaju u interakciju sa katjonima.

Modifikacija sepiolita primenom [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana i karakterizacija prirodnog i modifikovanog praha primenom FTIR, XRD i DTA/TG analize bila je predmet izučavanja Dogan-a i saradnika<sup>89</sup>. Ispitana je sorpcija jona  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  iz vodenih rastvora i utvrđen afinitet sorpcije koji prati sledeći niz:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \sim \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ . FTIR spektar modifikovanog uzorka, pored traka karakterističnih za sepiolitsku strukturu, pokazao je prisustvo trake na  $2839 \text{ cm}^{-1}$  koja potiče od vibracije C-H veze iz  $-\text{OCH}_3$  grupe, kao i trake na talasnim brojevima od  $3345$  i  $3288 \text{ cm}^{-1}$ , koje potiču od N-H veze. DTA-TG krive pokazale su prisustvo pikova u oblasti temperatura od  $200$  do  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  i od  $500$  do  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  koji ukazuju na prisustvo organo-modifikatora na površini sepiolita. Autori su utvrdili da količina sorbovanih jona raste sa porastom ravnotežne pH vrednosti. Pri niskoj pH vrednosti dolazi do protonovanja funkcionalnih grupa i formiranja  $-\text{NH}_2^+$  i  $-\text{NH}_3^+$ . Protonovane grupe ne stupaju u interakciju sa katjonima, pa je sorpcija posledica odigravanja samo procesa jonske izmene. Sa porastom pH vrednosti dolazi do deprotonovanja i specifične interakcije između  $-\text{NH}_2$  i  $-\text{NH}_3$  grupa i katjona. Promena zeta potencijala prati istu zavisnost. Činjenica da zeta potencijal pri višim pH vrednostima raste (postaje manje negativan) ukazuje na to da površina stupa u interakciju sa jonima, pri čemu se menja potencijal. Pri niskoj pH vrednosti ne dolazi do specifične sorpcije katjona, pa ni do značajne promene potencijala površine, koja ostaje negativna.

Organosilani dimetiloktadecilhloro-silan, (DMODCS) i dimetildihlorosilan (DMDCS) u toluolu i 3-aminopropiltrioksisilan (3-APT) u ksilenu upotrebljeni su u ispitivanjima Alkan-a i saradnika kao reagensi za silanizaciju sepiolita<sup>90</sup>. Merenjima zeta potencijala, autori su zaključili da modifikacija sepiolita 3-aminopropiltrioksisilanom stvara baznu površinu modifikovanog praha i pomera vrednost izoelektrične tačke od 7,8 (za nemedifikovani uzorak) do 9,7, dok modifikacija primenom dimetiloktadecilhloro-silana i dimetildihloro-silana dovodi do sniženja vrednosti izoelektrične tačke do 5,6, odnosno 5,2.

Liang i saradnici<sup>91</sup> su modifikovali prirodni sepiolit primenom 3-merkaptopropiltrimetoksisilana na dva načina: u rastvoru toluola i u vodenom rastvoru

(sol-gel postupkom). Tokom sol-gel postupka, sepiolit je dispergovan u vodi, a zatim mešan velikom brzinom 15 min, pri čemu je došlo do stvaranja gela. U tako formiran gel dodat je modifikator i mešanje nastavljeno još 15 minuta. Proizvod modifikacije je zagrevan na 100 °C, zatim je višak modifikatora uklonjen ispiranjem dihlormetanom i etanolom i sušen na 100 °C u periodu od 12 h. Dobijeni prahovi su primenjeni za sorpciju jona  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  iz vodenih rastvora. Sorpcioni kapacitet prirodnog sepiolita iznosio je 0,30 mmol  $Pb^{2+}$ /g i 0,13 mmol  $Cd^{2+}$ /g. Uvođenjem silana u sepiolitsku strukturu sorpcioni kapacitet je značajno uvećan, pri čemu se modifikacija iz vodenog rastvora pokazala kao uspešnija. Kapacitet sorpcije na uzorku dobijenom modifikacijom u toluolu je povećan za 36,74 % u slučaju sorpcije  $Pb^{2+}$  jona, odnosno za 57,75 % u slučaju sorpcije  $Cd^{2+}$  jona, dok je sorpcioni kapacitet uzorka modifikovanog u vodi povećan za 84,23 % kada je sorbovan  $Pb^{2+}$  jon, odnosno 130,98 kada je sorbovan  $Cd^{2+}$  jon. Činjenicu da su oba sorbenta sorbovala veću količinu  $Pb^{2+}$  nego  $Cd^{2+}$  jona autori su objasnili razlikom u kiselosti ispitanih katjona. Merkapto grupa predstavlja slabu Lewis-ovu bazu i kao takva ostvaruje jaču interakciju sa slabom Lewis-ovom kiselinom ( $Pb^{2+}$ ), a slabiju sa jačom Lewis-ovom kiselinom ( $Cd^{2+}$ ). Mehanizam sorpcije na merkaptomodifikovanim uzorcima sastoji se u stvaranju stabilnog kompleksa između merkaptogrupe i katjona formiranjem kovalentne veze i/ili kompleksiranja putem elektrostatičkih interakcija.

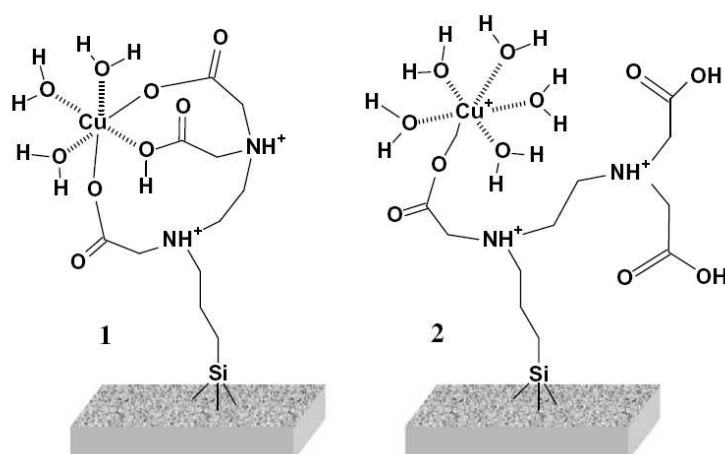
Sorpcija jona  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Hg^{2+}$  na sepiolitu modifikovanom 3-merkaptopropiltrimetoksi-silanom u rastvoru toluola bila je predmet rada Celis-a i autora<sup>92</sup>. Modifikovan prah se pokazao kao efektivniji sorbent pri sorpciji  $Hg^{2+}$ : sorpcioni kapacitet je povećan od 170 mmol/kg sepiolita do 590 mmol/kg modifikovanog sepiolita. Međutim, sorpcioni kapacitet modifikovanog uzorka prema  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  jonima značajno je smanjen. Ovu razliku autori su objasnili većim afinitetom merkaptogrupe (koje mogu da stvaraju površinski kompleks sa  $M^{2+}$  jonima) prema  $Hg^{2+}$  jonima u odnosu na druga dva jona.

Garcia i saradnici<sup>93</sup> su proučavali modifikaciju sepiolita trietoksi-silanima (metil, 3-amino, vinil, 3-glicidiloksiipropil) iz rastvora toluola i iz vodenog rastvora, kao i karakteristike tako dobijenih hibridnih materijala i primenu za formiranje kompozita sa polimerima. Mešanjem 4 % suspenzije sepiolita u vodi velikom brzinom i u dužem

vremenskom periodu dovalo je do razdvajanja agregata sepiolita na pojedinačna vlakna, što nije bilo moguće ostvariti u rastvoru toluola. Pojedinačna vlakna sepiolita su stabilizovana formiranjem gela, čime se omogućava interakcija modifikatora sa površinom individualnih vlakana sepiolita. Autori su zaključili da se kontrolisanjem reakcionih uslova, tipa modifikatora i koncentracije može kontrolisati struktura, sastav, specifična površina i stepen kvašenja nanovlakana. Na primer, modifikacijom metiltrietoksi-silanom (MTMS) u vodi površina je prekrivena nanometarskim sferama (dobijenih kondenzacijom MTMS), čime se smanjuje kontakt između čestica i sprečava ponovna agregacija. Primenom ovog modifikatora se takođe ostvaruje bolje dispergovanje u nizu polimera i stvaranje kompozita.

Sorpciju jona  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  na silicijum-dioksidu modifikovanom primenom 3-merkaptopropiltrimetoksisilana ( $SiO_2$ -I), N-[(3-trimetoksi)propil]-etilendiamina ( $SiO_2$ -II) i N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline ( $SiO_2$ -III) isitivali su Vasiliev i saradnici<sup>94</sup>.

Postupak modifikacije doveo je do smanjenja specifične površine i zapremene pora uzorka silicijum-dioksida, pri čemu je smanjenje povezano sa veličinom molekula modifikatora, pa je najmanja površina uočena kod uzorka modifikovanog primenom modifikatora III, koji je najvećih dimenzija. Najveći sorpcioni kapacitet za sva tri uzorka bio je prilikom sorpcije  $Pb^{2+}$  jona, dok je najmanji afinitet površine uočen u slučaju sorpcije  $Cd^{2+}$  jona.



**Slika 11.** Mehанизam sorpcije  $Cu^{2+}$  jona na modifikovanom silicijum-dioksidu<sup>94</sup>.

Primenom nuklearne magnetne rezonance (NMR) autori su zaključili da do sorpcije dolazi formiranjem kompleksa različite strukture i da u sorpciji ne učestvuju samo funkcionalne grupe modifikatora već i silanolne grupe silicijum-dioksida. Prilikom sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  formiraju se stabilni kompleksi sa različitim stepenom supstitucije molekula vode iz koordinacione sfere jona. Kompleks tipa 1 nastaje supstitucijom dva molekula vode iz koordinacione sfere karboksilnim grupama modifikatora III, dok u slučaju kompleksa tipa 2 dolazi do supstitucije jednog molekula vode (slika 11). Tokom sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona na modifikovanom uzorku u istom stepenu se formiraju obe strukture. U slučaju sorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona autori su predstavili tri moguće strukture kompleksa sa različitim stepenom supstitucije u zavisnosti od pH vrednosti.

#### **4.4. MODIFIKACIJA GLINENIH MINERALA OKSIDIMA METALA**

Oksidi metala, gvožđe(III)-oksid, aluminijum(III)-oksid, mangan(IV)-oksid, titan(IV)-oksid i dr., imaju značajnu ulogu u sorpciji zagađujućih materija iz otpadnih voda. Oksidi metala su se pokazali kao efikasni i selektivni sorbenti teških metala iz vode, kao rezultat velike specifične površine i mikroporozne strukture. Međutim, ovi oksidi su prisutni u obliku nanočestica i kao takvi su nestabilni, pokazuju težnju ka aglomeraciji, pri čemu može doći do smanjenja ili čak gubitka sorpcione moći. Takođe se ne mogu koristiti kao sorbenti u protočnim sistemima usled teškog odvajanja od tečne faze i male mehaničke čvrstoće<sup>95</sup>. Da bi se povećala primenljivost oksida metala i dobili sorbenti poboljšanih karakteristika sve se češće koristi impregnacija prirodnih poroznih materijala upravo ovim oksidima, kao i njihovih kombinacijama. Modifikacijom prirodnih materijala koji predstavljaju efikasne sorbente fazom koja takođe pokazuje sorpciona svojstva, povećava se broj aktivnih mesta u strukturi dostupnih za interakciju sa jonima teških metala, odnosno nastaju materijali poboljšanih svojstava.



Doula i saradnici<sup>96-99</sup> su ispitivali mehanizam sorpcije jona teških metala na netretiranom klinoptilolitu (Clin) i na klinoptilolitu modifikovanim gvožđe-oksidiom (Clin-Fe) koji je dobijen od prirodnog klinoptilolita i rastvora gvožđe(III)-nitrata u jako baznim uslovima i na temperaturi od 70 °C u vremenskom periodu od 60 h. Novi materijal ima znatno veću specifičnu površinu (151 m<sup>2</sup>/g), u odnosu na netretiran klinoptilolit (31 m<sup>2</sup>/g). XRD analiza je pokazala prisustvo traka karakterističnih za strukturu klinoptilolita. Trake su smanjenog intenziteta, što ukazuje da je zadržana osnovna struktura klinoptilolita uz smanjenje kristaliničnosti. Prisustvo dodatnih traka koje bi ukazale na prisustvo kristalne Fe-faze nisu uočene, na osnovu čega je autor zaključio da je došlo do formiranja amorfnе Fe-faze na površini materijala. FTIR spektar modifikovanog uzorka je takođe pokazao prisustvo traka karakterističnih za strukturu klinoptilolita, dok prisustvo vibracija koje potiču of kristalne faze gvožđa nije uočeno<sup>96</sup>.

Modifikovani uzorak je sorbovao značajno veću količinu jona Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup> iz vodenih rastvora u poređenju sa netretiranim klinoptilolitom usled prisustva gvožđe-oksida lociranog u unutrašnjosti zeolitskih kanala, ali i na spoljašnjoj površini kristala, odnosno prisustva grupa koje predstavljaju dodatna sorpciona mesta. Gvožđe je prisutno kao katjon i/ili kao (Fe-O-Fe)<sup>4+</sup> oksokatjon ili (FeO)<sup>+</sup> katjon. Aktivne vrste su i binuklearne [HO-Fe-O-Fe-OH]<sup>2+</sup> grupe koja su locirane u jonoizmenjivačkim mestima u zeolitu<sup>96-99</sup>.

Modifikacija sepiolita primenom rastvora gvožđe(III)-nitrata u jako baznim uslovima i na sobnoj temperaturi, kao i karakterizacija tako dobijenog materijala bila je predmet izučavanja Esteban-Cubbillo-a i saradnika<sup>100</sup>. Uzorci sepiolita prethodno su kiselinski aktivirani rastvorom HCl pri pH vrednostima od 0 i 2, pri čemu je došlo do izluživanja magnezijuma iz sepiolitske strukture i porasta sadržaja -Si-OH grupa. Modifikovani uzorci su zatim žareni na temperaturi od 550 °C u atmosferi H<sub>2</sub>/Ar u periodu od 2 h. XRD analizom, TEM analizom i Mossbauer spektroskopijom, autori su pokušali da odrede lokaciju jona gvožđa u modifikovanim uzorcima. Zaključili su da struktura modifikovanih uzorka zavisi od stepena kiselinske aktivacije. Pri kiselinskoj aktivaciji na pH vrednosti 2, dolazi do delimičnog izdvajanja magnezijuma iz strukture sepiolita. Šupljine postaju nukleacioni centri za Fe<sup>3+</sup> precipitaciju i nastaju gvožđe-hidrit

(42%) i lepidokrocit (58%) koji tokom termičkog tretmana prelaze u nanočestice magnetita, ravnomerne raspodele veličine čestica između 5 i 15 nm. U uslovima intenzivne kiselinske aktivacije (pri pH = 0) celokupna količina  $Mg^{2+}$  jona se izlučuje iz sepiolita, i ta mesta ostaju dostupna za  $Fe^{3+}$  jone, pri čemu se razlika u nalektrisanju, po autorima, kompezuje sa  $OH^-$  grupama. Pri pH = 0, nanočestice gvožđa, veličine između 3 i 6 nm, su potpuno raspodeljene po sepiolitskoj strukturi.

Esteban-Cubbillo i saradnici su došli do zaključka da se sepiolit koji je kiselinski aktiviran pri pH 2, i modifikovan navedenim postupkom, a koji su sadrži nanočestični hematit ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) na površini čestica sepiolita, može koristiti kao kontrolor vlažnosti vazduha u širokom opsegu relativne vlažnosti, od 5 do 98 %. Kondenzacija vode u mikroporama materijala uslovljena je prisustvom hematita, pa se odziv senzora može kontrolisati promenom sadržaja hematita<sup>101</sup>.

Eren i saradnici ispitivali su sorpciona svojstva sorbenata dobijenih modifikacijom bentonita<sup>102</sup> i sepiolita<sup>103,104</sup> precipitacijom gvožđe-oksida iz baznih rastvora u uslovima povišene temperature. Sorpcija  $Pb^{2+}$  jona na modifikovanim uzorcima ispitana je u zavisnosti od početne koncentracije jona, pH vrednosti, jonske jačine, temperature i prisustva neorganskog liganda ( $Cl^-$  jona), dok je modifikovani sepiolit korišćen i kao sorbent za sorpciju  $Cu^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Primenom modifikovanih uzoraka postignut je veći stepen uklanjanja  $M^{2+}$  jona: sorpcija  $Pb^{2+}$  jona je povećana od 16,17 mg/g nemodifikovanog bentonita do 22,20 mg/g Fe-bentonita, odnosno od 51,36 mg/g nemodifikovanog sepiolita do 75,79 mg/g Fe-sepiolita, dok je sorpcija  $Cu^{2+}$  povećana je od početnih 14,96 mg/g prirodnog sepiolita do 21,56 mg/g modifikovanog sepiolita. Oba modifikovana uzorka pokazala su slično ponašanje prilikom sorpcije  $Pb^{2+}$  jona. Kapacitet sorpcije raste sa porastom pH vrednosti u ispitanom opsegu pH vrednosti od 2 do 6, usled moguće sorpcije  $H^+$  jona, odnosno nadmetanja  $H^+$  jona sa  $Pb^{2+}$  jonima za ista sorpciona mesta. Porast jonske jačine doveo je do značajnog smanjenja sorpcije Fe-sepiolita, kao i Fe-bentonita. Porast temperature dovodi do intenziviranja sorpcije, odnosno sorpcija predstavlja endotermni proces. Autori su stvaranje površinskih kompleksa između  $Cu^{2+}$  i  $Pb^{2+}$  jona i aktivnih mesta na površini modifikovanih uzoraka naveli kao glavni mehanizam sorpcije ispitanih jona.

Pored svojstava glinenih minerala prevučениh gvožđe-oksидом, navedeni autori su ispitivali i svojstva minerala modifikovanih mangan(IV)-oksидом. Eksperimentalni rezultati pokazali su da je sorpcioni kapacitet bentonita prilikom sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora povećan, jer je dobijen materijal veće specifične površine i većeg negativnog površinskog naelektrisanja<sup>105</sup>. Modifikovani sepiolit je dobijen dodatkom NaOH u suspenziju sepiolita u rastvoru  $\text{MnCl}_2$ , pri čemu je nastao  $\text{Mn(OH)}_2$ , koji je oksidacijom pomoću  $\text{H}_2\text{O}_2$  preveden u  $\text{MnO}_2$ . Specifična površina je modifikacijom smanjena sa polaznih  $160 \text{ m}^2/\text{g}$  do  $14 \text{ m}^2/\text{g}$  mangan-oksид-sepiolita. Ispitana je mogućnost primene modifikovanog materijala za sorpciju boje iz vodenih rastvora (crystal violet (CV+))<sup>106</sup>. Autori su zaključili da se uvođenjem oksidne faze u strukturu sepiolita formira material koji može da sorbuje značajno veću količinu boje: sorpcioni kapacitet je povećan od  $77 \text{ mg/g}$  sepiolita do  $319 \text{ mg/g}$  modifikovanog sepiolita. Takođe su utvrdili da kinetički model pseudo-drugog reda bolje opisuje eksperimentalne rezultate od modela pseudo-prvog reda i da se proces sorpcije najbolje opisuje Langmuir-ovom izotermom.

Orolinova i saradnik<sup>107</sup> ispitali su uticaj temperature, pri kojoj je izvođena modifikacija bentonita u rastvoru gvožđe(III)-nitrata i gvožđe(III)-sulfata u jako baznim uslovima, na strukturu i površinska svojstva dobijenih prahova. Uzorci su modifikovani na dve temperature:  $20$  i  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim su dobijeni materijali karakterisani primenom XRD analize, SEM analize i Mossbauer spektroskopije. Viša temperatura uzrokuje formiranje samo gvožđe-oksida (maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), dok se na nižoj temperaturi, pored gvožđe-oksida, formira i gvožđe-oksohidroksid getit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), što je potvrđeno XRD analizom i Mossbauer-ovim spektrom. SEM analiza pokazala je da su čestice gvožđe-oksida neravnomerno raspoređene po površini bentonita i formiraju agregate. Specifična površina merena B.E.T. metodom uvećana je u odnosu na prirodni bentonit usled prisustva nove oksidne faze<sup>107</sup>.

Činjenica da se reakcijom jonske izmene katjoni iz međulamelarnog sloja montmorilonita mogu zamenjeni različitim katjonima upotrebljena je pri modifikaciji prirodnog montmorilonita okso katjonima gvožđa u cilju dobijanja sorbenta za uklanjanje jona  $\text{Cd}^{2+}$  iz vode. U rastvor  $\text{Fe(NO}_3)_2$  postepeno je dodat rastvor  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do finalnog molskog odnosa  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe(NO}_3)_2$  od  $0,75$ . Dobijen rastvor je posle izlaganju

ultrazvuku u trajanju od 15 min i starenja od 12 sati dodat u suspenziju montmorilonita i dobijena smeša je mešana 2 h, a zatim ostavljena još 12 h na sobnoj temperaturi pre centrifugiranja. Količina  $\text{Cd}^{2+}$  jona koja je uklonjena iz vode raste sa porastom pH vrednosti, količina je veća primenom modifikovanog uzorka montmorilonita kao sorbenta. Kao glavne mehanizme sorpcije autori su naveli procese jonske izmene i površinsko kompleksiranje. Takođe je ispitana i kinetika sorpcije, pri čemu je utvrđeno slaganje sa zakonom brzine pseudo-drugog reda, što takođe ukazuje na hemijsku prirodu sorpcije na modifikovanom uzorku, kao i na prirodnom montmorilonitu<sup>108</sup>.

# **EKSPERIMENTALNI DEO**

## 5. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

### 5.1. PRIPREMA UZORAKA

Kao polazna sirovina u eksperimentalnom radu korišćen je sepiolit iz ležišta Andrići kod Čačka. Uzorak je sušen dva sata u sušnici na 150 °C, a zatim mleven u kugličnom mlinu i prosejan kroz sita sa različitom veličinom otvora. Za ispitivanje sorpcionih svojstava, kao i za modifikaciju je korišćena frakcija čestica sepiolita < 250 µm.

Uzorak prirodnog sepiolita je modifikovan primenom:

- 3-merkaptopropiltrimetoksisilana [HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], MPS] (Sigma Aldrich),
- [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana [(CH<sub>3</sub>O)Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, (APS)] (Sigma Aldrich),
- soli natrijuma N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline (45%-ni vodeni rastvor, Gelest) i
- rastvorom gvožđe(III)-hlorida u baznoj sredini.

Za modifikaciju površine sepiolita organosilanima 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom, smeša od 12 g sepiolita i 300 cm<sup>3</sup> toluola je mešana na magnetnoj mešalici pola sata u struji azota, nakon čega je dodato 12 cm<sup>3</sup> organskog modifikatora (MPS ili APS). Mešanje je nastavljeno u struji azota, uz refluks. Po isteku 24 h, centrifugiranjem je odvojena čvrsta faza i isprana toluolom i etanolom radi uklanjanja zaostalog modifikatora. Dobijena čvrsta faza je sušena 24 h u struji azota. Na ovaj način dobijena su dva uzorka: SEP-MPS, odnosno SEP-APS.

Sepiolit je modifikovan 45%-nim vodenim rastvorom natrijumove soli N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline u vodenom rastvoru, tako što je smeša demineralizovane vode i 50 g sepiolita mešana na magnetnoj mešalici, nakon čega je podešena pH vrednost na  $7,1 \pm 0,1$ , a zatim dodato 22,5 g 45%-nog vodenog rastvora

modifikatora. Posle 2 h centrifugiranjem je odvojena čvrsta faza i isprana vodom radi uklanjanja zaostalog modifikatora. Na ovaj način dobijen je uzorak SEP-EDTA.

Sepilit modifikovan oksidima gvožđa (Fe-SEP) je dobijen u polietilenskoj boci zapremine 2 dm<sup>3</sup> mešanjem 20,0 g sepiolita, 200 cm<sup>3</sup> sveže pripremljenog rastvora 0,5 M FeCl<sub>3</sub> i 360 cm<sup>3</sup> 1 M rastvora NaOH. NaOH je dodat naglo i uz mešanje. Dobijena suspenzija je razblažena do zapremine od 2 dm<sup>3</sup> i ostavljena u zatvorenoj polietilenskoj boci na 70 °C tokom 48 h. Nakon tog perioda dobijeni talog je centrifugiran, ispiran do negativne reakcije na Cl<sup>-</sup> jone i osušen.

## **5.2. KARAKTERIZACIJA PRAHOVA SEPIOLITA**

### **5.2.1. MORFOLOGIJA ČESTICA**

Oblik i veličina čestica praha ispitivani su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), na uređaju TESCAN MIRA 3, pri čemu su napareni legurom Pd–Pt, da bi se obezbedila provodljivost, i primenom transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) na uređaju JEOL T-100. Uzorci za TEM analizu su pripremljeni tako što su prahovi sepiolita dispergovani u apsolutnom alkoholu, zatim tretirani u ultrazvučnom kupatilu i naneti na mrežasti nosač.

### **5.2.2. HEMIJSKA ANALIZA UZORAKA SEPIOLITA**

Hemijski sastav uzorka Fe-SEP određen je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer 730. Uzorci su prethodno podvrgnuti alkalnom topljenju korišćenjem smeše Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i boraksa, kao i uparavanju sa fluorovodoničnom kiselinom.

### **5.2.3. ODREĐIVANJE KAPACITETA IZMENE KATJONA**

Kapacitet izmene katjona modifikovanog uzorka Fe-SEP je određen standardnom amonijum-acetatnom metodom.

Količina izmenljivih katjona ( $K^+$ ,  $Na^+$  i  $Ca^{2+}$ ) i količina  $Mg^{2+}$  jona izlužene iz strukture Fe-SEP određena je primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer 730, iz rastvora koji su dobijeni posle tretmana uzorka Fe-sepiolita rastvorom amonijum-acetata.

#### **5.2.4. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD)**

Fazni sastav modifikovanih uzoraka određen je na difraktometru za prah ITAL STRUCTURES APD 2000 pod sledećim eksperimentalnim uslovima: upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine  $Cu\ K\alpha = 1,54178\ \text{Å}$  i grafitni monohromator. Radni napon na cevi je  $U = 40\ \text{kV}$ , jačina struje  $I = 30\ \text{mA}$ . Uzorak je ispitivan u opsegu  $5 - 60^\circ\ 2\theta$  sa korakom  $0,02^\circ$  i vremenskim zadržavanjem na svakom koraku od 0,5 s.

Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma i vrednosti rastojanja  $d$  (Å), upoređivanjem sa literaturnim podacima i identifikovane su prisutne kristalne faze.

#### **5.2.5. INFRACRVENA ANALIZA (FTIR)**

Infracrvena spektroskopska analiza uzoraka modifikovanih sepiolita je urađena na uređaju MB Boman Hartmann MB 100 u oblasti talasnih brojeva od  $4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$ . Uzorci su pripremljeni izvršena KBr metodom pri odnosu (uzorak : KBr) = (1:75).

#### **5.2.6. DIFERENCIJALNO-TERMIJSKA ANALIZA (DTA)**

Diferencijalno-termijska analiza modifikovanih uzoraka SEP-MPS, SEP-APS i SEP-EDTA je urađena na uređaju AMINCO, sa kompjuterskim kontrolerom i merenjem temperature, pri brzini zagrevanja od  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  u atmosferi vazduha, do maksimalne temperature od  $1000\ ^\circ\text{C}$ .



Diferencijalno-termijska analiza prirodnog sepiolita i sepiolita modificiranog oksidom gvožđa urađena je na uređaju SDT Q-600 DSC-TGA (TA Instruments), pri brzini zagrevanja od 20 °C/min u atmosferi kiseonika.

### **5.2. 7. MOSSBAUER SPEKTROSKOPIJA**

Mossbauer-ov spektar uzorka Fe-SEP dobijen je na Mossbauer spektrometru Wissel GmbH na sobnoj temperaturi korišćenjem geometrije standardne transmisije i 57 Co(Rh) izvora. Kalibracija je izvršena prema podacima za  $\alpha$ -Fe. Za fitovanje i razlaganje složenih traka spektara, korišćen je programski paket CONFIT<sup>109</sup>.

### **5.2.8. ODREĐIVANJE SPECIFIČNE POVRŠINE**

Specifična površina uzoraka ( $S_{\text{BET}}$ ), zapremina pora i raspodela veličina pora uzorka Fe-SEP određena je na osnovu adsorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota, na uređaju Thermo Finnigan – Sorptomatic 1990. Uzorak je degazirani u vakuumu, na temperaturi od 105 °C u toku 12 časova, pa je na oslobođenu površinu sorbovan azot čistoće 99,9 %. Teksturalne karakteristike su, takođe određene i za uzorak Fe-SEP koji je žaren na temperaturi od 240 °C, u cilju korišćenja kao sorbenta u hromatografskoj koloni. Teksturalne karakteristike modificiranih uzoraka SEP-MPS, SEP-APS i SEP- MPEDTA su određene na uređaju Micrometrics ASAP 2020. Uzorci su degazirani u vakuumu, na temperaturi od 150 °C u toku 10 časova. Ukupna zapremina pora određena je pri  $p/p_0 = 0,998$ , zapremina mikropora na osnovu desorpcione izoterme po metodi BJH (Barrett, Joyner, Halenda)<sup>110</sup>, dok je zapremina mikropora određena primenom Dubinin–Radushkevich metode<sup>111</sup>.

### 5.3. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH SVOJSTAVA SEPIOLITA

#### 5.3.1. ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA

Tačka nultog naelektrisanja svih modifikovanih sepiolita je određena metodom uravnotežavanja posebnih proba<sup>112-114</sup>, odnosno uravnotežavanjem poznate zapremine rastvora inertnog elektrolita određene jonske jačine i pH vrednosti i određene količine ispitivanog praha uzorka.

Serijski uzorci od 25 cm<sup>3</sup> rastvora odgovarajućeg elektrolita, kojima je prethodno podešena pH vrednost od približno 3,5 do približno 10 dodavanjem 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> ili KOH, uravnotežavana je sa određenom masom sepiolita u toku 24 h na sobnoj temperaturi uz konstantno mućkanje. Svi rastvori elektrolita pripremani su sa demineralizovanom vodom, u kojoj je koncentracija jona Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> manja od 0,01 mg/dm<sup>3</sup>. Posle uravnotežavanja, filtriranjem je uklonjen prah i određena konačna pH vrednost filtrata.

Tačka nultog naelektrisanja je određena na osnovu dijagrama zavisnosti konačne (pH<sub>f</sub>) od početne (pH<sub>i</sub>) vrednosti, kao pH vrednost na kojoj se javlja plato, odnosno pH vrednost prevoja na ovoj zavisnosti.

Tačka nultog naelektrisanja je za sve uzorke određena u rastvoru KNO<sub>3</sub> različitih koncentracija (0,1; 0,01 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup>), da bi se utvrdila indiferentnost elektrolita.

Pri određivanju tačke nultog naelektrisanja u rastvoru KNO<sub>3</sub> koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, za odnos čvrsto/tečno = 1:500, u rastvorima koji su dobijeni filtriranjem posle uravnotežavanja svih modifikovanih uzoraka određene su koncentracije Mg<sup>2+</sup> jona, u cilju utvrđivanja da li dolazi do rastvaranja sepiolita i utvrđivanja zavisnosti rastvorljivosti sepiolita od pH vrednosti. Koncentracija Mg<sup>2+</sup> jona je određena primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer 730.

Pri određivanju tačke nultog naelektrisanja uzorka Fe-SEP, u rastvorima koji su dobijeni posle uravnotežavanja, određena je koncentracija Fe<sup>3+</sup> i Na<sup>+</sup> jona, u cilju određivanja rastvorljivosti modifikovanog uzorka, kao i učešća ovih jona u procesu sorpcije.

### 5.3.2. ODREĐIVANJE GUSTINE POVRŠINSKOG NAELEKTRISANJA I KONSTANTI JONIZACIJE POVRŠINSKIH GRUPA

Gustina površinskog naelektrisanja uzorka Fe-SEP je određena metodom potenciometrijske titracije u rastvorima  $\text{KNO}_3$  različitih koncentracija (0,1; 0,01 i 0,001  $\text{mol/dm}^3$ ). Postupak se sastoji u merenju razlike u potrošnji titracionog sredstva pri titraciji suspenzije i titraciji blanko probe.

Urađene su dve serije eksperimenata. U prvoj seriji potenciometrijska titracija je izvođena u opsegu pH vrednosti od  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ttn}}$  do  $\text{pH} \sim 10,5$  (bazna oblast). Kao titraciono sredstvo korišćen je rastvor KOH, koncentracije 0,1  $\text{mol/dm}^3$ . Suspenzija je dobijena mešanjem 0,2 g sepiolita i 200  $\text{cm}^3$  rastvora  $\text{KNO}_3$ . Kao blanko proba korišćen je rastvor  $\text{KNO}_3$  iste koncentracije bez praha. Titracija je izvođena u PVC sudu, na sobnoj temperaturi. U toku titracije u sistem je uveden azot da bi se sprečilo rastvaranje  $\text{CO}_2$  iz vazduha, a time i promena pH vrednosti. Probe su tokom titracije mešane na magnetnoj mešalici. Titrant je dodavan svakih 5 minuta i u tim vremenskim intervalima je beležena pH vrednost.

U drugoj seriji eksperimenata titracije su izvođene postepenim dodavanjem rastvora  $\text{HNO}_3$ , koncentracije 0,1  $\text{mol/dm}^3$ , u oblasti pH vrednosti od  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ttn}}$  do  $\text{pH} \sim 4$  (kisela oblast). Na isti način kao u prethodnoj seriji je izvršena i titracija suspenzije i blanko probe i posmatrana je promena pH vrednosti, kao i zapremina dodatog titracionog sredstva.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata potenciometrijskih titracija određene su zavisnosti pH vrednosti od zapremine titranta, odnosno potenciometrijske krive.

### 5.4. INVERZNA GASNA HROMATOGRAFIJA

Inverznom gasnom hromatografijom (IGC), korišćenjem gasnog hromatografa Perkin Elmer 8700 sa plameno-jonizacionim detektorom (FID), određene su karakteristike uzorka Fe-SEP. Uzorak Fe-SEP (0,865 g) korišćen je kao pakovanje hromatografske kolone (dužine 250 mm i unutrašnjeg prečnika 2,2 mm). Kolona je kondicionirana primenom konstantne struje  $\text{N}_2$ , u toku 24 h, na temperaturi od 513 K.

Interakcija uzorka sa organskim molekulima ispitivana je su u temperaturnom opsegu od 483-513 K, pri protoku  $N_2$  od  $12,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , i temperaturama injektora 563 K i detektora 593 K. U toku merenja, protok  $N_2$  je održavan konstantnim, merena je sobna temperatura, barometarski pritisak i pritisak na ulazu u kolonu. Svako unošenje (injektiranje) adsorbata je ponovljeno nekoliko puta pod istim eksperimentalnim uslovima, pri čemu je mereno retenciono vreme. Mrtvo vreme hromatografa (retenciono vreme za komponentu koja ne interaguje sa čvrstom fazom) određeno je merenjem retencionog vremena  $CH_4$ .

Merenja su vršena pri nultoj i konačnoj pokrivenosti. Kod merenja pri nultoj pokrivenosti FID detektor je održavan na maksimalnoj osetljivosti, injektirane su najmanje količine adsorbata koje je moguće detektovati. Korišćeni su sledeći adsorbati:  $n-C_5H_{12}$ ,  $n-C_6H_{14}$ ,  $n-C_7H_{16}$ ,  $n-C_8H_{18}$ ,  $c-C_6H_{12}$ ,  $C_6H_6$ , hloroform ( $CHCl_3$ ), etil-acetat (EtAc), dietil etar (DEE) i tetrahidrofur (THF).

Kod merenja pri konačnoj pokrivenosti, FID detektor je održavan na srednjoj osetljivosti, injektirane su količine adsorbata od  $0,1-1 \mu\text{l}$  kada su kao adsorbati korišćeni  $n-C_6H_{14}$  i  $C_6H_6$ , odnosno  $0,5-10 \mu\text{l}$ , u slučaju  $CHCl_3$  i THF kao adsorbata.

Iz IGC merenja izračunate su vrednosti disperzivne komponente površinske slobodne energije, entalpije, entropije adsorpcije i kiselo/baznih konstanti. Za proračun fizičko-hemijskih parametara korišćenjem IGC podataka, korišćen je poseban program napisan u Mathcad 2000 (MathSoft, Inc.).

## 5.5. SORPCIJA JONA $Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ I $Ni^{2+}$

Sorpcija jona  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  ( $M^{2+}$ ) praćena je na osnovu određivanja sorpcionih izoterma, pomeranja tačke nultog naelektrisanja u rastvoru  $M^{2+}$  jona, odnosno specifične sorpcije i količine  $Mg^{2+}$  jona u rastvoru posle uravnotežavanja uzoraka sepiolita sa rastvorima jona, odnosno praćenjem jonske izmene.

Svi eksperimenti su izvođeni u šaržnim uslovima, uravnotežavanjem  $25 \text{ cm}^3$  rastvora jona sa  $0,05 \text{ g}$  uzorka sepiolita (odnos čvrsto/tečno 1:500) u termostatu sa šejkerom, u cilju održavanja konstantne temperature. Nakon uravnotežavanja, suspenzije su filtrirane kroz filter papir. Koncentracija jona u rastvorima posle sorpcije,

kao i u polaznim rastvorima određene su primenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) na uređaju Perkin Elmer 730.

Specifična sorpcija jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na uzorcima sepiolita praćena je na osnovu pomeranja tačke nultog naelektrisanja u rastvorima ovih jona u poređenju sa tačkom nultog naelektrisanja u indiferentnom elektrolitu. Primijenjena je metoda uravnotežavanja posebnih proba, uravnotežavanjem rastvora  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , koncentracije 0,1 i 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, za sve ispitivane uzorke.

Specifična sorpcija je ispitana u opsegu pH vrednosti 3,5 – 6, u slučaju  $\text{Cu}^{2+}$  jona, 3,5 – 7, u slučaju  $\text{Co}^{2+}$  jona, i 3,5 – 8, u slučaju sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona, da bi se izbegla hidroliza jona, do koje dolazi pri višim pH vrednostima kada nastaju teško rastvorni  $\text{M}(\text{OH})_2$  i rastvaranje sepiolita pri pH vrednostima nižim od 3,5.

Na osnovu zavisnosti konačne ( $\text{pH}_f$ ) od početne ( $\text{pH}_i$ ) pH vrednosti, određen je položaj tačke nultog naelektrisanja u rastvorima  $\text{M}^{2+}$  jona, odnosno pomeranje u odnosu na tačku nultog naelektrisanja, koja je određena uravnotežavanjem uzoraka sepiolita i indiferentnog elektrolita.

Sorpcione izoterme za sve uzorke sepiolita i sve jone su određene uravnotežavanjem uzorka sa rastvorom jona različitih početnih koncentracija na  $25 \pm 0,1$  °C, u toku 24 h. Početne pH vrednosti rastvora bile su približno  $5,6 \pm 0,1$ .

Količina jona uklonjena iz rastvora sorpcijom na uzorku sepiolita,  $q_e$  (mmol  $\text{M}^{2+}$ /g sepiolita), određena je na osnovu formule:

$$q_e = \frac{c_o - c_e}{m} \cdot V \quad (43)$$

gde su:  $c_o$  i  $c_e$  početna i ravnotežna koncentracija (mmol  $\text{M}^{2+}$ /dm<sup>3</sup>),  $m$ - masa sorbenta (g) i  $V$ - zapremina rastvora  $\text{M}^{2+}$  jona (dm<sup>3</sup>).

Na osnovu količine sorbovanih jona na sepiolitu određene su sorpcione izoterme kao zavisnost  $q_e$  od ravnotežne koncentracije  $c_e$ . U rastvorima u kojima je određivana ravnotežna koncentracija  $\text{M}^{2+}$  jona merena je i koncentracija  $\text{Mg}^{2+}$  jona, na osnovu čega je određena zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}$ /g sepiolita) od ravnotežne koncentracije  $c_e$  (mmol  $\text{M}^{2+}$ /dm<sup>3</sup>).

## 5.6. ISPITIVANJE UTICAJA USLOVA SORPCIJE NA SORPCIONI KAPACITET SEPIOLITA

### 5.6.1. UTICAJ POČETNE pH VREDNOSTI RASTVORA

Sorpciona svojstva prirodnog i modifikovanih uzoraka sepiolita, prema jonima  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ , ispitivana su u funkciji pH vrednosti rastvora, pri istoj polaznoj koncentraciji jona metala i vremenu uravnotežavanja (24 h) i na temperaturi  $25 \pm 0,1$  °C. Korišćeni su rastvori  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  koncentracije  $0,001 \text{ mol/dm}^3$ , u kojima je prethodno određena tačka nultog naelektrisanja u ciju ispitivanja specifične sorpcije jona.

### 5.6.2. UTICAJ VREMENA KONTAKTA

Uticao vreme kontakta na količinu sorbovanih jona ispitan je korišćenjem rastvora  $\text{M}^{2+}$  jona početne koncentracije  $c_{\text{poč}} = 100 \text{ mg/dm}^3$ , pri početnoj pH vrednosti  $5,6 \pm 0,1$ , na temperaturi  $25 \pm 0,1$  °C. Posle uravnotežavanja u različitim vremenskim određena je konačna pH vrednost filtrata. Količina  $\text{M}^{2+}$  jona koja je uklonjena iz rastvora nakon određenog vremenskog perioda  $q_t$  ( $\text{mmol M}^{2+}/\text{g}$  sepiolita) određena je na osnovu jednačine:

$$q_e = \frac{c_o - c_t}{m} \cdot V \quad (44)$$

gde je  $c_t$  - koncentracija  $\text{M}^{2+}$  jona u rastvoru posle vremenskog perioda  $t$ .

Na osnovu dobijenih rezultata, određene su zavisnosti  $q_t$  od  $t$ , koje su korišćene za kinetičku analizu modelima pseudo-prvog, pseudo drugog reda i modelom intračestične difuzije.

**5.6.3. UTICAJ TEMPERATURE**

U cilju utvrđivanja uticaja temperature na proces sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu i uzorku Fe-SEP, kao i sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona na uzorku SEP-EDTA određene su sorpcione izoterme na različitim početnim temperaturama (25, 45, 55 i 65 °C) pri početnoj pH vrednosti rastvora  $5,6 \pm 0,1$ .

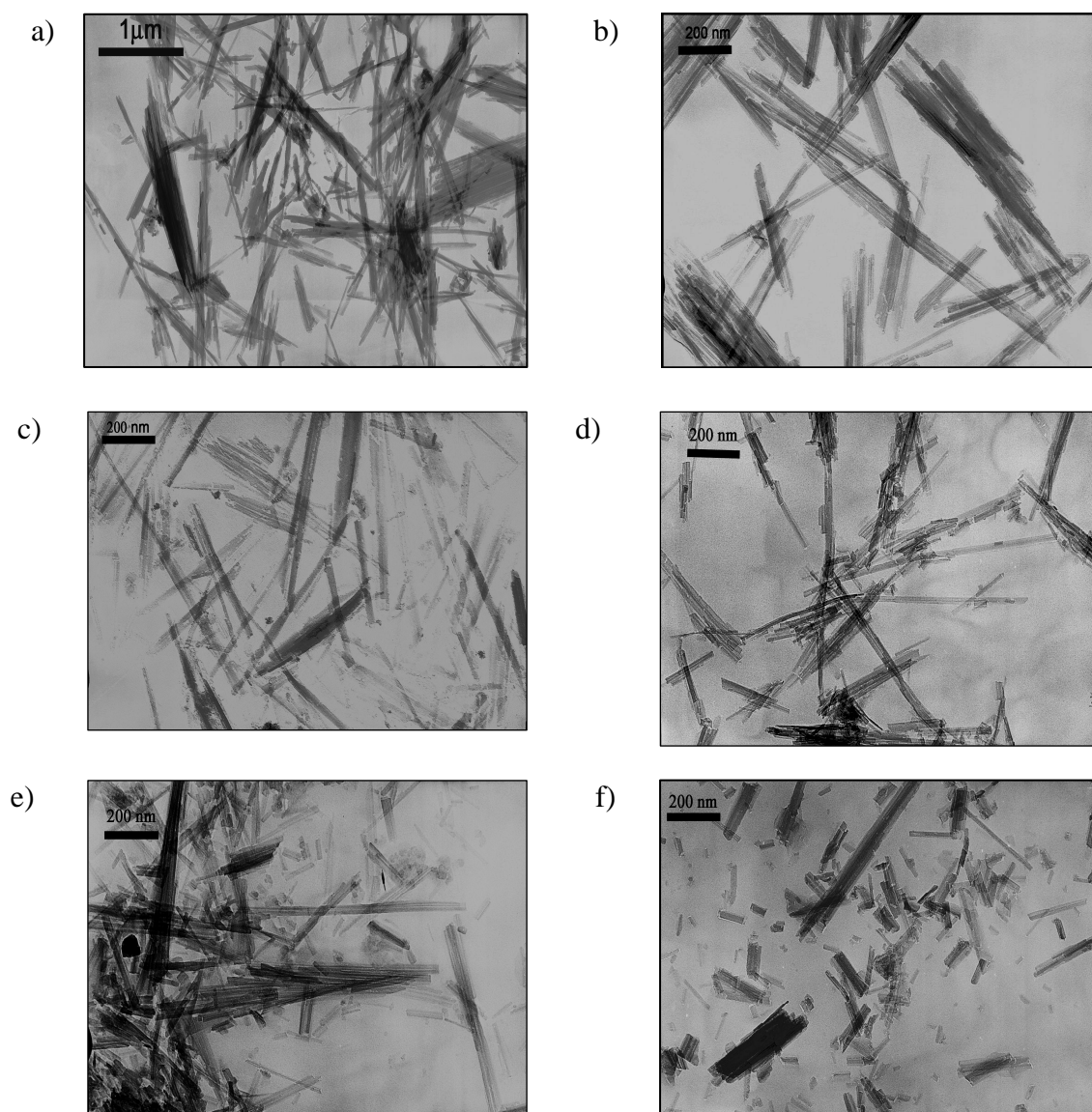
Na osnovu količine sorbovanih jona na sepiolitu određene su zavisnosti  $q_e$  od ravnotežne koncentracije  $c_e$  za sve temperature.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### 6. KARAKTERIZACIJA PRAHOVA SEPIOLITA

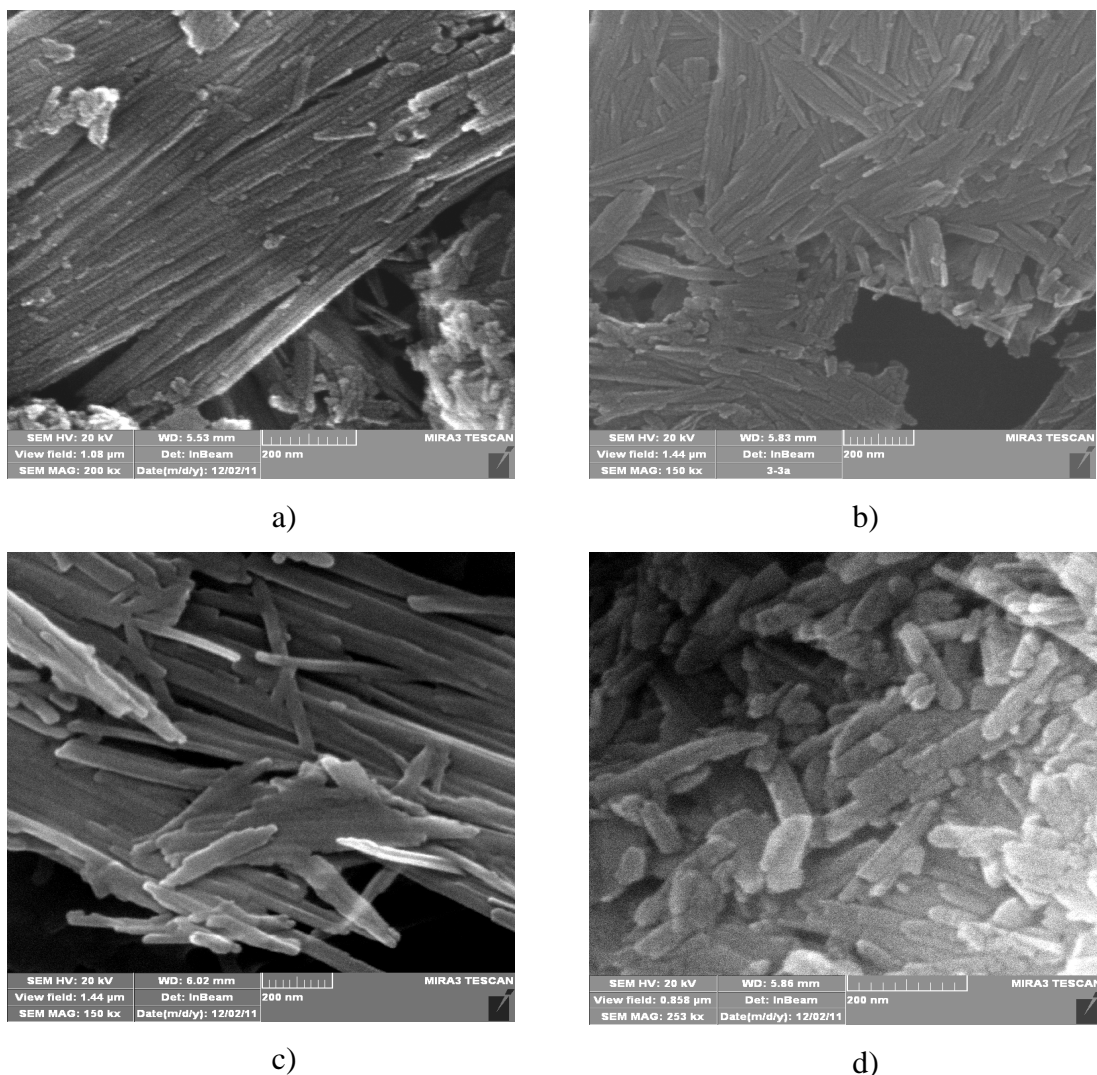
#### 6. 1. MORFOLOŠKE OSOBINE SEPIOLITA

Na TEM mikrografijama (slika 12) prirodnog sepiolita uočavaju se vlakna dužine od oko 800 nm, širine od 30 do 50 nm koja formiraju agregate.



**Slika 12.** TEM mikrografije uzoraka: a) i b) SEP, c) Fe-SEP, d) SEP-EDTA, e) SEP-MPS i f) SEP-APS.





**Slika 13.** SEM mikrografije uzoraka: a) Fe-SEP, b) SEP-EDTA, c) SEP-MPS, i d) SEP-APS.

Takođe se uočava sa je nakon modifikacije sepiolita zadržana vlaknasta struktura uzoraka sepiolita. Kao posledica postupka amino i merkapto funkcionalizacije došlo je skraćivanja vlakana i do spajanja vlakana u agregate, dok u slučaju uzoraka Fe-SEP i SEP-EDTA nije došlo do značajnije promene dimenzija vlakana. Promene dimenzija vlakana i stvaranje agregata uočavaju se i na SEM mikrografijama modifikovanih uzoraka (slika 13).

## 6. 2. HEMIJSKA ANALIZA SEPIOLITA

Hemijski sastav uzorka Fe-SEP prikazan je u tabeli 1. Modifikacijom je dobijen uzorak tamno crvene boje, a rezultati hemijske analize pokazuju da uzorak sadrži 22,2 % gvožđa, odnosno 31,45 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Procentualni sadržaj SiO<sub>2</sub> i MgO u uzorku Fe-SEP je manji u poređenju sa netretiranim, prirodnim uzorkom sepiolita Andrići<sup>115</sup>, ali odnos SiO<sub>2</sub>/MgO je ostao nepromenjen, što navodi na zaljučak da tokom modifikacije nije došlo do razaranja sepiolitske strukture.

**Tabela 1.** Rezultati hemijske analize uzorka Fe-SEP.

komponenta	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Gubitak žarenjem
mas. %	38,5	18,8	0,53	31,45	0,25	0,04	0,70	9,73

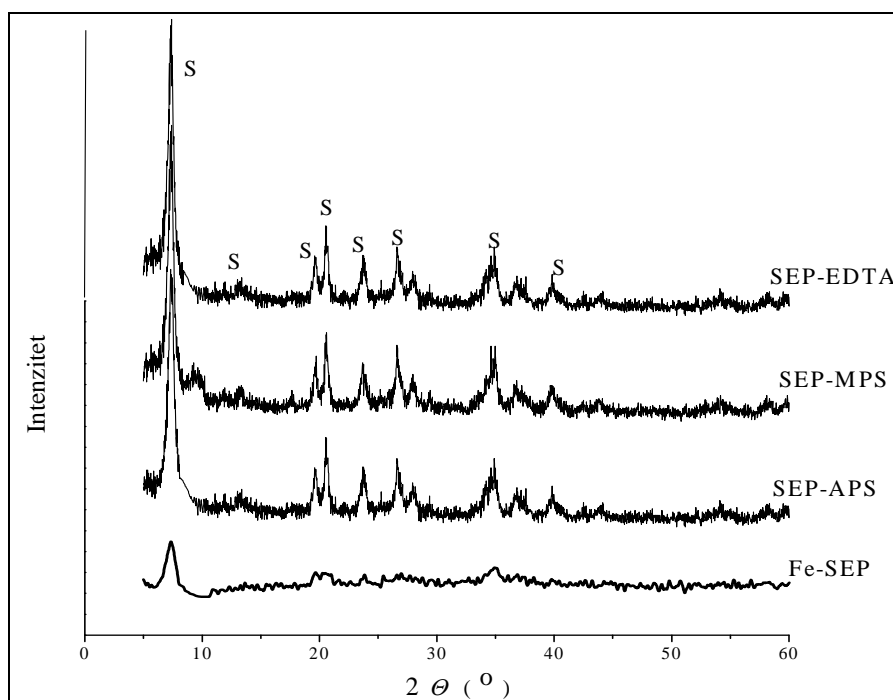
## 6. 3. KAPACITET IZMENE KATJONA SEPIOLITA

Kapaciteti izmene katjona uzorka Fe-SEP određen standardnom amonijum-acetatnom metodom, iznosi 50 mmol M<sup>+</sup>/100g Fe-SEP. Povećanje kapaciteta izmene katjona u odnosu na prirodni sepiolit (26 mmol M<sup>+</sup>/100g sepiolita), posledica je prisustva Na<sup>+</sup> jona u strukturi Fe-SEP, koji učestvuju u jonskoj izmeni sa M<sup>+</sup> jonima iz rastvora.

Količine izmenjivih jona u strukturi uzorka Fe-SEP, određene iz rastvora posle određivanja kapaciteta izmene jona, iznose: ~ 0,9 mmol K<sup>+</sup>/100 g Fe-SEP, ~ 7 mmol Ca<sup>2+</sup> /100g Fe-SEP i ~ 10,9 mmol Na<sup>+</sup> /100g Fe-SEP, dok je količina Mg<sup>2+</sup> jona koja se izmeni sa amonijum jonima ~ 12,5 mmol Mg<sup>2+</sup> /100g Fe-SEP.

## 6.4. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD) UZORAKA SEPIOLITA

Na difrakrogramima silaniziranih sepiolita SEP-APS, SEP-MPS i SEP-EDTA (slika 14) uočavaju se pikovi koji su karakteristični za sepiolit. Ne uočavaju se promene u odnosu na difraktogram prirodnog sepiolita, ni po poziciji pikova, ni po intenzitetu pikova, pa se može zaključiti da silanizacija nije dovela do promene kristaliničnosti sepiolita i da je modifikacija sepiolita organosilanima ograničena isključivo na površinu sepiolita<sup>116</sup>.



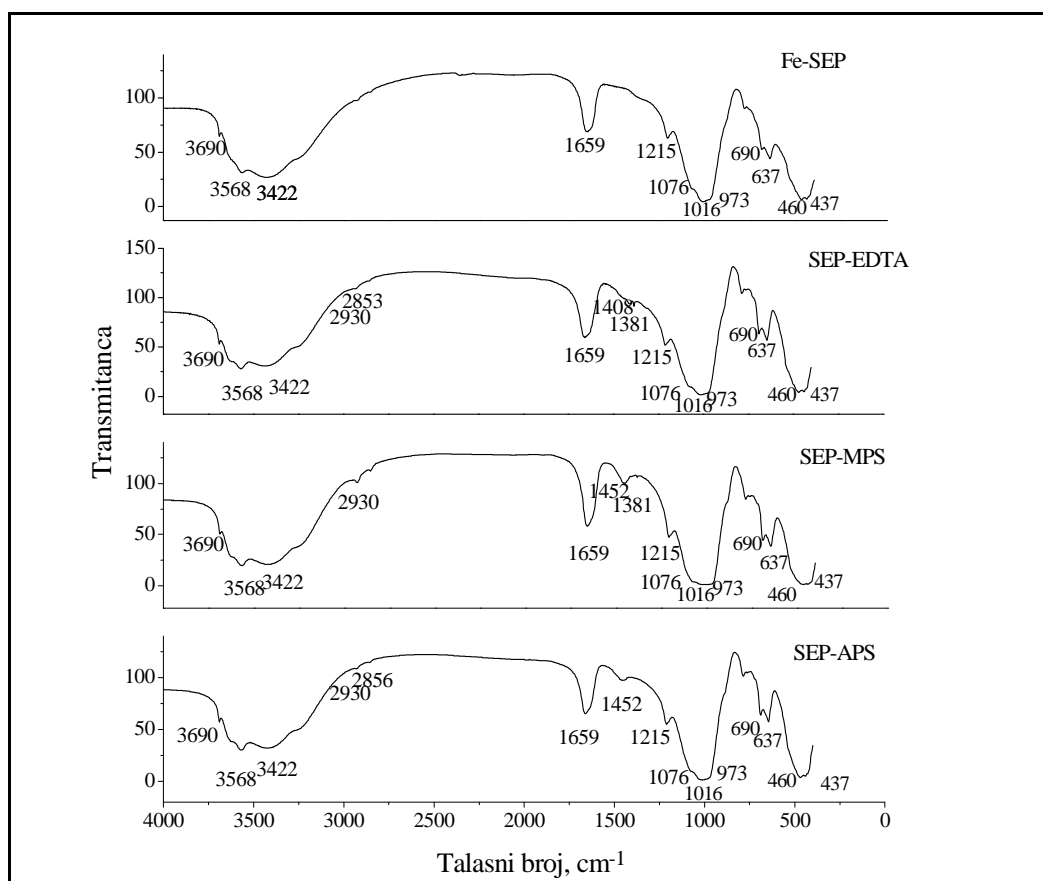
Slika 14.. Difraktogrami prahova modifikovanih sepiolita.

Na difraktogramu uzorka Fe-SEP, takođe se uočavaju pikovi karakteristični za sepiolit, što ukazuje na to da tokom modifikacije nije došlo do narušavanja osnovne strukture sepiolita. Međutim, došlo je do smanjenja intenziteta sepiolitskih pikova, odnosno do smanjenja kristaliničnosti u odnosu na prirodan sepiolit. Prisustvo nove kristalne gvožđe-(oksi)hidroksid faze nije uočeno, što može ukazati na nastanak amorfne faze jedinjenja gvožđa.

## 6. 5. INFRACRVENA ANALIZA UZORAKA SEPIOLITA

FT IR spektri svih modifikovanih uzoraka (slika 15) ne razlikuju se primetno od spektara nemodifikovanog uzorka. Na spektrima se uočavaju tri oblasti karakteristične za sepiolite<sup>117</sup>:

- trake u oblasti 4000 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovaraju vibracijama Mg-OH grupe (3690  $\text{cm}^{-1}$ ), strukturno vezane vode (3568  $\text{cm}^{-1}$ ) i zeolitske vode (3422  $\text{cm}^{-1}$ ),
- traka u oblasti 1700 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ , koja potiče od zeolitske vode (1661  $\text{cm}^{-1}$ ),
- trake u oblasti 1200 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , koje potiču od vibracija u rešetki sepiolita: Si-O veze (1215  $\text{cm}^{-1}$ , 1076  $\text{cm}^{-1}$  i 980  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-O-Si veze koje odgovaraju baznoj ravni tetraedarskih jedinica (1016  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-O-Mg veze od oktaedarsko-tetraedarske veze i Mg-OH veze (690  $\text{cm}^{-1}$  i 637  $\text{cm}^{-1}$ ).



Slika 15. FTIR spektri modifikovanih sepiolita.

Na spektrima uzoraka koji su modifikovani organo-silanima uočavaju se trake malog intenziteta na 2930 i 2853  $\text{cm}^{-1}$  za SEP-MPS, 2926 i 2856  $\text{cm}^{-1}$  za SEP-APS i 2930 i 2850  $\text{cm}^{-1}$  za SEP-EDTA, koje odgovaraju vibracijama C-H veza, što bi moglo da ukaže na prisustvo organo-silana u uzorcima. Međutim, ove trake se javljaju i na netretiranom uzorku, a rezultat su postojanja organskih primesa u sepiolitu. Intenzitet ovih traka na spektrima uzoraka je sličan kao i u slučaju prirodnog sepiolita pa se ne može na osnovu postojanja ovih traka suditi o prisustvu MPS, APS ili MPEDTA u uzorcima. Međutim, trake slabog intenziteta koji se uočavaju na 1452 i 1381  $\text{cm}^{-1}$  za SEP-MPS, 1452  $\text{cm}^{-1}$  za SEP-APS i 1408 i 1381  $\text{cm}^{-1}$  za SEP-EDTA, ukazuju na C-H vibracije, odnosno na prisustvo  $\text{CH}_2$  grupa alkalnog lanca modifikatora MPS, APS ili EDTA<sup>89,90</sup>.

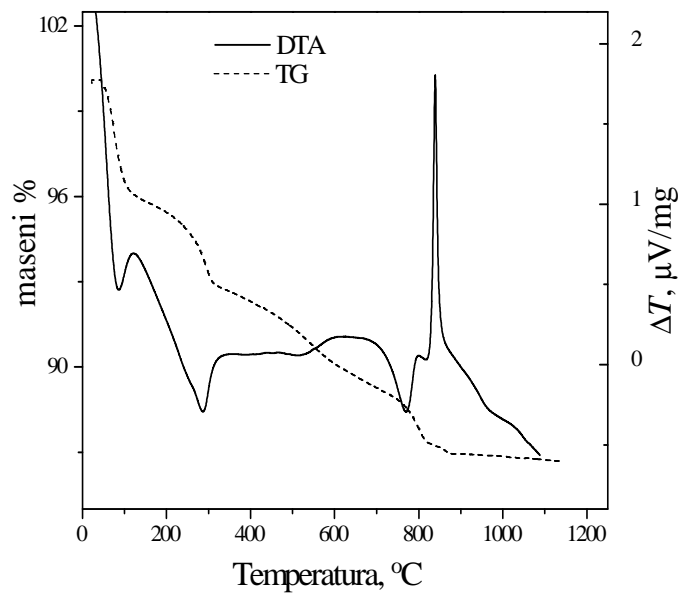
Traka oko 1550  $\text{cm}^{-1}$  uočava se na spektru uzorka SEP-APS i karakteristična je za  $\text{NH}_2$  grupu, što ukazuje na prisustvo amino-modifikatora na površini sepiolita.

Na FTIR spektru uzorka Fe-SEP ne uočavaju se trake koji bi ukazale na prisustvo oksida ili hidroksida gvožđa ili kovalentne veze između Fe i funkcionalnih grupa sepiolita. Međutim, postojanje nove faze se ne može potpuno isključiti, jer trake koje potiču od Fe–OH vibracije ne mogu biti identifikovane usled prisustva traka sepiolita u istoj oblasti talasnih brojeva.

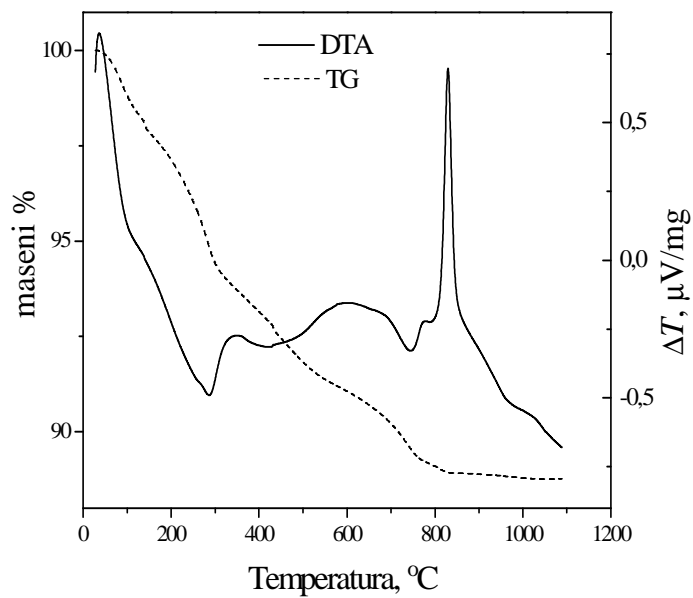
## 6. 6. TERMIČKE OSOBINE SEPIOLITA

Diferencijalno-termijska analiza uzorka prirodnog sepiolita i svih modifikovanih uzoraka sepiolita prikazana je na slikama 16 i 17 i 18.

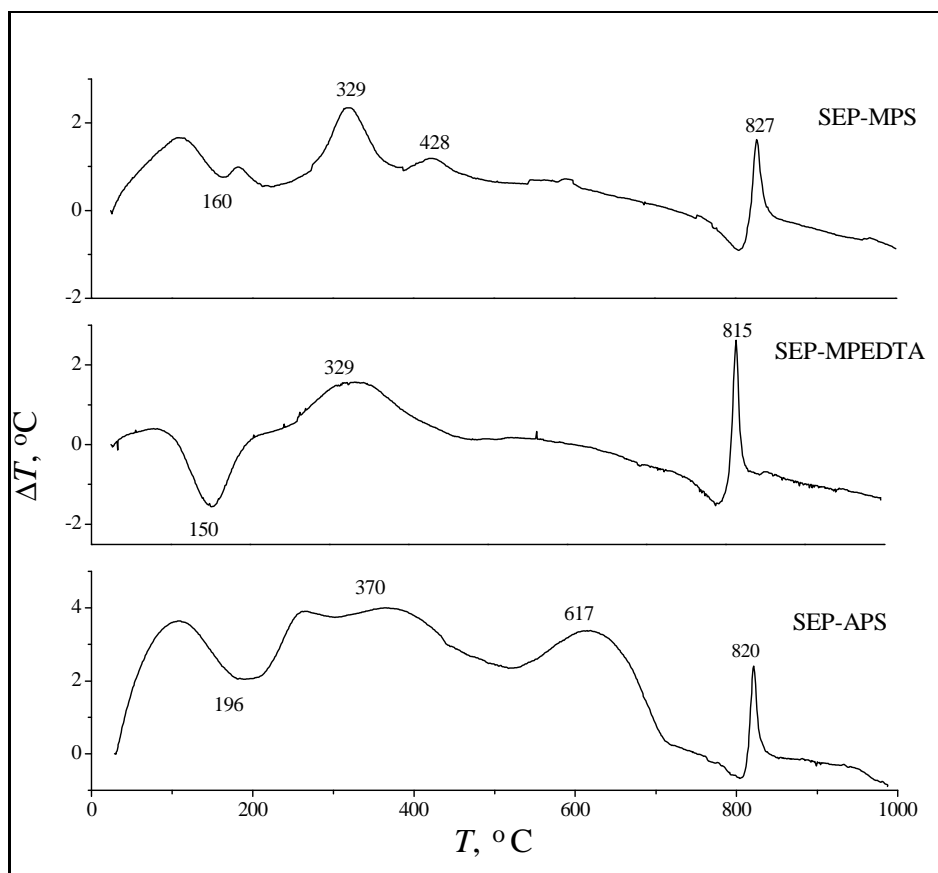
Na DTA krivoj svih uzorka uočavaju se karakteristični pikovi za sepiolit: endotermni pik u temperaturnom opsegu 100-200 °C koji odgovara gubitku zeolitske vode, endotermni pikovi u intervalu od 200 do 600 °C usled gubitka vezane vode, i egzotermni pik u temperaturnom opsegu 800-900 °C koji odgovara faznoj promeni, odnosno obrazovanju enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ).



**Slika 16.** DTA prirodnog sepiolita (SEP).



**Slika 17.** DTA uzoraka Fe-SEP.



**Slika 18.** DTA silaniziranih uzoraka sepiolita.

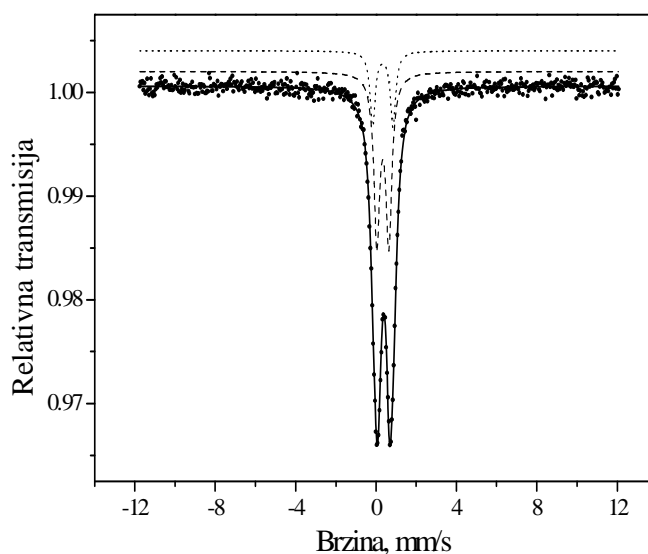
Na DTA krivoj uzoraka SEP-MPS i SEP-APS uočava se da je došlo do smanjenja intenziteta pika koji odgovara gubitku zeolitske vode (160 °C za uzorak SEP-MPS i 196 °C za uzorak SEP-APS) u odnosu na prirodni, netretirani sepiolit, kao i da je pik pomeren ka višoj temperaturi. Ova promena može se objasniti otežanim uklanjanjem zeolitske vode iz kanala u strukturi sepiolita usled prisustva amino, odnosno merkaptosilana u kanalima modifikovanih sepiolita. Intenzivan egzotermni pik na DTA zavisnosti za sva tri silanizirana uzorka (329 °C, za SEP-MPS i SEP-EDTA, 370 °C za SEP-APS) ukazuje na prisustvo silana (MPS, APS ili MPEDTA) u uzorku<sup>89,90,118,119</sup>.

Egzotermni pik na 829 °C za Fe-SEP, koji odgovara obrazovanju enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ), manjeg je intenziteta u odnosu na pik prirodnog sepiolita, kao posledica manjeg sadržaja  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  u uzorku. Takođe je došlo i do širenja pika, što ukazuje na

otežanju faznu transformaciju sepiolita usled prisustva nove faze gvožđe-(okso)hidroksida.

## 6. 7. MOSSBAUER SPEKTROSKOPIJA

U cilju određivanja faznog sastava Fe-SEP, uzorak je ispitan Mossbauer spektroskopijom. Mossbauer spektar uzorka Fe-SEP na sobnoj temperaturi je prikazan na slici 19, a parametri dobijeni fitovanjem spektra u tabeli 2. Spektar se sastoji od dva dubleta koji se razlikuju po kvadripolnom razdvajanju ( $\Delta$ , mm/s), dok se izomerni pomeraj ( $\delta$ , mm/s) ne menja bitno. Karakteristični parametri odgovaraju gvožđu u trovalentnom stanju  $\text{Fe}^{3+}$  i oktaedarskoj koordinaciji, i slični su vrednostima koji se u literaturi navode kao karakteristični za prisustvo paramagnetnih, supermagnetnih ili amorfni  $\text{Fe}^{3+}$  oksihidroksida, odnosno za prisustvo getita ( $\alpha$ -FeOOH), lepidokrocita ( $\gamma$ -FeOOH), akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) ili ferihidrita ili smeše navedenih oksihidroksida<sup>100</sup>.



**Slika 19.** Mossbauer spektar uzorka Fe-SEP na sobnoj temperaturi.



**Tabela 2.** Mossbauer-ovi parametri dobijeni fitovanjem spektra uzorka Fe-SEP na sobnoj temperaturi.

Komponenta	$\delta$ , mm/s	$\Delta$ , mm/s	$\Gamma$ , mm/s	Površina (%)
D1	0,337(4)	1,01(5)	0,31(4)	25
D2	0,340(2)	0,60(2)	0,36(2)	75

Murad<sup>120</sup> navodi da je za Mossbauer spektar, na sobnoj temperaturi, praha  $\beta$ -FeOOH koji je dobijen iz rastvora FeCl<sub>3</sub> na temperaturi od 60 °C karakteristično prisustvo dva dubleta: dublet sa izomernim pomerajem od 0,39 i kvadripolnim razdvajanjem od 0,95 i dublet sa izomernim pomerajem od 0,38 i kvadripolnim razdvajanjem od 0,55. Žic i saradnici<sup>121</sup> su sintetisali prahove iz rastvora FeCl<sub>3</sub> i NaOH na temperaturama od 90 do 200 °C i za različite vremenske periode. Mossbauer spektar koji je dobijen na temperaturi od 90 °C u roku od 24 h sastoji se od dubleta sa parametrima:  $\delta=0,38$  mm/s,  $\Delta = 0,93$  mm/s i  $\Gamma = 0,37$  mm/s, odnosno  $\delta=0,38$  mm/s,  $\Delta = 0,51$  mm/s i  $\Gamma = 0,31$  mm/s. Autori su zaljučili da je  $\beta$ -FeOOH jedina komponenta prisutna u uzorku. Autori takođe navode da je tipičan produkt hidrolize jona Fe<sup>3+</sup> iz vodenih rastvora FeCl<sub>3</sub>  $\beta$ -FeOOH, dok iz vodenih rastvora Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dolazi do nastanka  $\alpha$ -FeOOH. Nastali produkti se pod određenim eksperimentalnim uslovima mogu dalje transformisati u  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pri hidrolizi jona Fe<sup>3+</sup> u prisustvu sulfatnih jona dolazi do nastanka stabilnog kompleksa Fe(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>.

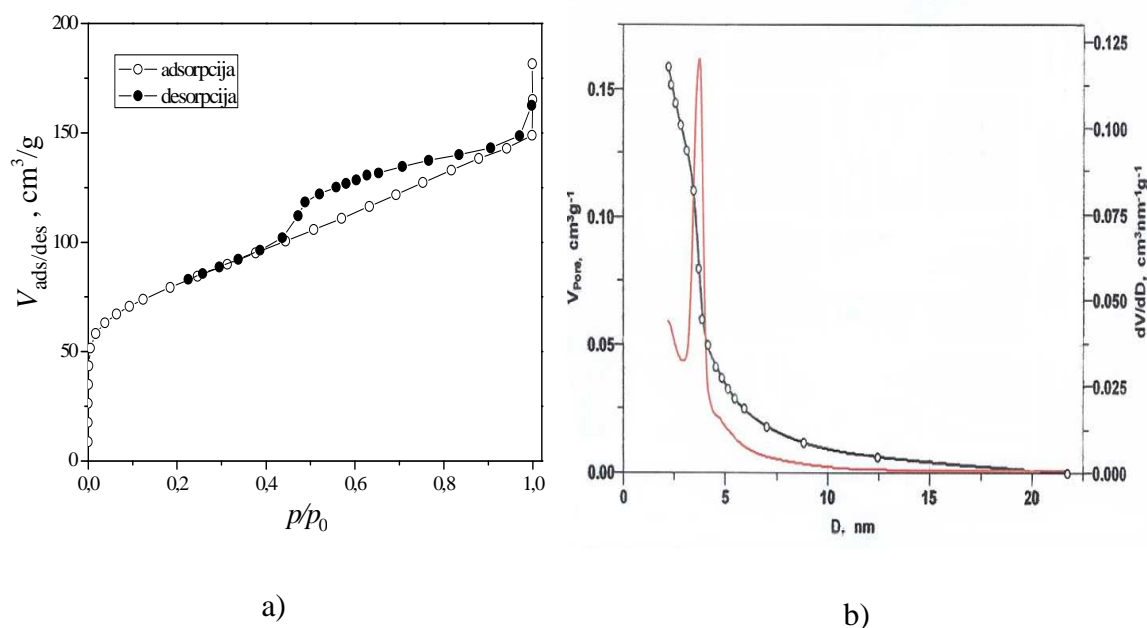
Esteban-Cubbillo i saradnici<sup>100</sup> pokušali su da primenom Mossbauer spektroskopije odrede strukturu modifikovanih uzoraka sepiolita dobijenih primenom rastvora gvožđe(III)-nitrata u jako baznim uslovima i na sobnoj temperaturi. Uzorci sepiolita prethodno su kiselinski aktivirani rastvorom HCl pri pH vrednostima od 0 (SFe0) i 2 (SFe2), pri čemu je došlo do izluživanja magnezijuma iz sepiolitske strukture i porasta sadržaja -Si-OH grupa. Mossbauer spektar uzorka SFe2 na sobnoj temperaturi pokazao je prisustvo dva dubleta. Na osnovu spektara snimljenih na temperaturama od 85, 51, 30 i 16 K autori su utvrdili da prilikom modifikacije sepiolita koji je kiselinski aktiviran na pH vrednosti 2, dolazi do formiranja ferihidrita i lepidokrocita, dok u slučaju prvobitne kiselinske aktivacijena pH vrednosti 0, dolazi do formiranja

lepidokrocita. Mossbauer spektri uzoraka koji su naknadno žareni na temperaturi od 550 °C ulazali su na prisustvo magnetita.

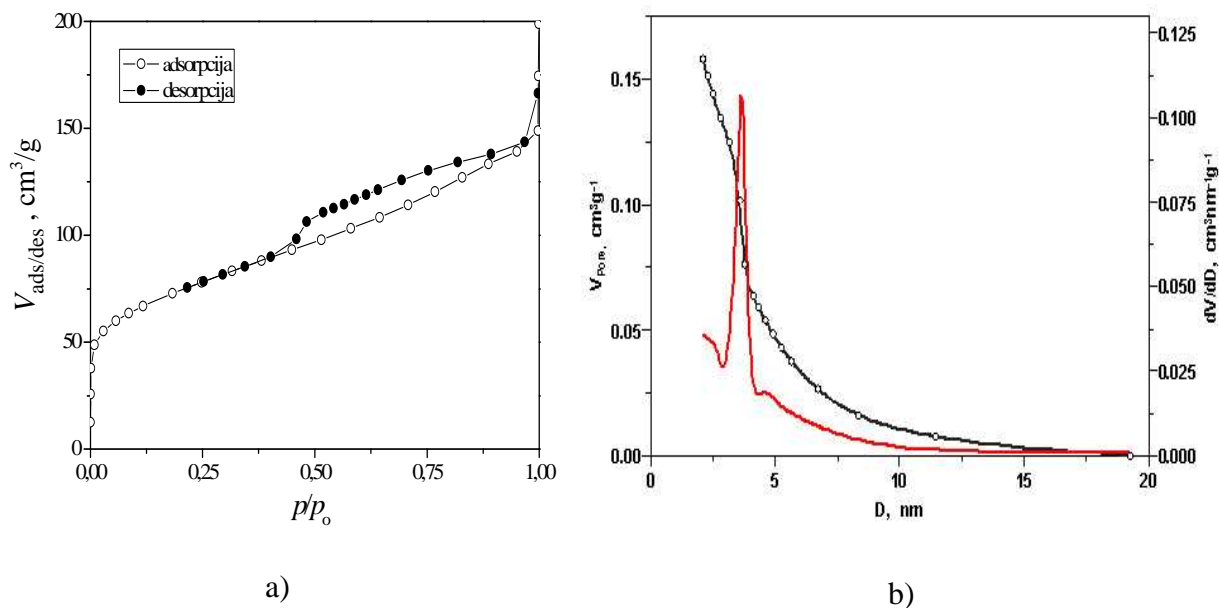
## 6. 8. SPECIFIČNA POVRŠINA SEPIOLITA

Na slikam 20-24 prikazane su adsorpcione i desorpcione krive i raspodela veličina mezopora modificovanih uzoraka Fe-SEP na 150 °C, Fe-SEP na 240 °C, SEP-APS, SEP-MPS i SEP-EDTA, redom. U tabeli 3 dat je sumarni prikaz teksturalnih karakteristika modificovanih sepiolita.

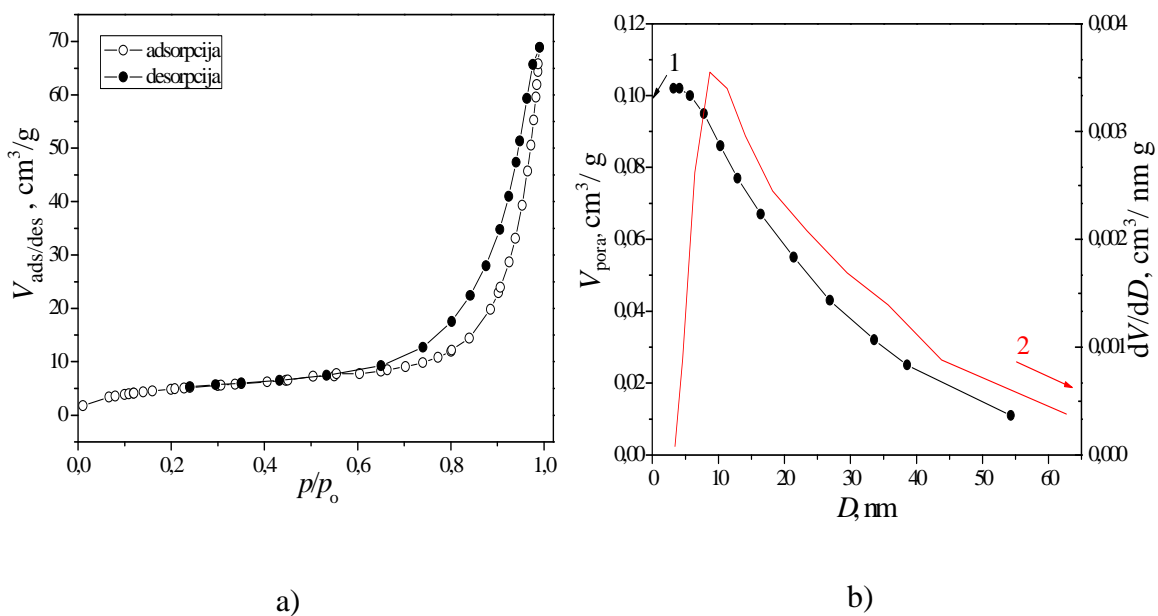
Specifična površina sepiolita Andrići, određena primenom B.E.T. jednačine, iznosi 267 m<sup>2</sup>/g, zapremina mezopora 0,152 cm<sup>3</sup>/g, zapremina mikropora 0,119 cm<sup>3</sup>/g. Maksimum na krivoj raspodele veličine pora uočen je na 4,38 nm, dok je vrednost srednjeg prečnika pora 3,76<sup>115</sup>.



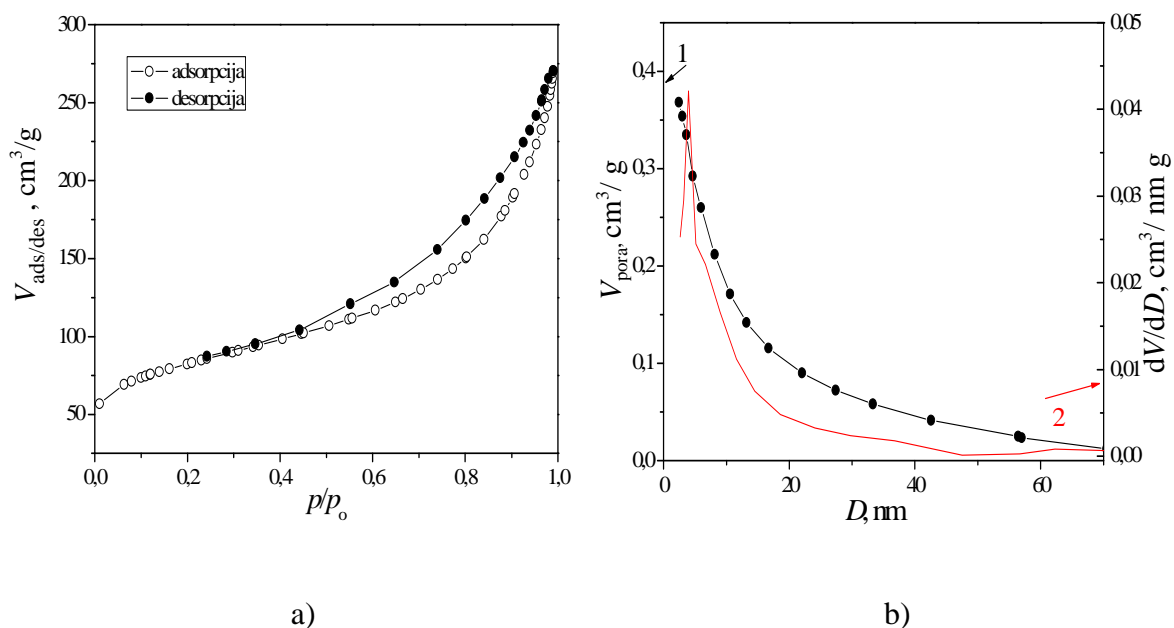
**Slika 20.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina pora pri adsorpciji azota na uzorku Fe-SEP (150 °C).



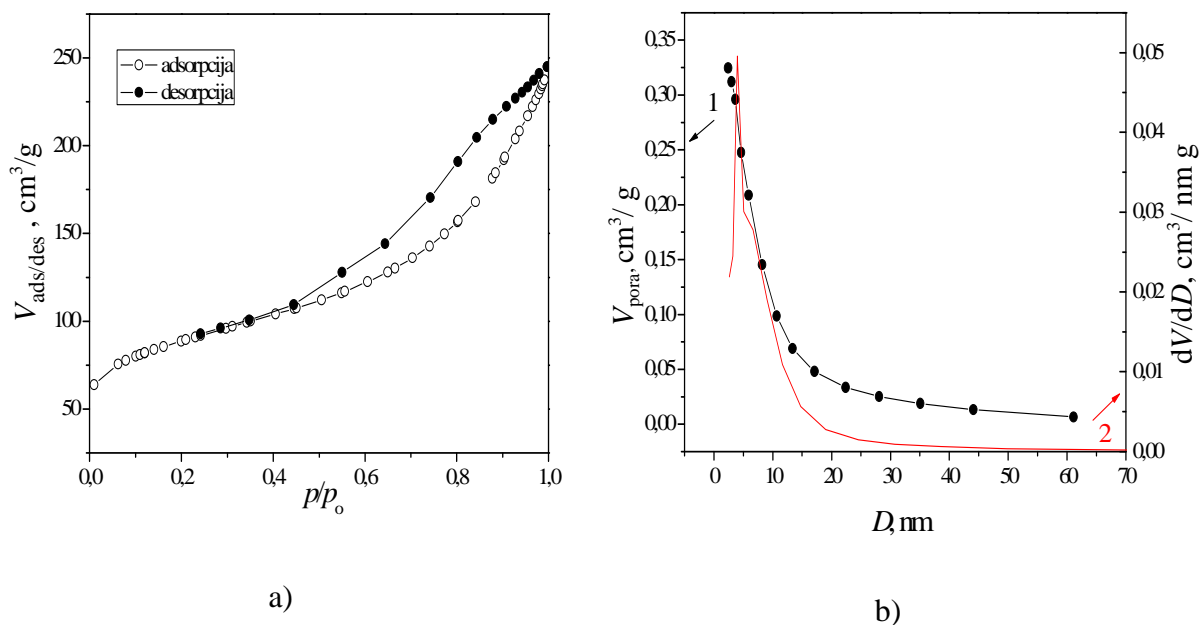
**Slika 21.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina i raspodela veličina pora pri adsorpciji azota na uzorku Fe-SEP žarenom na  $240^\circ \text{C}$ .



**Slika 22.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina (1) i raspodela veličina pora (2) pri adsorpciji azota na uzorku SEP-APS.



**Slika 23.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina (1) i raspodela veličina pora (2) pri adsorpciji azota na uzorku SEP-MPS.



**Slika 24.** a) Adsorpciona i desorpciona kriva; b) zapremina (1) i raspodela veličina pora (2) pri adsorpciji azota na uzorku SEP-EDTA.

**Tabela 3.** Teksturalne karakteristike modificiranih uzoraka sepiolita.

Uzorak	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{ukupno}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mikro-pora}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mezo-pora}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$D_{\text{max}}$ , nm	$D$ , nm
Fe-SEP 150 °C	285,6	0,227	0,111	0,159	3,68	3,69
Fe-SEP 240 °C	263,92	0,224	0,102	0,158	3,66	3,75
SEP-MPS	289,54	0,410	0,283	0,368	4,00	7,64
SEP-APS	18,64	0,102	0,035	0,102	8,70	17,08
SEP-EDTA	309,9	0,373	0,325	0,276	4,00	6,51

Modifikacije sepiolita nisu dovele do bitnih promena specifične površine u odnosu na prirodni sepiolit osim u slučaju modifikacije sa [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom, kod koga se može uočiti drastično smanjenje specifične površine na vrednost. Razlike se, međutim, mogu uočiti u zapremini mikro i mezo pora, kao i u raspodeli pora. Drastično smanjenje u zapremini mikro i mezo pora se uočava za uzorak SEP-APS, dok se u slučaju ostala tri modificirana uzorka uočava mali porast specifične površine, porast zapremine mezo i mikro pora. Takođe se primećuje promena vrednosti srednjeg prečnika pora  $D$  i  $D_{\text{max}}$ , prečnika pora pri kom raspodela pora dostiže maksimum. Ova razlika je najizraženija u slučaju uzorka SEP-APS. Veliki porast vrednosti  $D$  i  $D_{\text{max}}$ , kao i mala zapremina mikropora ukazuje na to da je tokom modifikacije došlo do zatvaranja pora sepiolita i da modificirani uzorak sadrži uglavnom mezopore.

Vrednost  $D_{\text{max}}$  je za uzorak Fe-SEP veoma bliska vrednosti srednjeg prečnika pora, što znači da su pore ravnomerno raspoređene oko  $D_{\text{max}}$ , odnosno veći deo zapremine zauzimaju pore prečnika 3,75 nm. Vrednost  $D_{\text{max}}$  je niža u odnosu na  $D_{\text{max}}$  za netretirani sepiolit od 4,38, odnosno pore uzorka Fe-SEP su manje u odnosu na pore prirodnog sepiolita Andrići.

Žarenje uzorka Fe-SEP na temperaturi od 240 °C dovelo je do neznatnog smanjenja specifične površine, kao i zapremine mikro i mezopora u odnosu na Fe-sepiolit koji je degaziran na temperaturi od 150 °C.

Vrednosti specifične površine, kao i zapremine pora drastično se razlikuju za amino-silanizirani uzorak u poređenju sa druga dva silanizirana uzorka. Ova razlika može se objasniti razlikom u dimenzijama molekula modifikatora, odnosno mogućnošću ulaska molekula u kanale sepiolita. Drastično smanjenje specifične površine, zapremine mikro i mezopora uzorka SEP-APS, verovatno je posledica ulaska molekula APS-a u kanale i blokiranja mikropora koje postaju nedostupne za molekule azota<sup>112</sup>. U slučaju modifikacije primenom MPS-a i MPEDTA-a može se pretpostaviti da se modifikacija dešava u najvećem stepenu na spoljnoj površini sepiolita, odnosno da ne dolazi ili dolazi samo do delimičnog popunjavanja kanala sepiolita, što ne dovodi do smanjenja mikroporoznosti, kao ni specifične površine.

Blitz i saradnici<sup>123</sup> su ispitujući sorpciju na uzorcima SiO<sub>2</sub> i silika gelova modifikovanim organo-silanima utvrdili da je došlo do smanjenja specifične površine, zapremine mikro i mezo pora. Smanjenje je bilo izraženije za uzorke modifikovane [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom (sa početnih 540 m<sup>2</sup>/g za siliku do 7 m<sup>2</sup>/g, odnosno sa 467 i 326 m<sup>2</sup>/g za silika gelove do 241 i 136 m<sup>2</sup>/g) u odnosu na modifikaciju sa 3-merkaptopropil-trimetoksi-silanom (do 180 m<sup>2</sup>/g za merkpto-modifikovani SiO<sub>2</sub>, odnosno do 359 i 233 m<sup>2</sup>/g za merkpto-modifikovane uzorke silika gelova). Smanjenje zapremine pora i specifične površine, po ovim autorima, je posledica blokiranja pora manjeg prečnika usled prisustva organo-modifikatora, pa je razlika veća za početni uzorak sa manjim srednjim prečnikom pora. Razlika je takođe veća u prisustvu modifikatora koji se umrežava, što je slučaj sa [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom<sup>123</sup>.

Znatne razlike u teksturalnim karakteristikama bentonita i bentonita modifikovanog 3-merkaptopropiltrimetoksisilanom uočili su i de Mello Ferreira Guimaraes i saradnici<sup>124</sup>. Autori su utvrdili smanjenje specifične površine sa početnih 82 do 11 m<sup>2</sup>/g, smanjenje zapremine pora i porast srednjeg prečnika pora do kog dolazi usled blokiranja mikropora i smanjenja udela mikropora u ukupnoj poroznosti.

## 7. ODREĐIVANJE POVRŠINSKIH SVOJSTAVA SEPIOLITA

### 7.1. TAČKA NULTOG NAELEKTRISANJA MODIFIKOVANIH SEPIOLITA

Tačka nultog naelektrisanja predstavlja pH vrednost rastvora pri kojoj je gustina površinskog naelektrisanja čvrste faze jednaka nuli ( $\sigma_0 = 0$ ,  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{tnn}}$ ). Ova karakteristika čvrste faze je funkcija broja pozitivno i negativno naelektrisanih površinskih grupa. Ukoliko je pH vrednost rastvora elektrolita jednaka  $\text{pH}_{\text{tnn}}$ , tada je broj naelektrisanih površinskih centara jednak nuli ili postoji određen broj naelektrisanih centara, ali je broj pozitivno naelektrisanih centara jednak broju negativno naelektrisanih centara.

Tačka nultog naelektrisanja modifikovanih uzoraka sepiolita određena je u  $\text{KNO}_3$  različitih koncentracija na osnovu položaja platoa na dijagramu zavisnosti  $\text{pH}_f$  od  $\text{pH}_i$  (slike 25-28) odnosno položaja prevojne tačke na ovoj zavisnosti, kada je gustina površinskog naelektrisanja jednaka nuli.

Na slikama se uočava poklapanje položaja platoa, odnosno prevojne tačke za rastvore  $\text{KNO}_3$  različitih koncentracija i ovo poklapanje potvrđuje da je  $\text{KNO}_3$  indiferentan elektrolit, odnosno da ne postoji specifična sorpcija jona  $\text{K}^+$  i  $\text{NO}_3^-$  na površini modifikovanih sepiolita. Vrednosti tačne nultog naelektrisanja iznose:  $8,5 \pm 0,1$  za Fe-SEP,  $7,0 \pm 0,1$  za SEP-EDTA,  $7,7 \pm 0,1$  za SEP-MPS i  $10,0 \pm 0,1$  za SEP-APS. U slučaju uzorka SEP-EDTA, došlo je sniženja vrednosti  $\text{pH}_{\text{tnn}}$  u poređenju sa  $\text{pH}_{\text{tnn}}$  prirodnog sepiolita koja je utvrđena pod istim eksperimentalnim uslovima i iznosi  $7,4 \pm 0,1$ , dok je u slučaju ostala tri uzorka došlo do porasta, što ukazuje na porast baznosti funkcionalizovanih sepiolita, odnosno na prisustvo grupa  $-\text{NH}-$  i  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Fe}-\text{OH}$  ili  $-\text{S}-\text{H}$  na površini sepiolita. Porast baznosti površine usled prisustva  $-\text{NH}_2$  grupa, uzorka sepiolita koji je modifikovan 3-aminopropiltrioksisilanom, utvrdili su Alkan i saradnici na osnovu promene vrednosti izoelektrične tačke od 7,8 za prirodni do 9,7 za modifikovani uzorak<sup>89,90,116,118</sup>. Vrednosti  $\text{pH}_{\text{tnn}}$  amino-silaniziranog sepiolita je znatno

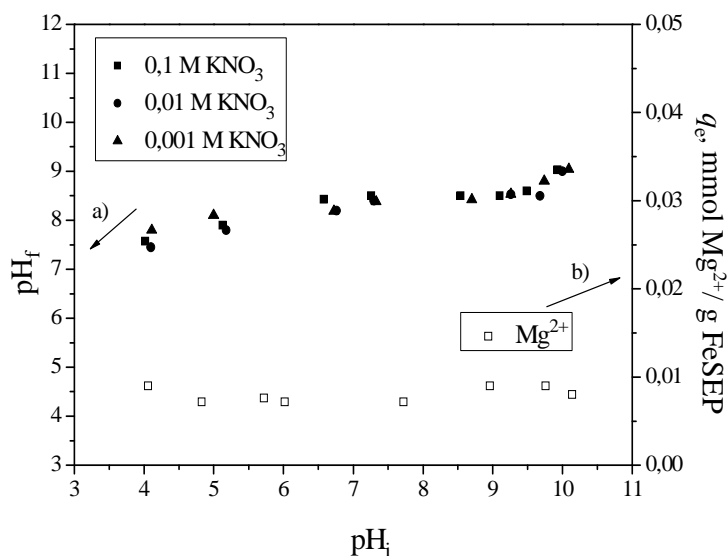
viša u odnosu na  $\text{pH}_{\text{mn}}$  merkapto-silaniziranog sepiolita, zbog veće baznosti amino grupa u odnosu na merkapto grupe.

Platoi na  $\text{pH}_f\text{-pH}_i$  graficima odgovaraju pH opsegu gde površina funkcionalizovanih sepiolita pokazuje svojstva pufera. Finalna pH vrednost je u tom opsegu konstantna i jednaka pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{mn}}$ ). Ovaj opseg obuhvata pH vrednosti od  $\sim 5$  do  $\sim 10$  za sve uzorke osim uzorka SEP-MPS, kod kog nije uočen jasan plato, već samo postojanje prevojne tačke na osnovu koje je određena vrednost  $\text{pH}_{\text{mn}}$ . U svim eksperimentima se uočava nagli porast finalne pH vrednosti, pri početnim pH vrednostima iznad  $\sim 10,5$ . Pri početnim pH vrednostima nižim od 4, uočava se da se finalne pH vrednosti nalaze ispod  $\text{pH}_{\text{mn}}$ , odnosno pri tim uslovima površina sepiolita postaje pozitivna usled protonizacije površinskih funkcionalnih grupa.

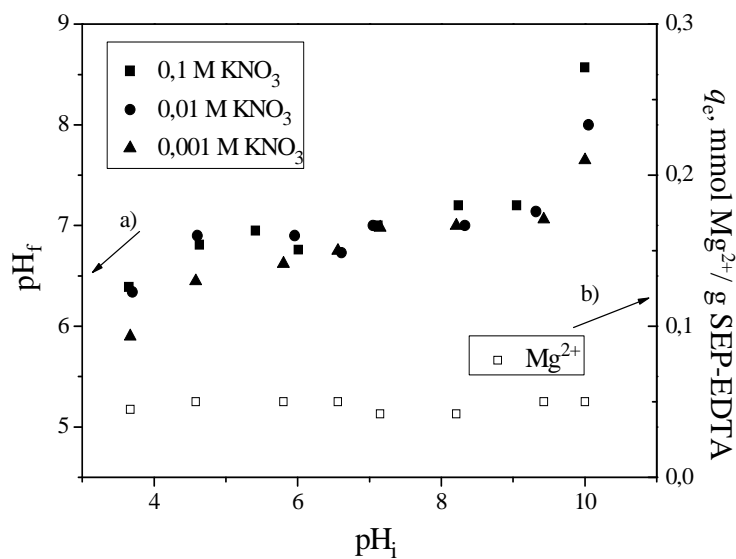
Prilikom uravnotežavanja sepiolita i rastvora elektrolita, u oblasti ispod tačke nultog naelektrisanja dolazi do asocijacije  $\text{H}^+$  jona sa površinskim funkcionalnim grupama, što dovodi do smanjenja koncentracije  $\text{H}^+$  jona u rastvoru i porasta finalne pH vrednosti rastvora. U oblasti iznad tačke nultog naelektrisanja, dolazi do jonizacije površinskih  $\text{OH}^-$  grupa ili do adsorpcije  $\text{OH}^-$  grupa na površini praha, što dovodi do porasta koncentracije  $\text{H}^+$  jona u rastvoru. Da bi se utvrdilo da li na koncentraciju  $\text{H}^+$  jona u rastvoru utiču samo navedeni procesi ili se  $\text{H}^+$  joni troše i na rastvaranje sepiolita, pri određivanju  $\text{pH}_{\text{mn}}$  u rastvorima koji su dobijeni posle uravnotežavanja sa uzorcima sepiolita, određene su koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  jona. Zavisnost koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  jona od početne pH vrednosti rastvora  $\text{KNO}_3$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  data je na slikama 25-28.

U opsegu pH vrednosti od 4 do 10 koncentracija  $\text{Mg}^{2+}$  jona je približno konstantna za sve funkcionalizovane uzorke (0,008 mmol/g Fe-SEP, 0,11 mmol/g SEP-MPS, 0,035 mmol/g SEP-APS i 0,05 mmol/g SEP-EDTA). Pri pH vrednostima nižim od 3,5 povećava se rastvorljivost sepiolita, pa je sorpcija  $\text{M}^{2+}$  jona na prirodnom i modifikovanim sepiolitima ispitana pri  $\text{pH} > 3,5$ , odnosno na  $\text{pH} 5,6 \pm 0,1$ , da bi se izbeglo rastvaranje sepiolita.

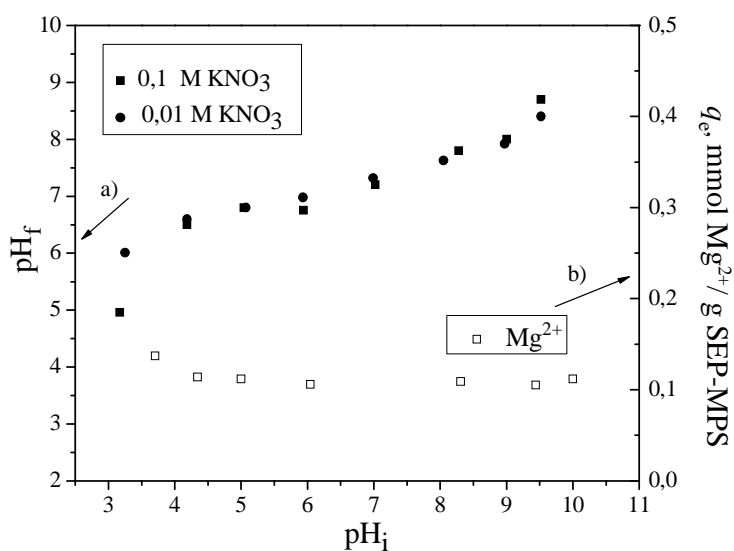




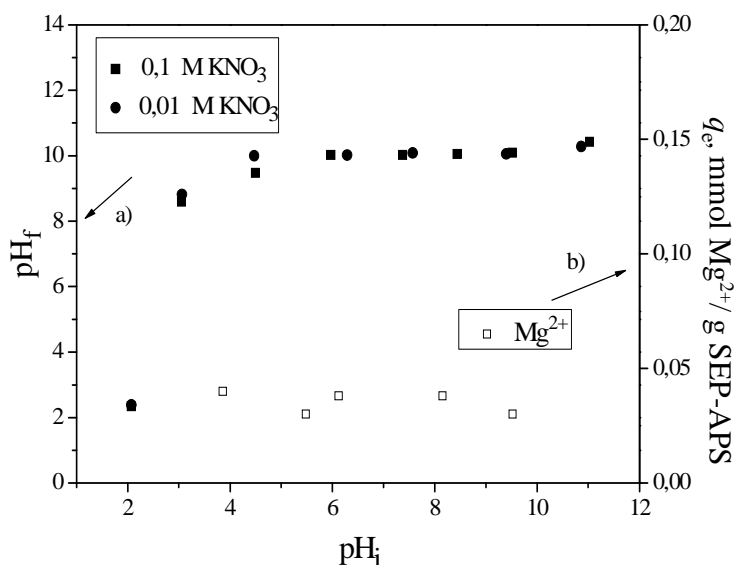
**Slika 25.** a) Određivanje  $pH_{mn}$  uzorka Fe-SEP u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka Fe-SEP i rastvora  $KNO_3$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .



**Slika 26.** a) Određivanje  $pH_{mn}$  uzorka SEP-EDTA u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka SEP-EDTA i rastvora  $KNO_3$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ .



**Slika 27.** a) Određivanje  $pH_{tm}$  uzorka SEP-MPS u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka SEP-MPS i rastvora  $KNO_3$  koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>.



**Slika 28.** a) Određivanje  $pH_{tm}$  uzorka SEP-APS u rastvoru  $KNO_3$  različitih koncentracija; b) zavisnost količine  $Mg^{2+}$  jona otpuštene u rastvor prilikom uravnotežavanja uzorka SEP-APS i rastvora  $KNO_3$  koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>.

Istovremeno sa određivanjem  $pH_{tm}$  uzorka Fe-SEP, određen je sadržaj  $Fe^{3+}$  i  $Na^+$  jona posle uravnotežavanja praha Fe-SEP i rastvora 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, u cilju utvrđivanja stepena rastvaranja uzorka, kao i uticaja ovih jona na proces sorpcije.

Prisustvo jona  $\text{Fe}^{3+}$  nije utvrđeno u rastvorima, dok je količina  $\text{Na}^+$  jona značajna (0,38 mmol/g Fe-SEP), ali se količina ne menja sa promenom pH vrednosti od 4 do 10, na osnovu čega se može zaključiti da su  $\text{Na}^+$  joni prisutni kao rezultat nastajanja NaCl tokom modifikacije (u reakciji  $\text{FeCl}_3$  i NaOH) a usled nepotpunog ispiranja uzorka Fe-SEP.

## 7.2. KONSTANTE JONIZACIJE POVRŠINSKIH GRUPA

Na osnovu pristupa Davis-a i saradnika<sup>61-63</sup>, reakcije asocijacije/disocijacije površinskih grupa čestice praha u vodenoj sredini mogu se prikazati na sledeći način:



Jednačina (45) prikazuje asocijaciju protona sa jednim površinskim mestom i odgovara pH vrednosti manjoj od tačke nultog naelektrisanja, dok jednačina (46) prikazuje disocijaciju površinske grupe (ili adsorpciju  $\text{OH}^-$  jona) u oblasti pH vrednosti iznad tačke nultog naelektrisanja. U jednačinama,  $\text{SOH}_2^+$ ,  $\text{SOH}$  i  $\text{SO}^-$  označavaju pozitivno, neutralno i negativno mesto na površini S, respektivno. Konstante jonizacije površine  $K_{a_1}^{\text{int}}$  i  $K_{a_2}^{\text{int}}$  su karakteristike date površine i nezavisne su od karakteristika rastvora, na šta ukazuje superskript "int" (eng. intrinsic – svojstven).

Koncentracija  $\text{H}^+$  jona na površini,  $[\text{H}_s^+]$  može se izraziti pomoću Boltzman-ove raspodele:

$$[\text{H}_s^+] = [\text{H}^+] \exp(-e\psi_0 / kT) \quad (47)$$

gde je:  $[\text{H}^+]$  – koncentracija  $\text{H}^+$  jona u rastvoru,  $e$  – naelektrisanje elektrona,  $\psi_0$  – potencijal površine,  $k$  – Boltzman-ova konstanta i  $T$  – temperatura.

Uzimajući u obzir jednačine (45) i (47), izraz za konstantu  $K_{a_1}^{\text{int}}$  je:

$$K_{a_1}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOH}] [\text{H}^+] \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right)}{[\text{SOH}_2^+]} \quad (48)$$

Uvođenjem da je  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  i  $\text{p}K_{a_1}^{\text{int}} = -\log K_{a_1}^{\text{int}}$ , jednačina (48) se transformiše u

$$\text{p}K_{a_1}^{\text{int}} = -\log \frac{[\text{SOH}]}{[\text{SOH}_2^+]} + \text{pH} + \frac{e\psi_o}{2,3kT} \quad (49)$$

Stepen jonizacije površine se definiše kao odnos površinskog naelektrisanja i maksimalno mogućeg naelektrisanja površine čestice. Za  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tnn}}$ , površina je pozitivno naelektrisana, pa se definiše stepen jonizacije  $\alpha_+$ , dok se za  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tnn}}$  definiše  $\alpha_-$ , jer je površina naelektrisana negativno. S obzirom da je  $\alpha_+$  proporcionalno ukupnom broju pozitivno naelektrisanih mesta, odnosno koncentraciji  $\text{SOH}_2^+$ , onda je koncentracija  $\text{SOH}$  proporcionalna sa  $1 - \alpha_+$ , pa se jednačina (49) može napisati u sledećem obliku:

$$\text{p}K_{a_1}^{\text{int}} = \log \frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+} + \text{pH} + \frac{e\psi_o}{2,3kT} = \text{p}Q_{a_1} + \frac{e\psi_o}{2,3kT}. \quad (50)$$

Analognim postupkom se dobija izraz za konstantu jonizacije površinskih funkcionalnih grupa,  $K_{a_2}^{\text{int}}$ , u oblasti  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tnn}}$ :

$$\text{p}K_{a_2}^{\text{int}} = -\log \frac{[\text{SO}^-]}{[\text{SOH}]} + \text{pH} + \frac{e\psi_o}{2,3kT} \quad (51)$$

Uzimajući da je  $\alpha_-$  proporcionalno koncentraciji negativno naelektrisanih mesta, odnosno koncentraciji  $\text{SO}^-$ , a da je  $[\text{SOH}]$  proporcionalna sa  $1 - \alpha_-$ , dobija se krajnji izraz za  $\text{p}K_{a_2}^{\text{int}}$ :

$$\text{p}K_{a_2}^{\text{int}} = -\log \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} + \text{pH} + \frac{e\psi_o}{2,3kT} = \text{p}Q_{a_2} + \frac{e\psi_o}{2,3kT} \quad (52)$$

Vrednosti  $\text{p}K_{a_1}^{\text{int}}$  i  $\text{p}K_{a_2}^{\text{int}}$  mogu se odrediti iz zavisnosti  $\text{p}Q_{a_1}$  i  $\text{p}Q_{a_2}$  od stepena jonizacije površine ( $\alpha_+$  ili  $\alpha_-$ ), primenom metode dvostruke grafičke ekstrapolacije, kao što su predložili James i saradnici<sup>125,126</sup>. Međutim, poznavanjem vrednosti tačke nultog naelektrisanja i jedne konstante jonizacije, vrednost druge konstante jonizacije se može jednostavno odrediti na osnovu sledećeg razmatranja. Pri tački nultog naelektrisanja, broj negativno naelektrisanih mesta je jednak broju pozitivno naelektrisanih mesta, odnosno  $[\text{SOH}_2^+] = [\text{SO}^-]$ , tako da se, na osnovu jednačina (45) i (46), dobija:

$$\frac{[\text{SOH}][\text{H}_{\text{tnn}}^+]}{K_{a_1}^{\text{int}}} = \frac{K_{a_2}^{\text{int}}[\text{SOH}]}{[\text{H}_{\text{tnn}}^+]} \quad (53)$$

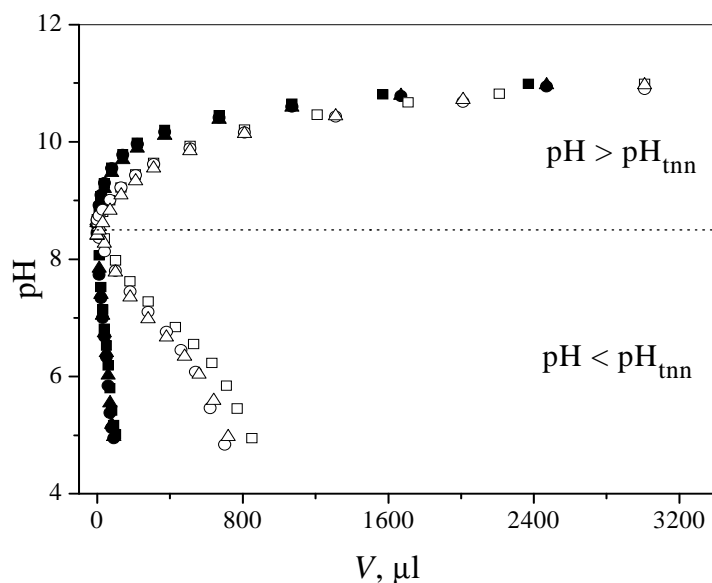
odakle je:

$$[\text{H}_{\text{tnn}}^+]^2 = K_{a_1}^{\text{int}} \cdot K_{a_2}^{\text{int}} \quad (54)$$

odnosno:

$$\text{pH}_{\text{tnn}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a_1}^{\text{int}} + \text{p}K_{a_2}^{\text{int}}) \quad (55)$$

Rezultati potenciometrijskih titracija za blanko probe i suspenzije uzorka Fe-SEP u rastvorima  $\text{KNO}_3$  koncentracija 0,1; 0,01 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup> prikazani su na slici 29. Razlike u zapremini titracionog sredstva pri titraciji suspenzije i blanko probe za istu pH vrednost ( $\Delta V$ ) u oblasti  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tnn}}$  rastu sa porastom koncentracije rastvora  $\text{KNO}_3$ , dok su razlike  $\Delta V$  u oblasti  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tnn}}$  konstantne za različite koncentracije  $\text{KNO}_3$ .



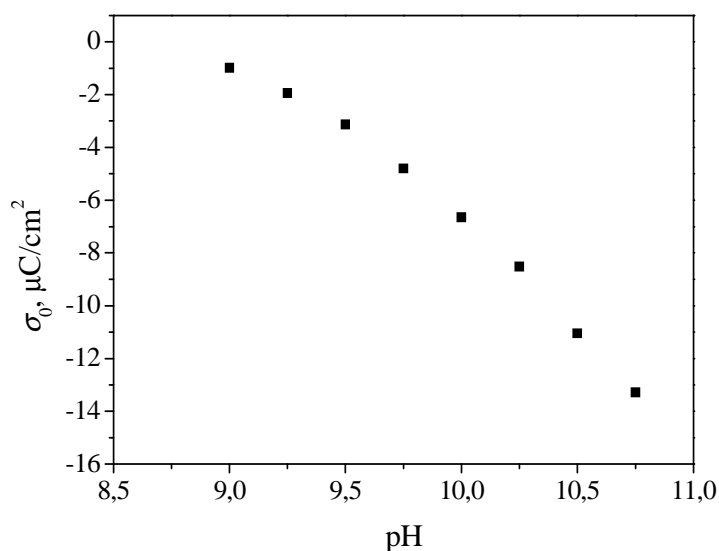
**Slika 29.** Potenciometrijske krive za Fe-SEP u rastvorima  $\text{KNO}_3$

(■) 0,1 M  $\text{KNO}_3$ , (●) 0,01 M  $\text{KNO}_3$ , (▲) 0,001 M  $\text{KNO}_3$ , (□) 0,1 M  $\text{KNO}_3$  + Fe-SEP,  
(○) 0,01 M  $\text{KNO}_3$  + Fe-SEP, (Δ) 0,001 M  $\text{KNO}_3$  + Fe-SEP.

Na osnovu vrednosti  $\Delta V$ , određene su gustine površinskog naelektrisanja  $\sigma_o$   $\left[ \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right]$  za tri koncentracije rastvora  $\text{KNO}_3$  (0,1; 0,01 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup>) korišćenjem jednačine (56):

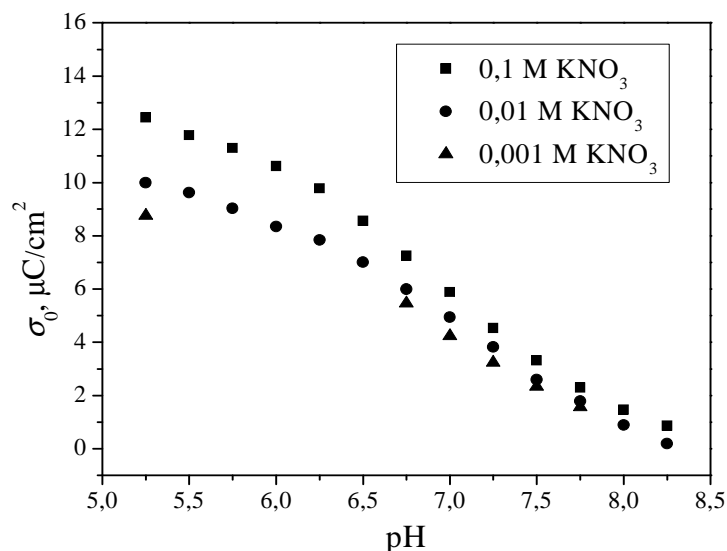
$$\sigma_o = \frac{100 \cdot \Delta V \cdot c \cdot F}{S \cdot m} \quad (56)$$

gde je:  $\Delta V$  – razlika zapremine titracionog sredstva pri titraciji suspenzije i blanko probe za istu pH vrednost (cm<sup>3</sup>),  $c$  – koncentracija rastvora titracionog sredstva (mol/dm<sup>3</sup>),  $F$  – Faradejeva konstanta 96500 (C/mol),  $S$  – specifična površina sepiolita (m<sup>2</sup>/g) i  $m$  – masa sepiolita u suspenziji (g).



**Slika 30.** Zavisnost gustine površinskog naelektrisanja od pH vrednosti za uzorak Fe-SEP ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tnn}}$ ).

Zavisnosti gustine površinskog naelektrisanja od pH vrednosti uzorak FeSEP u oblasti  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tnn}}$ , kao i u oblasti  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tnn}}$  prikazane su na slikama 30. i 31. U oblasti  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tnn}}$  vrednost gustine površinskog naelektrisanja raste sa povećanjem jonske jačine i kiselosti, dok se u opsegu  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tnn}}$  gustina površinskog naelektrisanja ne menja sa promenom koncentracije rastvora  $\text{KNO}_3$ , odnosno  $\sigma_o$  ne zavisi od koncentracije već samo od pH vrednosti rastvora.

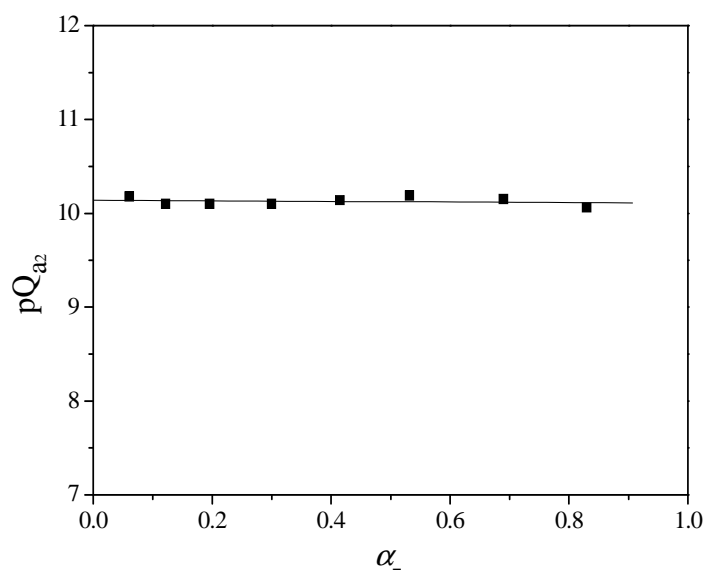


**Slika 31.** Zavisnost gustine površinskog naelektrisanja od  $pH$  vrednosti za uzorak Fe-SEP ( $pH < pH_{tm}$ ) za različite koncentracije rastvora  $KNO_3$ .

Stepen jonizacije površine  $\alpha$ , odnosno  $\alpha_+$  određen je kao odnos izračunate vrednosti gustine površinskog naelektrisanja i pretpostavljene maksimalne gustine površinskog naelektrisanja  $\sigma_0^{\max}$ . Pretpostavljena maksimalna gustina površinskih funkcionalnih grupa za uzorak Fe-SEP, i u baznoj i u kiseljoj sredini, iznosi 1 grupa/nm<sup>2</sup>, odnosno u jedinicama naelektrisanja 16 μC/cm<sup>2</sup>.

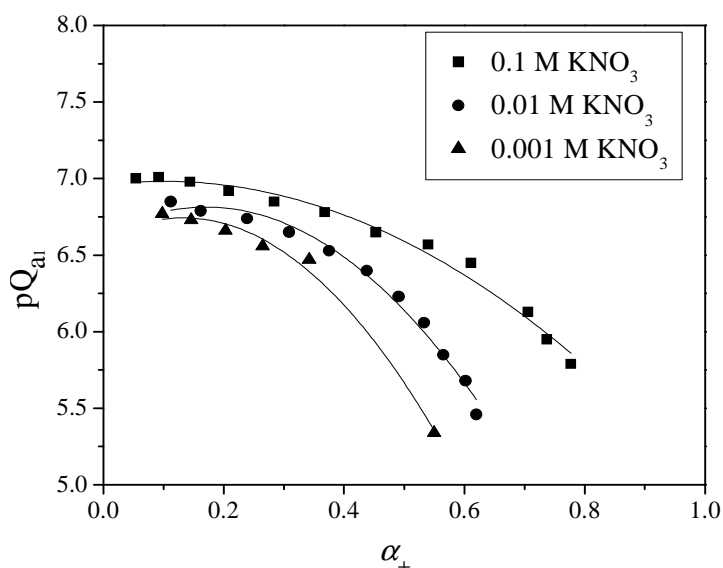
Pomoću izračunatih vrednosti  $\alpha$ , odnosno  $\alpha_+$ , izračunate su ostale vrednosti potrebne za određivanje vrednosti konstanti jonizacije površinskih grupa.

Konstanta jonizacije površinskih grupa Fe-SEP u baznoj sredini,  $pK_{a_2}^{\text{int}}$ , određena je na osnovu zavisnosti  $pQ_{a_2}$  od  $\alpha$  (koja je data na slici 32), primenom postupka jednostruke grafičke ekstrapolacije. Vrednost  $pQ_{a_2}$  za uslov  $\alpha = 0$ , odnosno  $\sigma_0 = 0$ , predstavlja vrednost konstante jonizacije površinskih grupa uzorka Fe-SEP i iznosi  $pK_{a_2}^{\text{int}} = 10,2 \pm 0,1$ .



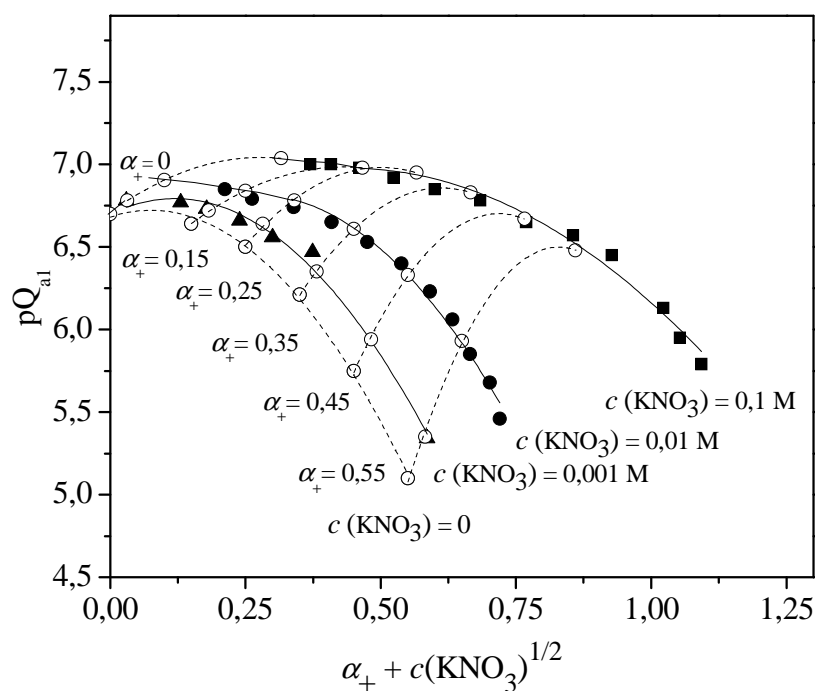
**Slika 32.** Zavisnost  $pQ_{a_2}$  od  $\alpha_-$  i postupak jednostruke grafičke ekstrapolacije.

Konstanta jonizacije površinskih grupa FeSEP u oblasti  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tnn}}$ ,  $\text{p}K_{a_1}^{\text{int}}$ , određena je metodom dvostruke grafičke ekstrapolacije. Na slici 33. prikazana je zavisnost  $pQ_{a_1}$  od  $\alpha_+$ , a na slici 34 zavisnost  $pQ_{a_1}$  od  $\alpha_+ + c_{\text{KNO}_3}^{1/2}$  i postupak dvostruke grafičke ekstrapolacije.



**Slika 33.** Zavisnost  $pQ_{a_1}$  od  $\alpha_+$  za uzorak Fe-SEP.





**Slika 34.** Zavisnost  $pQ_{a_1}$  od  $\alpha_+ + c_{\text{KNO}_3}^{1/2}$  i postupak dvostruke grafičke ekstrapolacije.

Postoje dve moguće metode za izvođenje ekstrapolacije. Prva metoda se sastoji u pronalaženju preseka pravih za različite koncentracije  $\text{KNO}_3$ , na eksperimentalno određenoj zavisnosti  $pQ_{a_1}$  od  $\alpha_+ + c_{\text{KNO}_3}^{1/2}$  sa vertikalnim pravama, čiji je analitički oblik  $c_{\text{KNO}_3}^{1/2}$  ( $\sigma_0 = 0$  i  $\alpha_+ = 0$ ). Dobijaju se tri tačke kroz koje se povlači glatka kriva do preseka sa apscisom. U preseku ove krive i apscise dobija se vrednost  $pQ_{a_1}$  za  $\alpha_+ = 0$  i  $c(\text{KNO}_3) = 0$ . Ova vrednost predstavlja  $pK_{a_1}^{\text{int}}$ .

U drugoj metodi ekstrapolacije koristi se zavisnost  $pQ_{a_1}$  od  $\alpha_+$ . Sa slike 33. očitane su vrednosti  $pQ_{a_1}$  za proizvoljno izabrane vrednosti  $\alpha_+$  (0,15; 0,25; 0,35; 0,45 i 0,55) za sve vrednosti koncentracija  $\text{KNO}_3$ . Iz zavisnosti  $pQ_{a_1}$  od  $\alpha_+ + c_{\text{KNO}_3}^{1/2}$  za sve koncentracije se određuju tačke, za očitane vrednosti  $pQ_{a_1}$  za istu vrednost  $\alpha_+$ . Kroz te tačke se povlači glatka kriva, do preseka sa vertikalnom pravom analitičkog oblika  $\alpha_+ +$

$c_{\text{KNO}_3}^{1/2}$  odnosno  $\alpha_+$  (pretpostavlja se da je  $c(\text{KNO}_3) = 0$ ). Za svaku izabranu vrednost  $\alpha_+$  dobija se po jedna tačka, kroz koju se povlači prava do preseka sa apscisom ( $\alpha_+ = 0$ ). Vrednost preseka odgovara vrednosti  $\text{pK}_{a_1}^{\text{int}}$ .

Primenom oba postupka grafičke ekstrapolacije utvrđena je ista vrednost  $\text{pK}_{a_1}^{\text{int}}$  od  $6,7 \pm 0,1$ .

Na osnovu vrednosti  $\text{pK}_{a_1}^{\text{int}}$  i  $\text{pK}_{a_2}^{\text{int}}$ , primenom jednačine (53), izračunata je vrednost tačke nultog naelektrisanja, koja iznosi  $\text{pH}_{\text{inn}} = 8,4 \pm 0,1$ . Ovako dobijena vrednost tačke nultog naelektrisanja se poklapa sa vrednošću koja se dobija primenom metodom uravnotežavanja posebnih proba.

Razlika  $\Delta\text{pK}^{\text{int}} = \text{pK}_{a_2}^{\text{int}} - \text{pK}_{a_1}^{\text{int}}$  pokazuje relativnu kiselost površinskih funkcionalnih grupa. Za uzorak Fe-SEP  $\Delta\text{pK}^{\text{int}}$  iznosi  $3,5 \pm 0,1$ , što je znatno niže od vrednosti  $\Delta\text{pK}^{\text{int}}$  za  $\text{SiO}_2$  ( $8 \pm 0,1$ ) i za  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $6 \pm 0,1$ )<sup>61-63</sup>, što ukazuje na mnogo manju kiselost površinskih funkcionalnih grupa Fe-SEP u odnosu na kiselost površinskih grupa  $\text{SiO}_2$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , odnosno na veću baznost uzorka Fe-SEP. Vrednost  $\Delta\text{pK}^{\text{int}}$  za prirodni sepiolit iznosi približno 2,6 za sepiolit<sup>115</sup>, što ukazuje na to da je relativna kiselost površinskih funkcionalnih grupa Fe-SEP malo povećana u odnosu na sepiolit. Vrednost relativne kiselosti je slična vrednostima od 3,9 i 3,6 koje su utvrđene za amorfni  $\text{FeOOH}$ <sup>127</sup> u rastvorima  $\text{KNO}_3$  i  $\text{NaCl}$ , što navodi na zaključak da je gvožđe-(oksi)hidroksid nastao tokom postupka modifikacije sepiolita dominantan na površini sepiolita.

## 8. INVERZNA GASNA HROMATOGRAFIJA

### 8.1. INVERZNA GASNA HROMATOGRAFIJA U USLOVIMA NULTE PREKRIVENOSTI

#### 8.1.1. RASPODELA ADSORBATA IZMEĐU POVRŠINE SEPIOLITA I GASOVITE FAZE

U uslovima beskonačnog razblaženja adsorbata, tj. nulte prekrivenosti, dobijeni su hromatografi sa simetričnim pikovima, nezavisnim od injektovane količine adsorbata, čime je potvrđeno da su ispitivanja vršena u linearnom delu adsorpcione izoterme, tj. da se međusobne interakcije između samih molekula adsorbata mogu zanemariti.

Na osnovu izmerenih retencionih vremena za veći broj injektiranja para adsorbata u uslovima beskonačnog razblaženja adsorbata određene su vrednosti retencionih zapremina  $V_N$  ( $\text{cm}^3$ ), koje se računaju iz sledeće jednačine<sup>128,129</sup>:

$$V_N = jF_f \frac{(p_o - p_w)}{p_o} \frac{T}{T_f} (t_R - t_o) \quad (57)$$

gde je:  $j$  - James-Martin-ov korekcionni faktor,  $F_f$  – protok gasa nosača kroz kolonu ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $T_f$  – sobna temperatura (K),  $T$  – temperatura kolone (K),  $p_o$  – pritisak na izlazu iz kolone (Pa),  $p_w$  - napon vodene pare na  $T_f$  (Pa),  $t_o$  – retenciono vreme supstance koja se ne zadržava u koloni (metan) i  $t_R$  – retenciono vreme adsorbata.

Koeficijent raspodele za organske supstance između stacionarne i mobilne faze,  $K_S$  ( $\text{cm}^3/\text{m}^2$ ), izračunava se primenom jednačine:

$$K_S = \frac{V_N}{m \cdot S_a} \quad (58)$$

gde je:  $m$  – masa Fe-SEP u koloni (g),  $S_a$  – specifična površina sorbenta dobijena B.E.T. metodom adsorpcije azota ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Vrednosti  $K_S$  su prikazani u tabeli 4. Iz tabelarnih vrednosti uočava se da vrednosti  $K_S$  linearno rastu sa porastom broja C atoma u alkanima, kao i sa povećanjem

molarne mase i temperature ključanja. Izuzetak predstavlja *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, čija temperatura ključanja je viša u odnosu na odgovarajući *n*-alkan, odnosno *n*-heksan, dok je vrednost  $K_s$  za *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> niža u poređenju sa *n*-heksanom. Uzrok ove pojave je geometrija molekula. U slučaju *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> šest atoma može pristupiti površini, dok broj atoma u slučaju *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> iznosi tri ili četiri, zavisno u kom se izomernom obliku (kade ili stolice) *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> nalazi. Mogućnost adsorpcije *c*-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> na čvrstoj površini je manja u poređenju sa *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Benzen pokazuje snažnu interakciju sa uzorkom Fe-SEP, (retencija benzena je znatno veća od retencije *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), usled interakcije  $\pi$ -elektrona iz aromatičnog jezgra i hidroksilnih grupa na površini, koja je slična formiranju vodonične veze.

**Tabela 4.** Koeficijenti raspodele,  $K_s$  (cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>), korišćenih adsorbata.

Adsorbat	$K_s$ (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )			
	513 K	503 K	493 K	483 K
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,077	0,088	0,099	0,113
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,212	0,248	0,284	0,337
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,567	0,674	0,805	0,978
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1,391	1,709	2,037	2,564
CHCl <sub>3</sub>	0,023	0,030	0,042	0,058
EtAc	0,057	0,065	0,075	0,085
DEE	0,036	0,039	0,042	0,046
THF	0,298	0,354	0,412	0,481
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,062	0,069	0,078	0,089
Benzene	0,305	0,354	0,419	0,496

### 8.1.2. ENTALPIJA I ENTROPIJA ADSORPCIJE

Koristeći vrednosti za  $V_N$  dobijene iz jednačine (57) za različite temperature standardna promena slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_a^o$ , izračunata je na osnovu jednačine:

$$\Delta G_a^o = -RT \ln \left( \frac{V_N \cdot p_{s,g}}{m \cdot S_a \cdot \Pi_s} \right) \quad (59)$$

gde je:  $p_{s,g}$  – pritisak pare adsorbata pod standardnim uslovima (101 kN/m<sup>2</sup> (101 kPa)),  $\Pi_s$  – dvodimenzionalni (površinski) pritisak adsorbovanog gasa na standardnim uslovima (0,338 mN/m)<sup>130</sup>.

Standardna promena entalpije adsorpcije,  $\Delta H_a^o$ , odgovara nagibu zavisnosti  $\Delta G_a^o/T$  od  $1/T$  (Van't Hoff-ov dijagram), dok se standardna promena entropije adsorpcije,  $\Delta S_{a \text{ exp}}^o$ , dobija iz relacije:

$$\Delta S_{a \text{ exp}}^o = \frac{\Delta H_a^o - \Delta G_a^o}{T} \quad (60)$$

Promena teorijske entropije adsorpcije izračunava se prema de Boer-u<sup>128</sup>, kao razlika u entropiji adsorbata kao idealnog gasa u trodimenzionalnom kretanju,  ${}_3S_t$ , i entropije adsorbata kao idealnog dvodimenzionalnog gasa adsorbovanog na površini,  ${}_2S_t$ , primenom jednačina:

$$-\Delta S_a^o \text{ teor} = {}_3S_t - {}_2S_t \quad (61)$$

$${}_3S_t = R \ln (M^{3/2} T^{5/2}) - 9,62 \quad (62)$$

$${}_2S_t = R \ln (M T A_s) + 275,32 \quad (63)$$

Vrednost  $A_s$  predstavlja površinu koja je dostupna molekulima adsorbata u stacionarnom stanju (za idealni gas  $A_s$  iznosi  $4,085 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ) a  $M$  je molarna masa adsorbata.

Termodinamički parametri adsorpcije korišćenih adsorbata na uzorku Fe-SEP prikazani su u tabeli 5. Razlike između eksperimentalnih i teorijskih vrednosti  $\Delta S_a^0$  posledica su polarnih i specifičnih interakcija koje se uspostavljaju između molekula adsorbata i površinskih funkcionalnih grupa sepiolita, što dovodi do dodatnog smanjenja rotacione i vibracione slobode kretanja.

**Tabela 5.** Standardna promena entalpije ( $-\Delta H_a^0$ ) i entropije ( $-\Delta S_{a\text{ exp}}^0$  i  $-\Delta S_{a\text{ teor}}^0$ ) adsorpcije na Fe-SEP u temperaturnom opsegu 483-513 K.

Adsorbat	$-\Delta H_a^0$ (kJ/mol)	$-\Delta S_{a\text{ exp}}^0$ (J/mol K)	$-\Delta S_{a\text{ teor}}^0$ (J/mol K)
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	26,60	25,7 ± 0,1	53,3 ± 0,2
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	31,34	26,5 ± 0,1	54,0 ± 0,1
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	37,43	30,2 ± 0,1	54,6 ± 0,1
n-C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	41,42	30,5 ± 0,1	55,2 ± 0,2
CHCl <sub>3</sub>	63,68	108,0 ± 0,1	55,3 ± 0,2
EtAc	27,71	30,4 ± 0,1	54,1 ± 0,1
DEE	16,95	13,2 ± 0,1	53,4 ± 0,1
THF	32,74	26,3 ± 0,1	53,3 ± 0,2
c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	25,24	25,0 ± 0,1	53,9 ± 0,2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	33,51	27,8 ± 0,1	53,6 ± 0,1

Vrednosti  $-\Delta H_a^0$  i  $-\Delta S_{a\text{ exp}}^0$  rastu sa porastom broja ugljenikovih atoma adsorbata. Negativnije vrednosti energije ukazuju na jaču interakciju između adsorbata i površine čvrste faze.

Vrednosti standardne entalpije adsorpcije za n –alkane na uzorku Fe-SEP, dobijene u temperaturnom opsegu 210-240 °C su niže u poređenju sa vrednostima dobijenim u istom temperaturnom opsegu na prirodnom sepiolitu<sup>131</sup>, što ukazuje na slabiju interakciju površine modifikovanog sepiolita sa n-alkanima u odnosu na interakciju prirodnog sepiolita Andrići.

### 8.1.3. DISPERZIVNA SLOBODNA POVRŠINSKA ENERGIJA

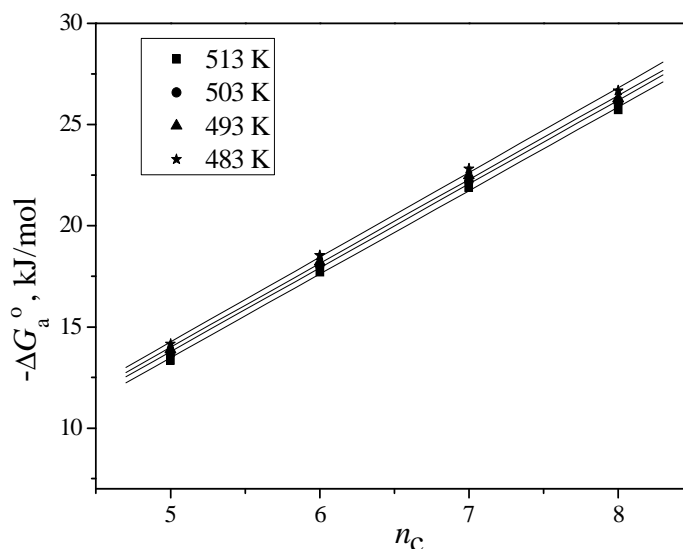
Slobodna površinska energija,  $\Delta G_a^0$ , se može posmatrati kao zbir dve komponente: disperzivne,  $\gamma_s^d$ , koja potiče od London-ovih i van der Waals-ovih sila, i specifične komponente,  $\gamma_s^{sp}$ , koja potiče od Lewis-ovih kiselo-baznih interakcija i vodoničnih veza<sup>132</sup>. Disperzivna komponenta slobodne površinske energije predstavlja celokupnu vrednost  $\Delta G_a^0$  kada površina interaguje sa nepolarnim supstancama (n-alkanima) i može se odrediti na osnovu relacija:

$$\gamma_s^d = \frac{\Delta G_{aCH_2}^0{}^2}{4\gamma_{CH_2} \cdot N^2 \cdot a_{CH_2}^2} \quad (64)$$

$$\Delta G_{aCH_2}^0 = -RT \ln\left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}}\right) \quad (65)$$

gde je:  $\Delta G_{aCH_2}^0$  - promena slobodne energije adsorpcije za metilensku grupu, odnosno nagib prave  $\Delta G_a^0 - n_c$ ,  $V_{N,n}$  - retenciona zapremina n alkana,  $V_{N,n+1}$  - retenciona zapremina n+1 alkana,  $\gamma_{CH_2}$  - površinska energija metilenske grupe,  $a_{CH_2}$  - površina adsorbovane metilenske grupe (0,06 nm<sup>2</sup>) i N - Avogadrov broj.

U slučaju n-alkana ukupna  $\Delta G_a^0$  sastoji se samo iz disperzivnih interakcija. Nagib prave  $-\Delta G_a^0 - n_c$  (slika 35) predstavlja vrednost  $\Delta G_{aCH_2}^0$  - promenu slobodne energije adsorpcije za metilensku grupu. Kada se ova vrednost uvrsti u jednačinu (62), dobijaju se vrednosti  $\gamma_s^d$  (tabela 6).  $\Delta G_{aCH_2}^0$  vrednosti rastu sa porastom  $n_c$ , ali opadaju sa porastom temperature.



**Slika 35.** Zavisnost  $-\Delta G_a^0$  od broja C atoma.

**Tabela 6.** Disperzivna komponenta slobodne površinske energije,  $\gamma_s^d$ , za uzorak Fe-SEP.

$T$ (K)	$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )
513	142,8
503	104,1
493	137,1
483	136,4

Vrednosti  $\gamma_s^d$  za prah Fe-SEP su slične vrednostima  $\gamma_s^d$  koje su dobijene u slučaju prirodnog sepiolita<sup>131</sup>, što ukazuje da je sposobnost uzorka Fe-SEP da interaguje sa adsorbatima putem disperzivnih interakcija slična kao i u slučaju prirodnog sepiolita. Međutim, vrednosti  $\gamma_s^d$  za Fe-SEP rastu sa porastom temperature u ispitanom temperaturnom opsegu, suprotno od zavisnosti koja je utvrđena u slučaju prirodnog sepiolita.

Vrednosti disperzivne komponente određene za Fe-SEP su znatno više u odnosu na vrednosti za do sada ispitane sepiolite i slične vrednostima za glinene minerale (kaolinit, ilit<sup>133</sup>, bentonit<sup>134</sup>). Porast vrednosti disperzivne komponente za Fe-SEP



između 200 °C i 240 °C može biti rezultat uklanjanj vode na višoj temperaturi, odnosno činjenice da zeolitska voda nije potpuno uklonjena iz kanala Fe-SEP, čime nastaju aktivni centri i raste intenzitet interakcije između površine i molekula organskih supstanci sa porastom temperature.

Visoka vrednost  $\gamma_S^d$  može biti rezultat prisustva heterogenosti na površini (heksagonalne šupljine) sa kojim interaguju n-alkani i prisustva kanala i visoke poroznosti koja je očuvana u ispitanom temperaturnom opsegu između 210-240 °C. Prisustvo strukturnih heterogenosti, odnosno nepravilnosti slojeva na spoljnoj strani površine glinenog minerala takođe može imati značajan uticaj na vrednost  $\gamma_S^d$ . Strukturne heterogenosti predstavljaju aktivno adsorpciono mesto i njihovo prisustvo dovodi do porasta  $\gamma_S^d$ .

#### 8.1.4. KISELO-BAZNA SVOJSTVA POVRŠINE

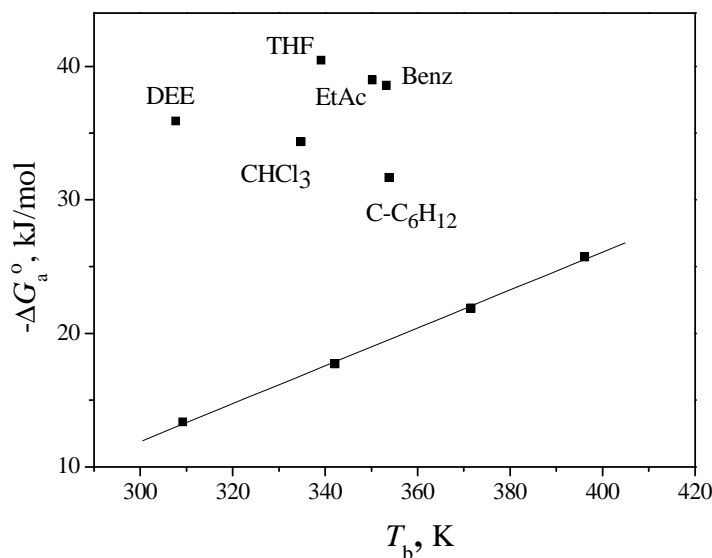
Interakcijom površine sa polarnim adsorbatima, usled dodatnih vodoničnih, polarnih kiselo-baznih interakcija, javlja se specifična komponenta slobodne energije adsorpcije i dolazi do porasta ukupne slobodne površinske energije adsorpcije:

$$\Delta G_a^o = \Delta G_a^d + \Delta G_a^s \quad (66)$$

Prema Brookman-u i Sawyer-u<sup>135</sup>, specifična komponenta slobodne energije adsorpcije,  $\Delta G_a^s$ , koja odgovara kiselo/baznim interakcijama na čvrstoj površini može se odrediti grafičkim postupkom na osnovu zavisnosti  $-\Delta G_a^o$  od temperature ključanja,  $T_b$ , (slika 36), kao razlika između vrednosti  $-\Delta G_a^o$  za specifičan polarni adsorbat i vrednosti  $-\Delta G_a^o$  za referentni n-alkan koji ima istu temperaturu ključanja,  $T_b$ :

$$\Delta G_a^s = RT \ln\left(\frac{V_{N,x}}{V_{N,ref}}\right) \quad (67)$$

gde je :  $V_{N,x}$  - retenciona zapremina polarne probe i  $V_{N,ref}$  - retenciona zapremina referentnog n-alkana.



**Slika 36.** Zavisnost  $-\Delta G_a^0$  od  $T_b$  za Fe-SEP na temperaturi od 513 K.

Vrednosti  $-\Delta G_a^0$  za ispitane polarne probe se nalaze iznad linije normalnih alkana (n-C<sub>5</sub> do n-C<sub>8</sub>), usled postojanja i kiselo-baznih interakcija. Ove vrednosti, takođe, ukazuju na amfoterni karakter površine sepiolita, odnosno svojstvo površine sepiolita da specifično reaguje i sa jakim kiselinama (CHCl<sub>3</sub>) i sa bazama (THF).

Vrednosti specifične entalpije i specifične entropije adsorpcije određene su kao nagib i odsečak koje daje prava linija zavisnosti  $\frac{\Delta G_a^s}{T}$  od  $1/T$ :

$$\frac{\Delta G_a^s}{T} = \frac{\Delta H_a^s}{T} - \Delta S_a^s \quad (68)$$

Entalpija specifične interakcije između površine i organskih supstanci povezana je sa kiselo-baznim svojstvima sledećom relacijom<sup>136</sup>:

$$-\frac{\Delta H_a^s}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_D \quad (69)$$

gde DN i AN\* predstavljaju Gutmann-ove elektron-donorski i elektron-akceptorski broj<sup>137</sup>, a K<sub>A</sub> i K<sub>D</sub> akceptorski i donorski parametar, redom.

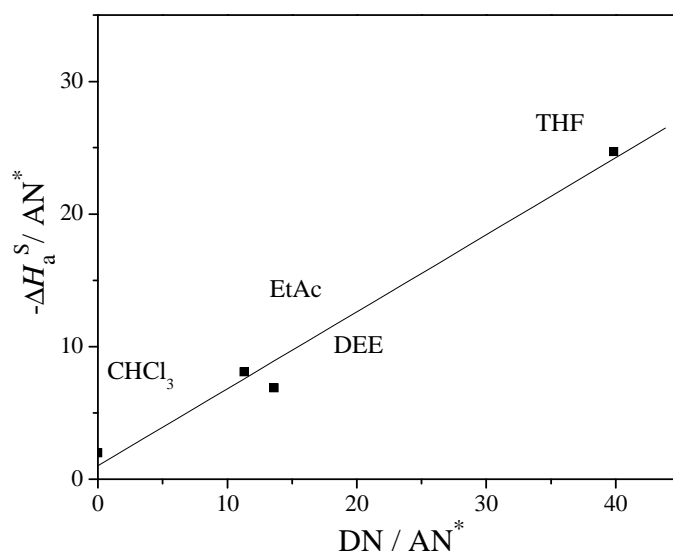
Akceptorski i donorski parametar, pokazuju sposobnost ispitivane površine da se ponaša kao donor i akceptor elektrona. Vrednosti ovih parametara određuju se na

osnovu nagiba prave  $-\frac{\Delta H_a^s}{AN^*}$  od  $\frac{DN}{AN^*}$ . Broj AN je bezdimenzioni parametar, izražen u % ili ppm, dok je DN izražen u kJ/mol. Riddle i Fowkes<sup>138</sup> su predložili korekciju za površinsku interakciju, čime su preveli AN u parametar izražen u kJ/mol i omogućili dobijanje odnosa  $K_D/K_A$  u bezdimenzionalnom obliku.

Odnos  $K_D/K_A$  predstavlja meru kiselosti i baznosti površine. Ako je odnos  $K_D/K_A > 1$  površina se smatra alkalnom, a za vrednosti odnosa  $K_D/K_A < 1$  kiselom.

Vrednosti akceptorskog parametra  $K_A$  od 1,024 i donorskog parametra  $K_D$  od 0,58 za uzorak sepiolita, dobijeni su kao nagib i odsečak zavisnosti  $-\Delta H_a^s/AN^*$  od  $DN/AN^*$  (slika 37). Vrednosti DN i  $AN^*$  za korišćene adsorbate<sup>138</sup> prikazani su u tabeli 7.

Odnos  $K_D/K_A$ , za Fe-SEP iznosi 1,76.  $K_D/K_A$  što ukazuje da površina Fe-SEP ima bazni karakter. Askin i saradnici<sup>139</sup> su korišćenjem IGC ispitali površinska svojstva turskog sepiolita u temperaturnom opsegu 320-350 °C i utvrdili vrednosti  $K_A$  od 0,42 i  $K_D$  od 0,19 i na osnovu odnosa ovih vrednosti zaljučili da je površina ispitanog sepiolita kisela. Kiselost sepiolita utvrdili su i Morales i saradnici<sup>140</sup> u opsegu između 100-130 °C.



**Slika 37.** Zavisnost  $-\Delta H_a^s/AN^*$  od  $DN/AN^*$  za Fe-SEP na 513 K.

**Tabela 7.** Kiselo-bazne karakteristike adsorbata.

Adsorbat	DN (kJ/mol)	AN* (kJ/mol)	Lewis karakteristike
C <sub>5</sub> – C <sub>8</sub> *	0	0	neutralno
CHCl <sub>3</sub>	0	22,7	kiselo
EtAc	71,1	6,3	amfoterno
DEE	80,3	5,9	srednje bazno
THF	83,7	2,1	bazno

C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub>\* ≡ n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, n- C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, n- C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>

U slučaju prirodnog sepiolita odnos  $K_D/K_A$  iznosio je 1,814. Modifikacijom sepiolita oksidom gvožđa odnos  $K_D/K_A$  je neznatno promenjen, odnosno karakter površine nije bitno promenjen, što navodi na zaključak da postupak modifikacije nije doveo do značajnije promene kiselo-baznih svojstava površine sepiolita.

Interakcija sepiolita modifikovanog rastvorom FeCl<sub>3</sub> u jako baznim uslovima, kao ni drugih glinenih minerala modifikovanih sličnim postupcima, sa molekulima u gasovitoj sredini primenom inverzne gasne hromatografije u uslovima nulte i konačne prekrivenosti do sada nije ispitana, odnosno podaci nisu dostupni u literaturi.

## 8.2. INVERZNA GASNA HROMATOGRAFIJA U USLOVIMA KONAČNE PREKRIVENOSTI

### 8.2.1. ADSORPCIONE IZOTERME ORGANSKIH SUPSTANCI NA SEPIOLITU

U uslovima konačne prekrivenosti, retencione zapremine se menjaju u zavisnosti od količine adsorbata u gasovitoj fazi, što dovodi do nastanka pikova asimetričnog oblika. Adsorbovane količine određene organske supstance,  $\alpha$ , na čvrstoj fazi, određuju se primenom zakona idealnog gasnog stanja<sup>128</sup>:

$$\alpha = \frac{1}{mRT} \int_0^p V_N dp \quad (70)$$

Sa poznatom gustinom adsorbata, molarnom masom i tačnom zapreminom koja je injektovana i uz održavanje konstantnim protoka gasa nosača,  $F_f$ , parcijalni pritisak pare adsorbata se izračunava iz jednačine (71):

$$p = \frac{RTnh}{F_f S} \quad (71)$$

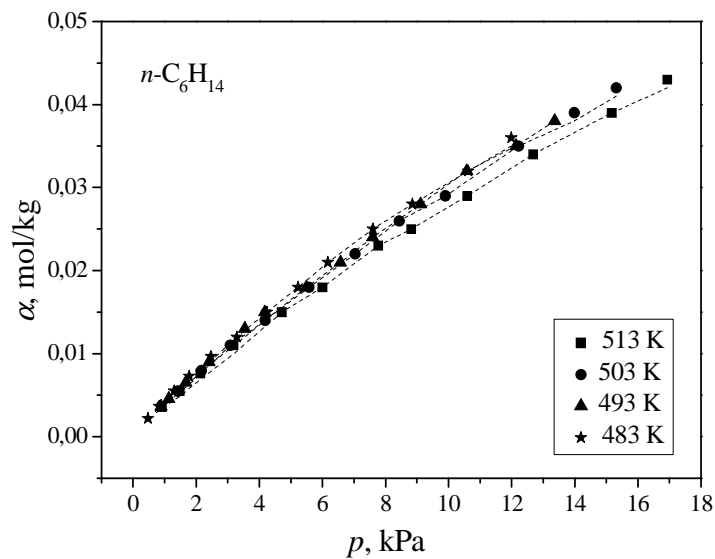
gde je:  $n$  - injektovana količina,  $h$  - visina hromatografskog pika i  $S$  - površina hromatografskog pika.

Adsorpcionu izotermu određene organske komponente na čvrstoj fazi predstavlja zavisnost  $\alpha(p) - p$ . Na osnovu ove zavisnosti određene su vrednosti za adsorpcione parametre. U praksi se  $\alpha(p) - p$  najčešće nalazi iz izraza<sup>141</sup>:

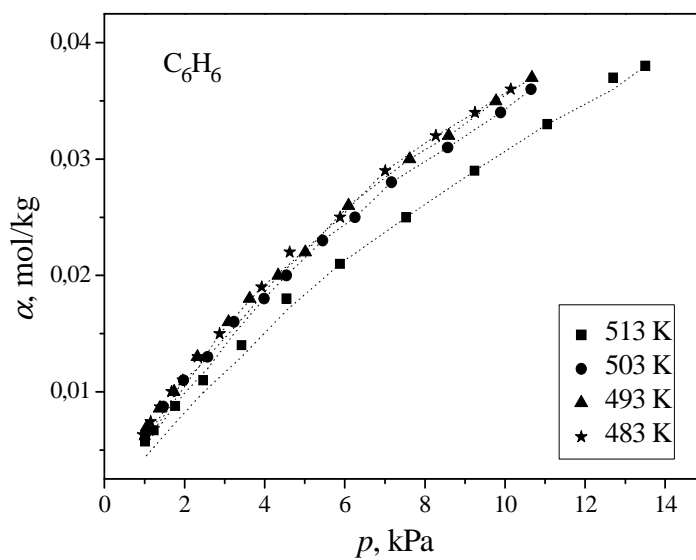
$$\alpha = \frac{S_{ads} n}{mS} \quad (72)$$

gde je  $S_{ads}$  - površina oivičena vertikalnom pravom  $t = t_o$ , horizontalnom pravom od  $t = t_o$  do  $t = t_R$ ,  $t$ -osom i karakterističnom linijom koja spaja vrhove hromatografskih pikova.

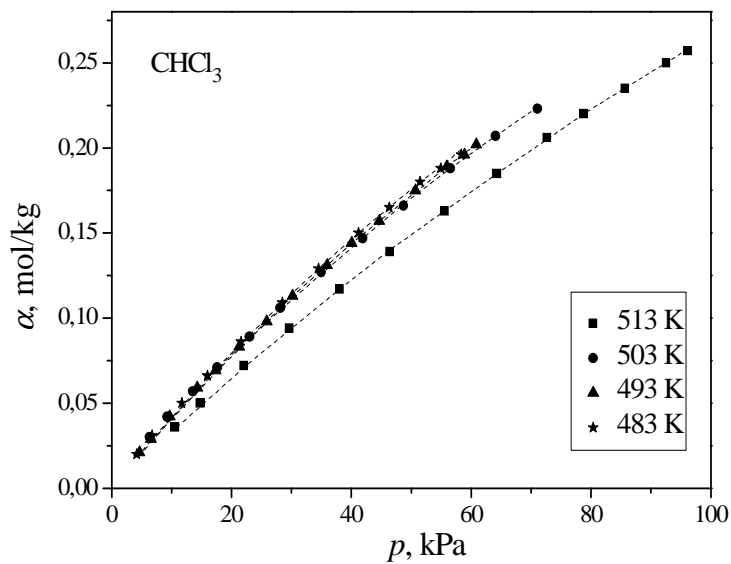
Na slikama 38-41 prikazane su izoterme n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub> i THF, redom, na Fe-SEP u temperaturnom opsegu od 483-513 K. Isprekidane linije predstavljuju fitovanje eksperimentalnih rezultata primenom B.E.T. jednačine. Sa slika se uočava da se sorpcija svih ispitanih sorbenata na Fe-SEP može opisati B.E.T. jednačinom.



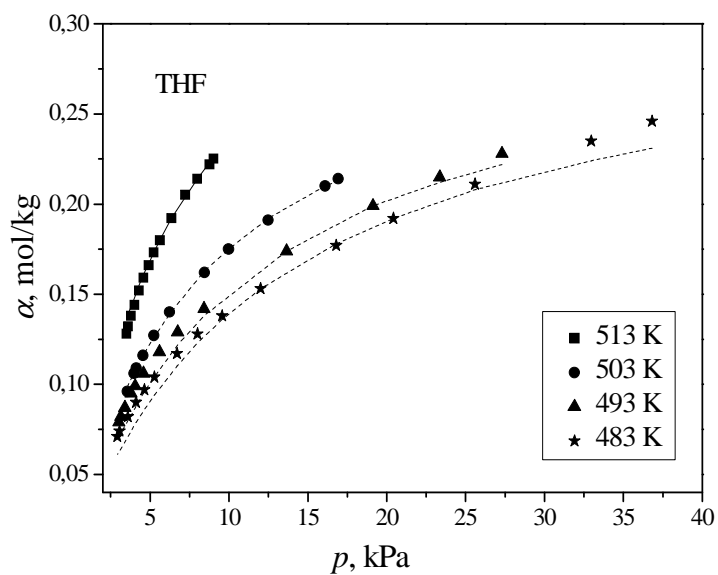
Slika 38. Adsorpcione izoterme  $n$ -heksana na Fe-SEP.



Slika 39. Adsorpcione izoterme  $\text{C}_6\text{H}_6$  na Fe-SEP.



Slika 40. Adsorpcione izoterme  $\text{CHCl}_3$  na Fe-SEP.



Slika 41. Adsorpcione izoterme THF na Fe-SEP.

### 8.2.2. MONOSLOJ ADSORBATA I SPECIFIČNA POVRŠINA

Dobijene adsorpcione izoterme prevedene su u linearni oblik korišćenjem B.E.T. jednačine<sup>142,143</sup>:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C-1)}{a_m C} (p/p_0) \quad (73)$$

gde je:  $C$  - konstanta koja zavisi od toplote adsorpcije,  $\alpha_m$  - količina adsorbata adsorbovanog pri monoslojnoj prekrivenosti i  $p_0$  – napon pare adsorbata na temperaturi merenja. Vrednosti  $p_0$  su izračunate upotrebom Antoine-ove jednačine korišćenjem literaturnih podataka za  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{CHCl}_3$  benzen i THF<sup>144-146</sup>.

Specifična površina,  $S_a$ , izračunata je iz izoterme za određeni adsorbat iz izraza:

$$S_a = \alpha_m \sigma N \quad (74)$$

gde je  $\sigma$  površina koju prekriva jedan molekul adsorbata i  $N$ -Avogadrov broj.

Za izračunavanje površine koju prekriva jedan molekul adsorbata,  $\sigma$ , često se koristi metod koji usvaja da je svaki molekul adsorbata okružen sa dvanaest susednih molekula u heksagonalnom pakovanju, smeštenih na isti način na čvrstu površinu kao na ravnu površinu potopljenju u masu adsorbata u tečnom stanju<sup>147</sup>. U skladu sa tim, površina molekula adsorbata u kontaktu sa čvrstom fazom je:

$$\sigma = A_s \left( \frac{M}{N \rho} \right)^{2/3} \quad (75)$$

gde je:  $M$  i  $\rho$  - molarna masa i gustina adsorbata i  $A_s$  - faktor koji je jednak 1,091.

Faktor  $A_s$  zavisi od načina na koji se molekuli pakuju u monosloju na površini. U principu  $A_s$  je različit od adsorbata do adsorbata, a takođe zavisi i od prirode površine i od mobilnosti adsorbovanog molekula. Izuzev kod sfernih molekula, na  $A_s$  utiče i orijentacija molekula prema površini.

U linearnom opsegu izoterme, ( $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$ ), kapacitet monosloja,  $\alpha_m$ , i B.E.T. konstanta,  $C$ , su određeni iz nagiba i odsečaka zavisnosti, prema jednačini (73).



(tabela 8). U tabeli 8 su, takođe, date vrednosti specifične površine, izračunate na osnovu jednačine (74).

Adsorpcija n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> se odvija usled uspostavljanja disperzivnih sila, dok ostale tri organske supstance imaju mogućnost uspostavljanja specifičnih interakcija sa površinom čvrste faze. Ispitivanja kiselo-baznih svojstava površine primenom inverzne gasne hromatografije u uslovima nulte prekrivenosti pokazala su bazni karakter površine ispitivanog uzorka Fe-SEP. Sepiolit uspostavlja jaku interakciju sa CHCl<sub>3</sub> koji deluje kao jaka Lewis-ova kiselina, čime se objašnjava visoka vrednost kapaciteta monosloja. Na osnovu baznog karaktera površine, očekuje se da sepiolit uspostavi odbojno dejstvo sa THF-om koji predstavlja jaku bazu. Međutim, u slučaju THF-a dobijene su visoke vrednosti kapaciteta monosloja.

**Tabela 8.** *B.E.T. konstanta,  $C$ , i kapacitet monosloja,  $\alpha_m$ , na uzorku Fe-SEP u temperaturnoj oblasti 483-513 K.*

Adsorbate	$T$ (K)	$\alpha_m$ (mol/kg)	$C$	$S_a$ (m <sup>2</sup> /g)
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	513	0,168	60,0	40,0
	503	0,138	71,7	32,9
	493	0,138	64,6	32,8
	483	0,134	59,6	32,0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	513	0,100	136	18,3
	503	0,088	168	16,1
	493	0,088	156	16,1
	483	0,081	156	14,9
CHCl <sub>3</sub>	513	1,03	13,9	176
	503	0,780	19,8	133
	493	0,773	17,6	132
	483	0,768	15,6	131
THF	513	0,381	554	65,9
	503	0,305	410	52,7
	493	0,298	270	51,5
	483	0,296	203	51,2

Vrednosti specifične površine izračunate na osnovu izoterme su niske u odnosu na vrednost dobijenu standardnom B.E.T. metodom adsorpcijom N<sub>2</sub> na temperaturi tečnog azota. Ova razlika se može objasniti razlikom u dimenzijama molekula N<sub>2</sub> (0,30 nm) i molekula n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub> i THF, odnosno nemogućnošću popunjavanja kanala strukture sepiolita približnih dimenzija 0,37 x 1,06 nm organskim molekulima koji su većih dimenzija. Površina određena primenom N<sub>2</sub> predstavlja zbir spoljašnje površine i površine kanala, dok površina određena primenom organskih komponenti predstavlja spoljašnju površinu. Vrednosti specifične površine dobijene inverznom gasnom hromatografijom, na osnovu adsorpcionih izoterme zavise od strukture i poroznosti ispitivanog materijala, kao i od adsorbat-adsorbens interakcija. Iz tabele 8 se uočava da se vrednosti specifične površine razlikuju za četiri primenjena adsorbata.

Adsorpcija molekula n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub> i THF na uzorku Fe-SEP je znatno manja u poređenju sa prirodnim sepiolitom<sup>131</sup> iako je modifikacija uzrokovala samo zanemarljivu promenu specifične površine (B.E.T. metodom adsorpcijom N<sub>2</sub>) i raspodele veličine pora. Visok sorpcioni kapacitet uočen je samo u slučaju CHCl<sub>3</sub> kao posledica jakih kiselo-baznih interakcija. Promena adsorpcionog kapaciteta u odnosu na organske molekule iz gasovite faze može biti posledica smanjenja kristaliničnosti dobijenog modifikovanog praha i prisustva nove faze (okso)hidroksida-gvožđa u kanalima sepiolita, što dovodi do smanjenja dimenzija kanala i mogućnosti ulaska organskih molekula u kanale sepiolita.

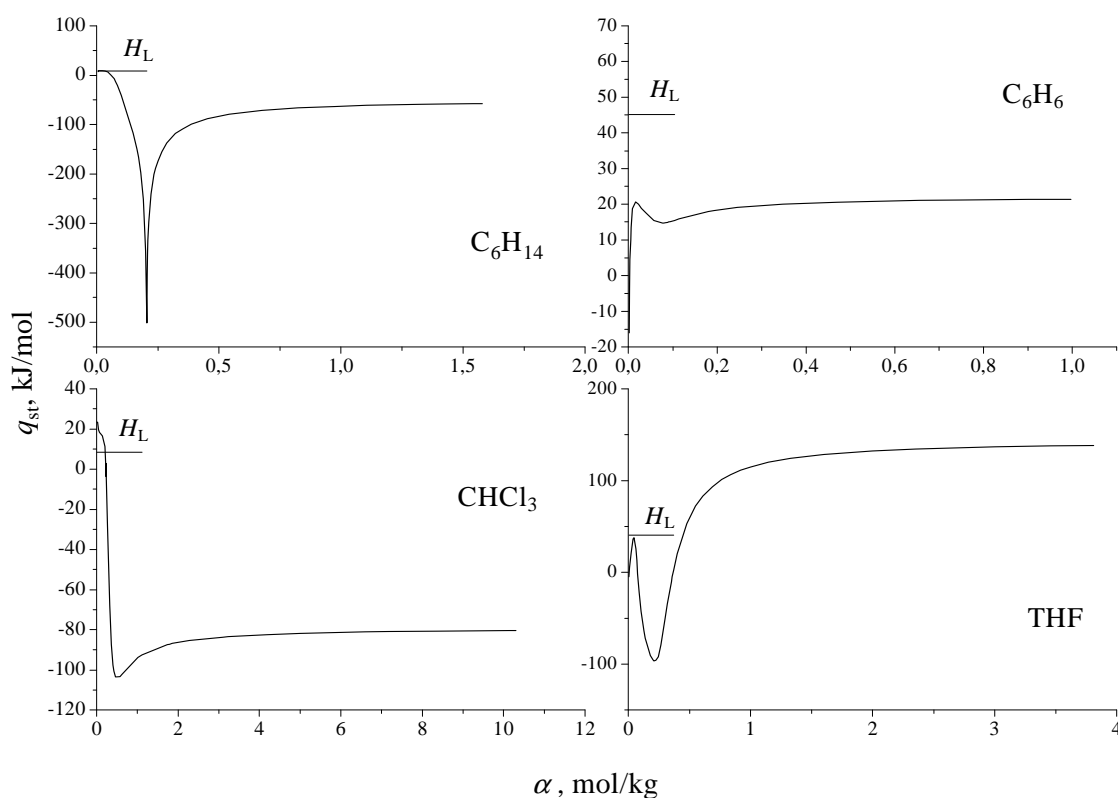
### 8.2.3. IZOSTERIČNA TOPLOTA ADSORPCIJE I DISTRIBUCIJA ADSORBOVANE ENERGIJE

Vrednosti izosterične (tj. pri konstantnoj prekrivenosti) toplote adsorpcije,  $q_{st}$ , koje ukazuju na prirodu interakcije adsorbat-adsorbent, kao i na heterogenost površine, izračunate su primenom Clausius-Clapeyron-ove jednačine:

$$\left[ \frac{\partial(\ln p)}{\partial(1/T)} \right]_{\alpha} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (76)$$

Zavisnosti izosterične toplote adsorpcije od prekrivenosti površine za ispitivane adsorbate prikazane su na slici 42. Oblik prikazanih funkcija zavisi od tipa adsorbent-

adsorbat interakcija. Zapažene su velike promene  $q_{st}$  pri niskoj pokrivenosti. Jasan minimum  $q_{st}$  funkcije se primećuje kod sva četiri adsorbata u blizini monoslojne pokrivenosti. Sa porastom adsorbovane količine,  $q_{st}$  dostiže konstantnu vrednost. Sa povećanjem višeslojne pokrivenosti, u većini IGC merenja, vrednost izosterične toplote adsorpcije se asimptotski približava odgovarajućoj toploti kondenzacije (likvifikacije),  $H_L$ , kao rezultat prelaska adsorpciono-desorpcionog procesa u proces kondenzacije na površini čvrste faze<sup>148</sup>. Konstantne vrednosti kojima se približavaju zavisnosti  $q_{st}$  od  $\alpha$  za ispitivani uzorak Fe-SEP se prilično razlikuju od odgovarajućih vrednosti  $H_L$ . Velike razlike između  $q_{st}$  i  $H_L$  ukazuju na to da priroda površine utiče na adsorpciju adsorbata i posle popunjavanja monosloja.



**Slika 42.** Izosterična toplota adsorpcije  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  i THF-a na uzorku Fe-SEP u funkciji pokrivenosti površine.

Raspodela adsorpcione energije,  $\chi$ , je povezana sa izotermom,  $\alpha$ , na osnovu zavisnosti:

$$\alpha = \alpha_m \int_0^{\infty} \chi \cdot \theta d\varepsilon_E \quad (77)$$

u kojoj  $\theta$  predstavlja lokalnu izotermu na svim adsorpcionim mestima sa istom vrednošću kondenzacione energije,  $\varepsilon_E$ .

Za izračunavanje  $\chi$ , primenjen je izraz izveden od strane Rudzinskog, Jagiello-a i Grillet-a<sup>149</sup>:

$$\chi = -\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_E} + \frac{3,14^2}{6} R^2 T^2 \frac{\partial^3 \alpha}{\partial \varepsilon_E^3} \quad (78)$$

pri čemu je funkcija  $\varepsilon_E$  dobijena iz jednačine (79):

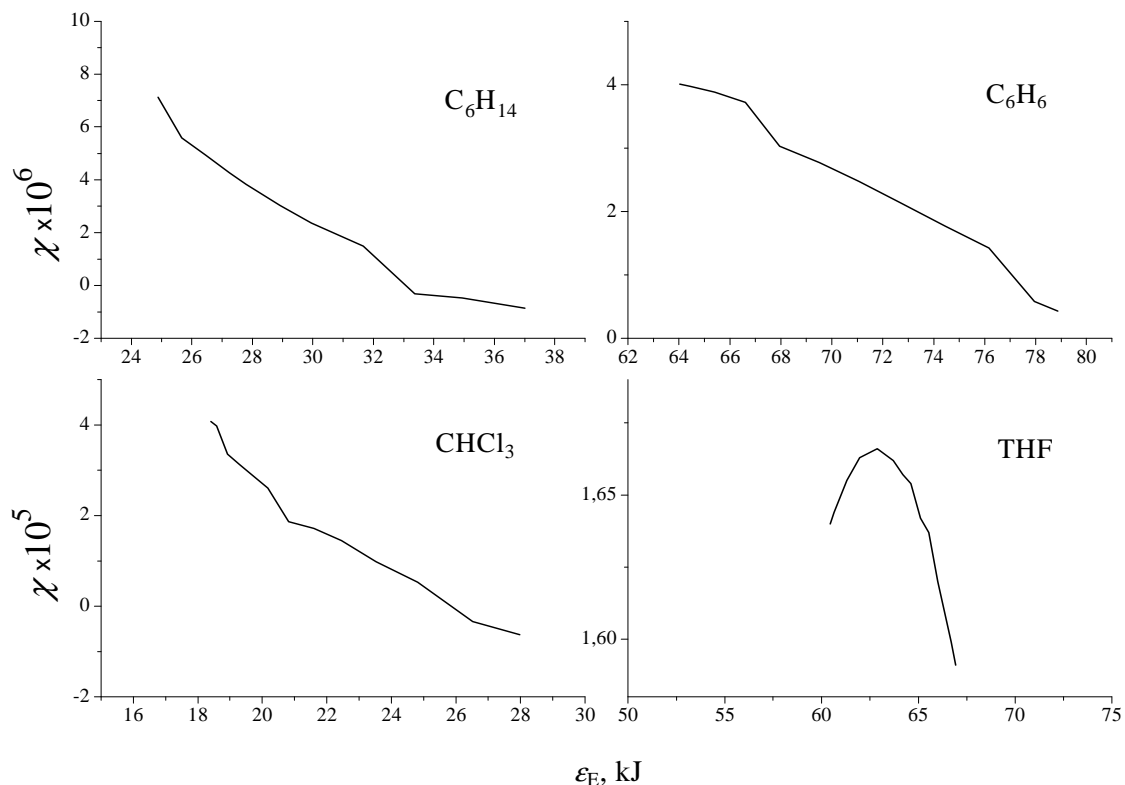
$$\varepsilon_E = -RT \ln \frac{p}{K} - zu \frac{\alpha}{\alpha_m} \quad (79)$$

koristeći relacije<sup>150</sup>:

$$zu = H_L/4 \quad (80)$$

$$K = p_o \exp(H_L/RT) \quad (81)$$

Na slici 43 prikazane su funkcije raspodele adsorbovane energije za adsorpciju n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CHCl<sub>3</sub> i THF na uzorku Fe-SEP na temperaturi od 513 K. Dobijene zavisnosti povezuju broj mesta sa istom vrednošću adsorbovane energije. Ove zavisnosti se razlikuju za četiri korišćena adsorbata. Kao posledica jakih kiselo-baznih interakcija, vrednosti određene korišćenjem CHCl<sub>3</sub> kao adsorbata su znatno veće u poređenju sa vrednostima dobijenim za ostala tri adsorbata. Raspodela adsorpcione energije nije karakteristika samo površine, već je i uticaj kombinacije adsorbat-adsorbent veoma izražen. Vrednosti  $\chi$  su više u slučaju prirodnog, nemodifikovanog uzorka sepiolita, za sva četiri ispitana adsorbata, naročito u slučaju benzena i n-heksana, što navodi na zaključak da je kao posledica modifikacije površine došlo do značajnog smanjenja broja adsorpcionih mesta na površini sepiolita.



**Slika 43.** Funkcija raspodele adsorbovane energije merena sa  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  i  $\text{THF}$  na  $\text{Fe-SEP}$  na temperaturi od 513 K.

Takođe se može uočiti i da su adsorpciona mesta na površini sepiolita visoko energetska mesta u poređenju sa adsorpcionim mestima prirodnog sepiolita. Za THF kao adsorbat, na zavisnosti se uočava maksimum koji se nalazi na vrednosti  $\epsilon_E$  od 62 KJ. Sa porastom temperature maksimum se pomera ka većim vrednostima adsorbovane energije.

Funkcija raspodele adsorbovane energije, primenom  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ , i  $\text{CHCl}_3$  kao adsorbata, pomera se ka nižim vrednostima sa porastom temperature, odnosno broj mesta sa istom vrednošću adsorbovane energije se smanjuje sa porastom temperature. U slučaju  $\text{C}_6\text{H}_6$  i  $\text{THF}$  kao adsorbata, zavisnost je suprotna, odnosno sa porastom temperature broj mesta sa istom vrednošću adsorbovane energije se povećava.

## 9. SORPCIJA JONA $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ I $\text{Ni}^{2+}$ NA PRIRODNOM SEPIOLITU

Sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu ispitana je određivanjem sorpcionih izoterma, tačke nultog naelektrisanja u rastvorima  $\text{M}^{2+}$  jona kao pokazatelja odigravanja procesa specifične sorpcije i otpuštanja  $\text{Mg}^{2+}$  jona kao pokazatelja odigravanja procesa jonske izmene.

### 9.1. ODREĐIVANJE TAČKE NULTOG NAELEKTRISANJA U RASTVORU $\text{M}^{2+}$ JONA

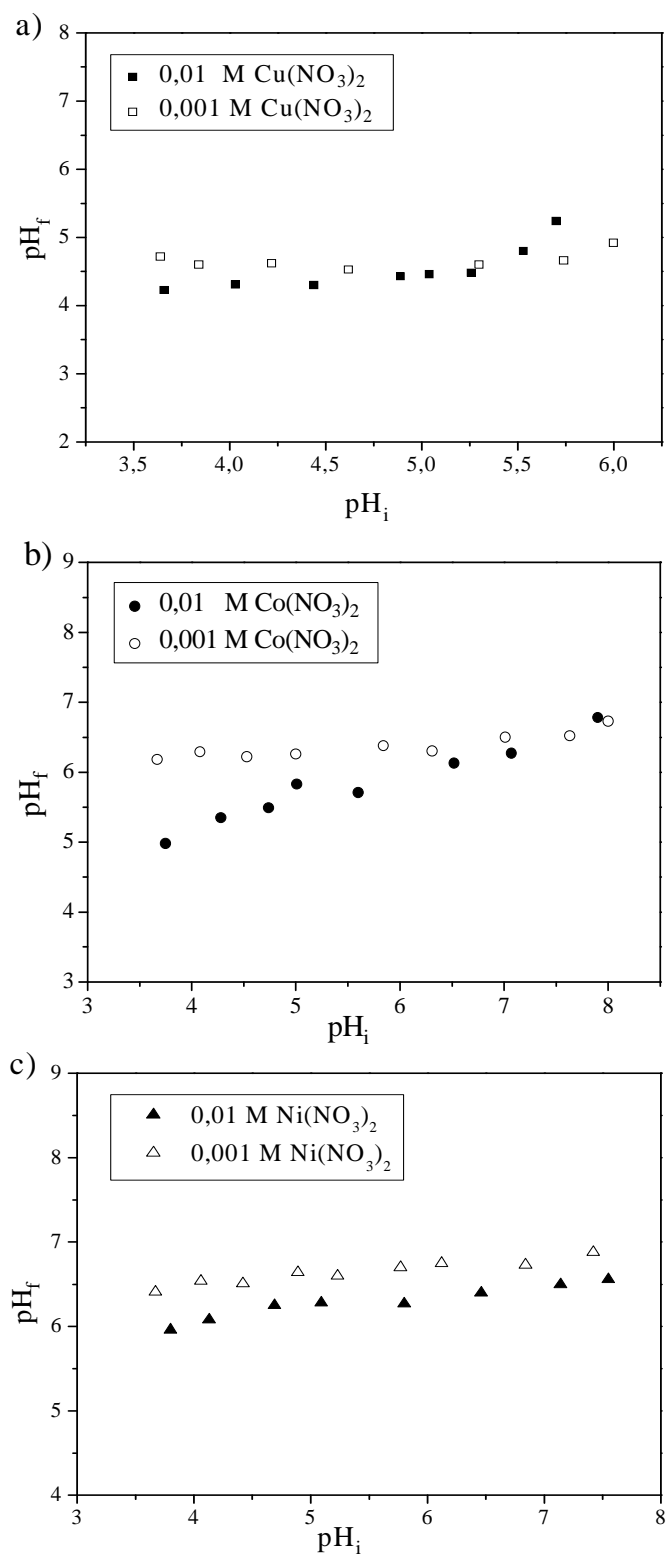
Specifična sorpcija jona  $\text{M}^{2+}$  na površinskim funkcionalnim grupama S-OH sepiolita može se prikazati sledećim jednačinama:



Specifičnom sorpcijom katjona formiraju se kompleksi  $(\text{S-O})_2\text{-M}$  ili  $\text{S-O-M}^+$ , pri čemu  $\text{H}^+$  joni ostaju u rastvoru, što dovodi do sniženja  $\text{pH}_{\text{inn}}$ . Ova činjenica je iskorišćena za ispitivanje afiniteta jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  prema sepiolitu, jer je pomeranje tačke nultog naelektrisanja pri specifičnoj sorpciji proporcionalno količini specifično sorbovanih jona<sup>150,152</sup>.

Zavisnosti konačne ( $\text{pH}_f$ ) od početne ( $\text{pH}_i$ ) pH vrednosti pri uravnotežavanju uzorka prirodnog sepiolita sa rastvorima  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  koncentracije 0,01 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup> prikazane su na slici 44a, b i c, redom.

Zavisnosti pokazuju da je došlo do pomeranja položaja tačke nultog naelektrisanja u rastvorima  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona ka nižim pH vrednostima u odnosu na vrednost  $7,4 \pm 0,1$  koja je za dati odnos čvrsto/tečno utvrđena u rastvoru indiferentnog elektrolita  $\text{KNO}_3$  iste koncentracije<sup>115</sup>.



**Slika 44.** Određivanje  $pH_{mn}$  prirodnog sepiolita u rastvorima  $Cu(NO_3)_2$  (a),  $Co(NO_3)_2$  (b) i  $Ni(NO_3)_2$  (c), koncentracije 0,01 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup>.

Tačka nultog naelektrisanjaprirodnog sepiolita u rastvoru koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup> iznosi 4,4 ± 0,1 za Cu<sup>2+</sup>, 6,2 ± 0,1 za Co<sup>2+</sup> i 6,5 ± 0,1 za Ni<sup>2+</sup> jone, dok vrednost pH<sub>tnn</sub> u rastvoru koncentracije 0,001 mol/dm<sup>3</sup> iznose 4,6 ± 0,1 za Cu<sup>2+</sup>, 6,5 ± 0,1 za Co<sup>2+</sup> i 6,8 ± 0,1 za Ni<sup>2+</sup> jone.

Ovi rezultati pokazuju da dolazi do specifične sorpcije Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> jona i da je srazmerno toj sorpciji tačka nultog naelektrisanja pomena ka nižim pH vrednostima. Pomeranje tačke nultog naelektrisanja najveće je u slučaju Cu<sup>2+</sup>, manje u slučaju Co<sup>2+</sup> i najmanje u slučaju Ni<sup>2+</sup> jona, odnosno količina jona koji se uklone mehanizmom specifične sorpcije na prirodnom sepiolitu se može prikazati sledećim nizom: Cu<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>.

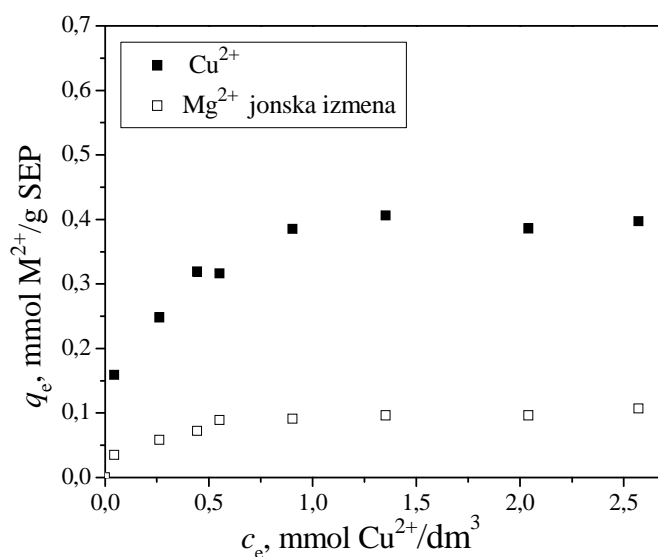
Vrednost pH<sub>tnn</sub> je niža, odnosno pomeranje u odnosu na pH<sub>tnn</sub> u indiferentnom elektrolitu je veće za rastvore M<sup>2+</sup> jona početne koncentracije 0,01 mol/dm<sup>3</sup>, što ukazuje na veću specifičnu sorpciju u rastvorima veće početne koncentracije.

Količina specifično sorbovanih jona na površini čvrstog sorbenta prema McBride<sup>45,71</sup> zavisi od elektronegativnosti metala, naelektrisanja jona, radijusa hidratisanog jona i konstante hidrolize. Ispitivani joni su istog naelektrisanja i sličnih radijusa hidratisanog jona (Co<sup>2+</sup>- 0,423 nm; Cu<sup>2+</sup>- 0,419 nm; Ni<sup>2+</sup>- 0,404 nm)<sup>153</sup> kao i slične elektronegativnosti (Ni – 1,91; Cu – 1,90; Co -1,88). Međutim, razlika postoji u vrednosti konstante hidrolize koja opada u nizu: Cu<sup>2+</sup> (10<sup>-7,53</sup>) > Co<sup>2+</sup> (10<sup>-9,6</sup>) > Ni<sup>2+</sup> (10<sup>-9,9</sup>)<sup>154</sup>. Na osnovu navedenog, može se zaključiti da je specifična sorpcija najizraženija u slučaju Cu<sup>2+</sup> jona zbog veće vrednosti konstante hidrolize ovog jona u odnosu na druga dva ispitana jona.

## 9.2. ODREĐIVANJE SORPCIONIH IZOTERMI

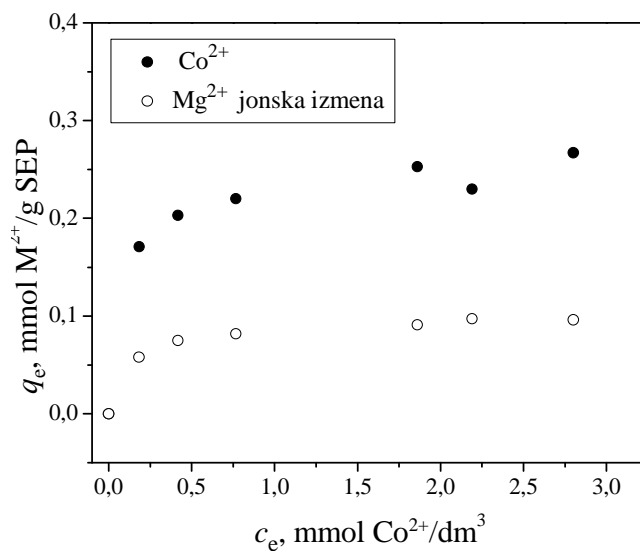
Sorpcione izoterme, kao zavisnosti  $q_e$  (mmol M<sup>2+</sup>/g sepiolita) od  $c_e$  (mmol M<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup>) za M<sup>2+</sup> ≡ Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup>, kao i zavisnosti količine Mg<sup>2+</sup> jona koja se otpusti u rastvor kao posledica jonske izmene,  $q_e$  (mmol Mg<sup>2+</sup>/g sepiolita), od ravnotežne koncentracije sorbovanih jona,  $c_e$  (mmol M<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup>), prikazane su na slikama 45, 46 i 47.



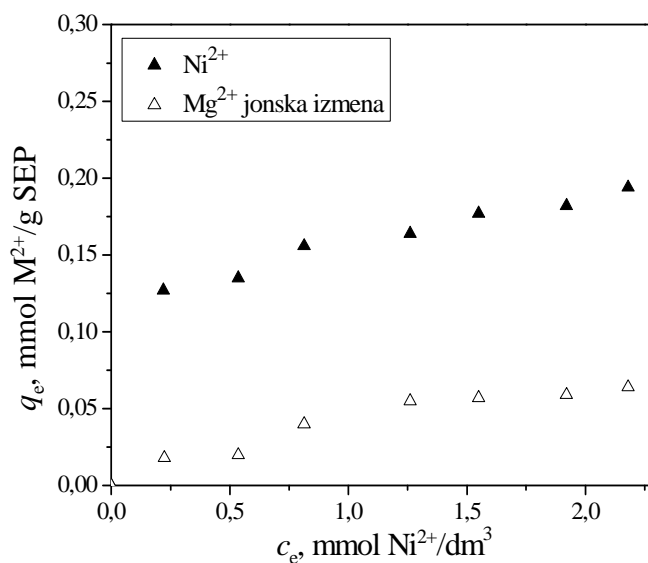


**Slika 45.** Sorpciona izoterma za jone  $\text{Cu}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu i zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$  sepiolita) od  $c_e$  (mmol  $\text{Cu}^{2+}/\text{dm}^3$ ).

Sorpcione izoterme sva tri katjona pokazuju postepen porast sorbovane količine sa porastom inicijalne koncentracije, slične su po obliku, a razlikuju se po maksimalnom kapacitetu sorpcije. Sa prikazanih zavisnosti se vidi da afinitet prema ispitivanim jonima metala opada u nizu:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .



**Slika 46.** Sorpciona izoterma za jone  $\text{Co}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu i zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$  sepiolita) od  $c_e$  (mmol  $\text{Co}^{2+}/\text{dm}^3$ ).



**Slika 47.** Sorpciona izoterma za jone  $\text{Ni}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu i zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}/\text{g sepiolita}$ ) od  $c_e$  (mmol  $\text{Ni}^{2+}/\text{dm}^3$ ).

Ukupna količina  $\text{Mg}^{2+}$  jona prisutna u rastvorima posle uravnotežavanja sa uzorkom sepiolita rezultat je istovremenog odigravanja dva procesa: jonske izmene  $\text{Mg}^{2+}$  jona iz strukture sepiolita  $\text{M}^{2+}$  jonima iz rastvora i procesa delimičnog rastvaranja praha sepiolita. Količina izmenjivih  $\text{Mg}^{2+}$  jona određena je kao razlika između ukupne količine  $\text{Mg}^{2+}$  jona i količine  $\text{Mg}^{2+}$  jona koja je posledica rastvaranja sepiolita. Sa slika se, takođe uočava da je jonska izmena približno jednaka u slučaju sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  jona ( $\sim 0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ) i dosta manja za sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  jona ( $\sim 0,05 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ). U kom stepenu će doći do izmene jona iz strukture minerala drugim jonom zavisi od sličnosti kristalografskih radijusa. Vrednosti kristalografskih radijusa ispitivanih jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  su, redom: 0,073 nm, 0,075 nm, 0,069 nm i 0,072 nm. Na osnovu navedenih vrednosti, očekivano je da će proces jonske izmene biti najizraženiji u slučaju  $\text{Cu}^{2+}$  jona i da bi količina jonski izmenjenih  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  trebalo da bude približna. Međutim, to nije slučaj, na osnovu čega se može zaljučiti da tokom sorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu na sobnoj temperaturi, vrednosti kristalografskih radijusa nemaju dominantan uticaj.

Afinitet površine prema ispitivanim jonima, utvrđen na osnovu sorpcionih izoterma, je u skladu sa zaključkom koji je izveden iz zavisnosti pomeranja tačke nultog naelektrisanja od vrste ispitivanih jona, kao i na osnovu procesa jonske izmene.

Rezultati ispitivanja sorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  na sepiolitu Brigatti i saradnika<sup>67</sup> pokazali su da je sorpciona sposobnost sepiolita da ukloni jone  $\text{Cu}^{2+}$  iz jednokomponentnih rastvora veća u poređenju sa sposobnošću uklanjanja  $\text{Co}^{2+}$  jona, pri čemu su količine sorbovanih jona bile 0,071 mmol  $\text{Co}^{2+}$  /g i 0,095 mmol  $\text{Cu}^{2+}$ /g. Autori su došli do zaključka da se joni manjeg radijusa bolje sorbuju, jer mogu ući u kanale strukture. Međutim, za mogućnost ulaska u kanale strukture od značaja su hidratacioni radijusi, pa veličina jonskog radijusa ne može imati uticaja na kapacitet sorpcije prema mogućnosti ulaska u kanale strukture. Kapacitet sorpcije sepiolita prema jonima  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ , određen u njihovim istraživanjima, je znatno manji od kapaciteta sorpcije prirodnog sepiolita Andrići, dobijenih u ovom radu.

Afinitet sorpcije sepiolita Andrići utvrđen u ovom radu u skladu je sa rezultatima Kocaobe i Akyuz-a<sup>74</sup> koji su ispitivanjem sorpcije jona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  iz vodenih rastvora na prirodnom sepiolitu metodom uravnotežavanja utvrdili da je sorpcija  $\text{Co}^{2+}$  jona veća u odnosu na sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  jona.

U cilju što boljeg opisivanja sorpcije dvovalentnih metala na sepiolitu, ispitano je slaganje eksperimentalnih rezultata sa tri modela sorpcionih izoterma. Korišćeni su: Langmuir-ov, Freundlich-ov model i Dubinin–Kaganer–Radushkevich-ev (DKR) model. Karakteristični parametri izračunati na osnovu jednačina 36, 39 i 41 kao i odgovarajući koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) sistematizovani su u Tabeli 9.

Poređenjem korelacionih faktora  $R^2$  iz Tabele 9, uočljivo je da se proces sorpcije  $M^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu može najbolje opisati Langmuir-ovim modelom. Za sve ispitivane  $M^{2+}$  jone vrednosti faktora  $R^2 > 0,990$  ukazuju na dobru korelaciju između eksperimentalnih rezultata i predloženog modela. Takođe, dobro slaganje postoji između vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta dobijenih eksperimentalno, sa platoa grafika  $q_e-c_e$  i vrednosti dobijenih primenom Langmuir-ove jednačine. Rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima o sorpciji jona dvovalentnih metala na sepiolitu<sup>75,76</sup>.

**Tabela 9.** Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije korišćenjem Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i DKR modela za sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu na 25 °C.

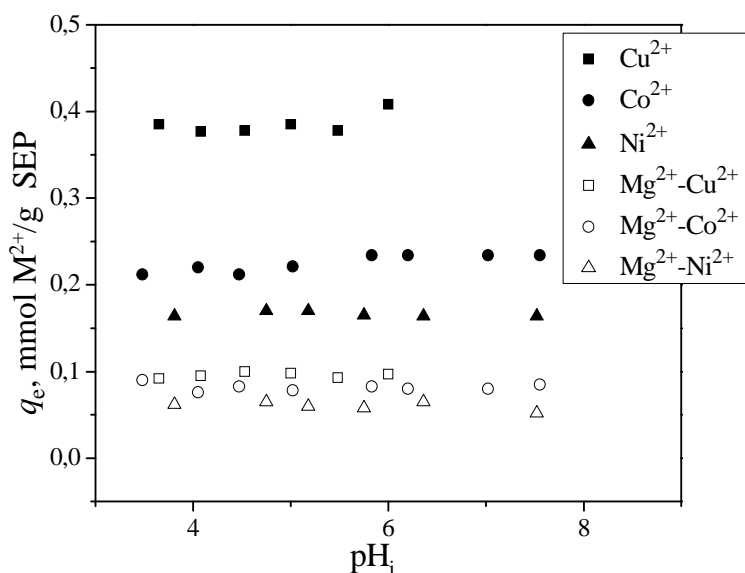
Model/Jon		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
Langmuir-ova izoterma	$K_L$ ( $\text{dm}^3/\text{mmol}$ )	7,78	7,07	4,14
	$q_m$ (mmol/g)	0,420	0,267	0,210
	$R^2$	0,998	0,990	0,992
$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m}$				
Freundlich-ova izoterma	$K$ ( $\text{mmol}^{1-n} \text{dm}^{3n} / \text{g}$ )	0,248	0,224	0,163
	$n$	4,20	7,04	5,26
	$R^2$	0,939	0,914	0,940
$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e$				
DKR izoterma	$q_m$ (mmol/g)	0,378	0,235	0,181
$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$\beta$ ( $\text{mol}^2 / \text{J}^2$ )	$1,50 \times 10^{-8}$	$1,57 \times 10^{-8}$	$2,45 \times 10^{-8}$
$\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + \frac{1}{c_e})$	$R^2$	0,908	0,514	0,752

Vrednosti separacionog faktora  $R_L$ , za početne koncentracije  $\text{M}^{2+}$  jona između  $10^{-4}$  i  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>, nalaze se u opsegu od 0,292 do 0,039 za  $\text{Cu}^{2+}$  jone, od 0,209 do 0,040 za  $\text{Co}^{2+}$  i od 0,321 do 0,081 za  $\text{Ni}^{2+}$  jone, na osnovu čega se zaključuje da je sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu favorizovana.

### 9.3. UTICAJ pH VREDNOSTI NA SORPCIONI KAPACITET PRIRODNOG SEPIOLITA

Bitan parametar koji utiče na sorpciju jona iz vodenih rastvora je početna pH vrednost rastvora, jer utiče na površinsko naelektrisanje sorbenta, odnosno na protonizaciju i deprotonozaciju površinskih funkcionalnih grupa, kao i na hemijski oblik u kom je metal prisutan u rastvoru, a time i na interakciju sorbenta i sorbata.

Količina sorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu za različite početne pH vrednosti (u opsegu od 3,5 do 7,5 za  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jone, odnosno od 3,5 do 6 za  $\text{Cu}^{2+}$  jone, pri početnoj koncentraciji od  $100 \text{ mg M}^{2+}/\text{dm}^3$ ), kao i količina  $\text{Mg}^{2+}$  jona otpuštenih u rastvor kao posledica procesa jonske izmene dati su na slici 48. Uticaj promene pH vrednosti na sorpciju nije ispitan pri višim pH vrednostima od navedenih da bi se izbegla precipitacija  $\text{M}(\text{OH})_2$ , jer bi stvaranje hidroksida metala bio dominantan proces koji dovodi do smanjenja koncentracije  $\text{M}^{2+}$  jona u rastvoru, kao ni pri pH vrednostima nižim od 3,5 da bi se izbeglo rastvaranje sepiolita, koje bi dovelo do prelaska  $\text{Mg}^{2+}$  jona u rastvor i smanjenje broja sorpcionih mesta u sepiolitu.



**Slika 48.** Uticaj pH vrednosti na sorpciju jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu.

Sa slike se uočava da promena pH vrednosti nije dovela do značajnije promene sorpcionog kapaciteta, količina sorbovanih jona je u ispitanom opsegu skoro konstantna i iznosi 0,380 mmol  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$ , 0,210 mmol  $\text{Co}^{2+}/\text{g}$  i 0,165 mmol  $\text{Ni}^{2+}/\text{g}$ . Mali porast sorpcionog kapaciteta uočen je pri sorpciji  $\text{Cu}^{2+}$  jona pri višim pH vrednostima, što se može objasniti formiranjem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , jer je vrednost konstante hidrolize ovog jona najveća.

Količina  $\text{Mg}^{2+}$  jona koja je otpuštena u rastvor kao rezultat jonske izmene je skoro konstantna, što navodi na zaključak da proces jonske izmene  $\text{Mg}^{2+}$  jona iz strukture sepiolita sa  $\text{M}^{2+}$  jonima ne zavisi od početne promenom pH vrednosti rastvora  $\text{M}^{2+}$  jona.

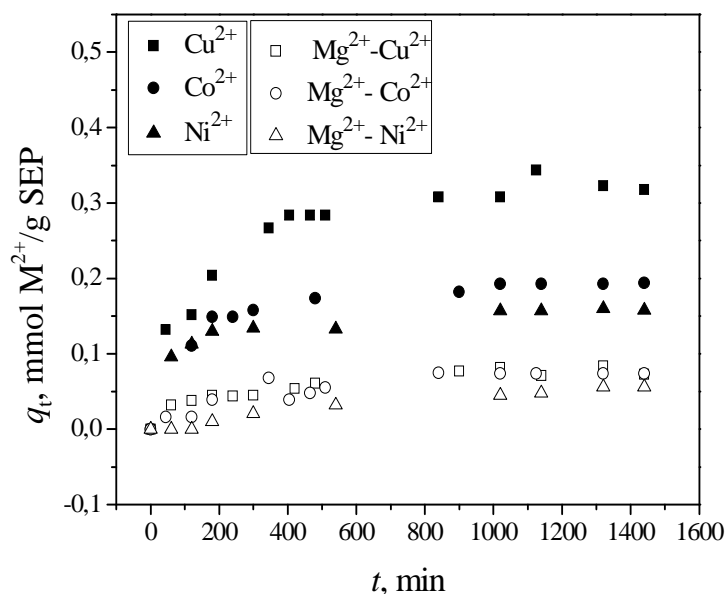
Stepen protonizacije i deprotonozacije površinskih funkcionalnih grupa sepiolita ( $\equiv\text{S-OH}$ ), koje predstavljaju glavna mesta na kojima se dešava specifična sorpcija zavisi od pH vrednosti. Kada je pH vrednost rastvora jednaka tački nultog naelektrisanja ( $7,4 \pm 0,1$ ), gustina površinskog naelektrisanja jednaka je nuli, odnosno broj pozitivno naelektrisanih grupa  $\equiv\text{SOH}_2^+$  jednak je broju negativno naelektrisanih mesta  $\equiv\text{SO}^-$ . Sa porastom pH vrednosti, pri  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{tn}}$ , povećava se broj negativno naelektrisanih  $\equiv\text{SO}^-$  grupa, dok sniženje pH, odnosno  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tn}}$ , dovodi do porasta broja pozitivno naelektrisanih  $\equiv\text{SOH}_2^+$  grupa. Pri  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tn}}$ ,  $\text{M}^{2+}$  joni i  $\text{H}^+$  joni mogu da stupaju u interakciju sa površinskim mestom ( $\equiv\text{S-OH}$ ) pri čemu dolazi do kompleksiranja ili protonizacije funkcionalne grupe. Pri visokom sadržaju  $\text{H}^+$  jona, tj pri niskoj pH vrednosti, raste broj protonizovanih grupa, površina postaje pozitivno naelektrisana što dovodi do smanjenja interakcije između površine sorbenta i katjona iz vodenog rastvora<sup>155</sup>.

Procesi jonske izmene i specifične sorpcije predstavljaju dominantne mehanizme sorpcije na  $\text{M}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu. Pošto ukupna količina  $\text{M}^{2+}$  jona, kao i količina koja se ukloni procesom jonske izmene ostaju skoro nepromenjene za različite pH vrednosti, može se zaključiti i da je količina  $\text{M}^{2+}$  jona koja se sorbuje specifičnom sorpcijom približna, odnosno da početna pH vrednost rastvora ne utiče bitno na proces specifične sorpcije na sepiolitu u opsegu pH vrednosti od 3,5 do 7,5 za  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jone, odnosno od 3,5 do 6 za  $\text{Cu}^{2+}$  jone. Ovakavi rezultati mogu se objasniti velikim afinitetom  $\text{M}^{2+}$  jona sa površinskim funkcionalnim grupama sepiolita.

Dogan i saradnici<sup>76</sup> ispitivali su uticaj pH vrednosti na sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona i utvrdili su da ona raste sa porastom pH. Promena sorpcije sa promenom pH po ovim autorima se može objasniti mehanizmom jonske izmene. U opsegu pH vrednosti 5 -8,2, količina sorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$  jona bila je jednaka količini otpuštenih  $\text{Mg}^{2+}$  jona, što je ukazivalo da je jonska izmena jedini mehanizam uklanjanja  $\text{Cu}^{2+}$  jona sorpcijom na sepiolitu. Porast sorbovane količine sa promenom pH vrednosti od  $\text{pH} = 2$  do  $\text{pH} = 8$  utvrdili su i Kara i saradnici<sup>72</sup> za sorpciju jona  $\text{Co}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu i ovakve rezultate takođe objasnili mehanizmom jonske izmene.

#### 9.4. KINETIKA SORPCIJE $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ I $\text{Ni}^{2+}$ JONA NA PRIRODNOM SEPIOLITU

Uticaj kontaktnog vremena (vremena uravnotežavanja) na sorpciju jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona, pri početnoj koncentraciji  $\text{M}^{2+}$  jona od  $100 \text{ mg/dm}^3$ , na temperaturi  $25^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} 5,6 \pm 0,1$ , kao i izdvajanje  $\text{Mg}^{2+}$  iz strukture prirodnog sepiolita usled jonske izmene dat je na slici 49.



**Slika 49.** Uticaj kontaktnog vremena na količinu sorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu i količinu jonski izmenjenih  $\text{Mg}^{2+}$  jona.

Poređenjem prikazanih zavisnosti, uočava se da se uspostavlja ravnoteža između prirodnog sepiolita i ispitivanih jona metala iz rastvora približno istom brzinom. Uočava se da se maksimum sorpcije, ravnotežno stanje, postiže posle ~ 400 minuta. Takođe se može uočiti da je uklanjanje jona iz rastvora dvostepeni proces. Na početku sorpcije, broj i dostupnost aktivnih mesta na površini sepiolita predstavlja pokretačku snagu za sorpciju jona  $M^{2+}$ , pa se ona odvija velikom brzinom. Zatim, ovu brzu fazu sorpcije jona sledi sporiji porast količine sorbovanih jona na sepiolitu, što je uslovljeno kako postepenim zauzimanjem aktivnih mesta na sepiolitu, tako i opadanjem koncentracije jona  $M^{2+}$  u rastvoru, pa se sorpcija sporije odvija.

U ciju utvrđivanja mehanizma sorpcije, stupnja koji određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa i konstanti brzina sorpcionih procesa, eksperimentalni rezultati su fitovani korišćenjem tri kinetička modela: jednačine pseudo-prvog reda predložene od Lagergen-a<sup>156</sup>, pseudo-drugog reda predložene od Ho i McKay<sup>157</sup> i model intračestične difuzije Weber-a i Morris-a<sup>158</sup>.

Lagergren-ova jednačina pseudo-prvog reda koristi se za sisteme u kojima se sorpcija odigrava po mehanizamukoji je prikazan jednačinom:



gde S predstavlja jedno aktivno mesto na površini sorbenta. Izraz za brzinu ove reakcije može se prikazati jednačinom:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (85)$$

gde  $q_t$  (mmol/g) predstavlja količinu sorbata vezanog u vremenu  $t$ ,  $q_e$  (mmol/g) je količina sorbata vezanog pri ravnoteži i dobija se iz eksperimentalnih podataka, a  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) je konstanta brzine pseudo-prvog reda. Integraljenjem izraza (85) za granične uslove  $t = 0$  do  $t = t$ , i  $q_t = 0$  do  $q_t = q_t$ , dobija se linearizovan oblik jednačine:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (86)$$



Model dobro fituje eksperimentalne rezultate ukoliko je zavisnost  $\log(q_e - q_t)$  od vremena  $t$  (min) linearna, i u tom slučaju se  $q_e$  i  $k_1$  mogu izračunati iz nagiba prave i preseka sa y osom.

Kinetički model drugog reda za sorpciju dvovalentnih metala biosorbentom postavljen je od strane Ho-a i McKay-a. Da bi se ovaj izraz baziran na ravnotežnom kapacitetu sorbenta razlikovao od izraza za kinetiku reakcije drugog reda baziranog na koncentraciji sorbata u rastvoru, Ho-ova jednačina naziva se jednačinom pseudo-drugog reda. Reakcije između aktivnih centara sorbenta ( $S^-$  i  $SH$ ) i jona dvovalentnih metala mogu se predstaviti jednačinama<sup>157</sup> :



Izraz za brzinu sorpcije opisane jednačinama (89) i (90) glasi:

$$\frac{d(S)_t}{dt} = k[(S)_0 - (S)_t]^2 \quad (89)$$

$$\frac{d(SH)_t}{dt} = k[(SH)_0 - (SH)_t]^2 \quad (90)$$

Veličine  $(S)_t$  i  $(SH)_t$  predstavljaju broj aktivnih centara okupiranih u vremenu  $t$ , a  $(S)_0$  i  $(SH)_0$  označavaju broj aktivnih centara dostupnih pri ravnotežnim uslovima. Polazeći od toga da je sorpcioni kapacitet proporcionalan broju zauzetih aktivnih centara na površini sorbenta, izraz za brzinu sorpcije može biti preuređen na način prikazan jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (91)$$

gde je  $k_2$  (g/mg min) je konstanta brzine pseudo-drugog reda. Razdvajanjem promenljivih dobija se izraz:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (92)$$

Kada se jednačine (92) integriše za granične uslove  $t = 0$  do  $t = t$ , i  $q_t = 0$  do  $q_t = q_t$ , dobija se integralni oblik jednačine pseudo-drugog reda:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (93)$$

i daljim preuređivanjem dolazi se do linearizovanog oblika:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (94)$$

Zavisnosti  $t/q_t$  od  $t$  je pravolinijska, sa nagibom  $1/q_e$  i odsečkom  $1/k_2 q_e^2$ .

Početna brzina sorpcije  $h$  (mmol/g min), takođe se može izračunati iz izraza (94) uz uslov da  $t \rightarrow 0$ :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (95)$$

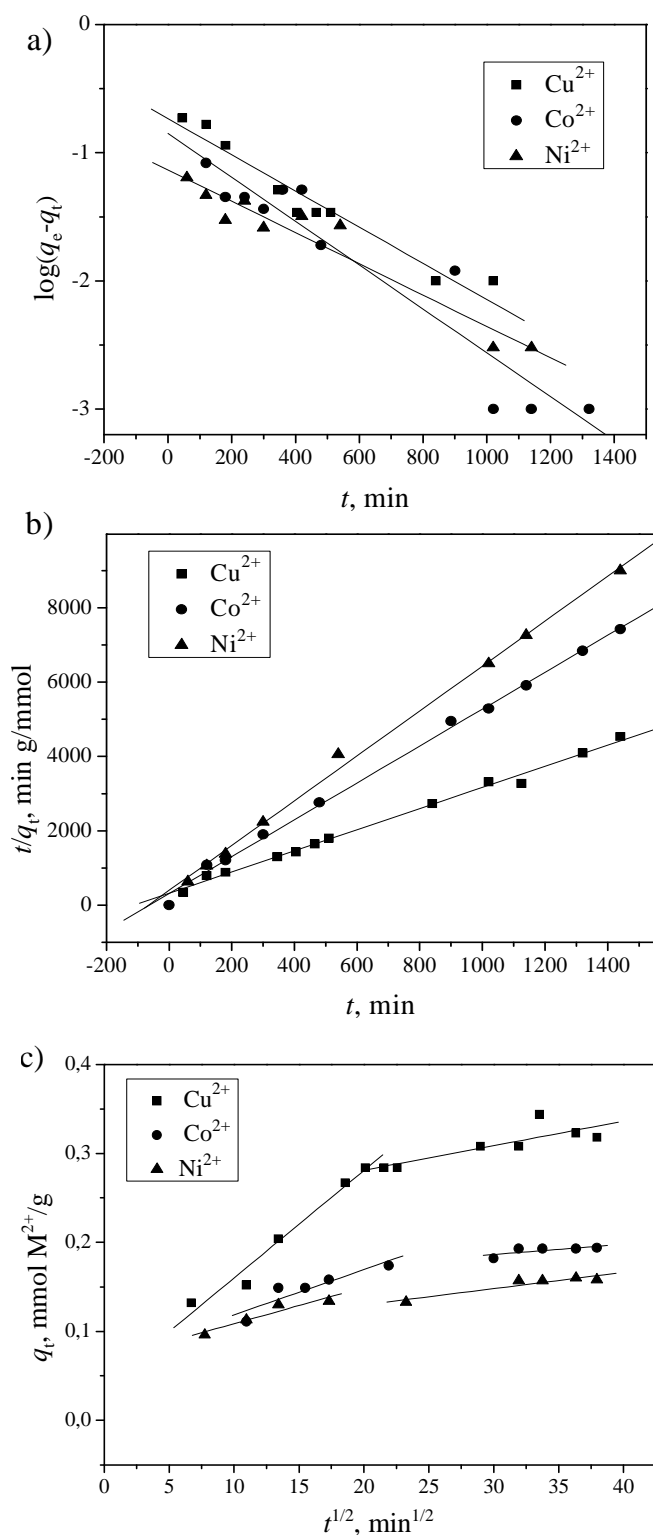
Jednačina modela intračestične difuzije može se prikazuje sledećim izrazom<sup>158</sup>:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (96)$$

gde su  $C$  odsečak i  $k_i$  (mmol/g·min<sup>1/2</sup>) konstanta brzine intrarčestičnog difuzionog modela koja se određuje iz nagiba pravolinijske zavisnosti  $q_t$  od  $t^{1/2}$ .

Grafička ilustracija jednačina 86, 94 i 96 data je na slici 50, a dobijeni kinetički parametri dati su u tabeli 10.

Na osnovu podataka iz tabele 10 zaključuje se da se kinetika sorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, koji pretpostavlja različite sorpcione mehanizme, kao što su: površinska kompleksacija, jonska izmena, rastvaranje/precipitacija<sup>157,159</sup>. Saglasno literaturi, činjenica da je kinetički model pseudo-drugog reda najpouzdaniji za opisivanje sorbent/sorbat sistema, ukazuje da sorpciona moć površine sorbenta zavisi od koncentracije sorbata.



**Slika 50.** Fitovanje eksperimentalnih rezultata kinetike sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu jednačinama pseudo-prvog reda (a), pseudo-drugog reda (b) i intračestičnog difuzionog modela (c).

**Tabela 10 .** Kinetički parametri sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu.

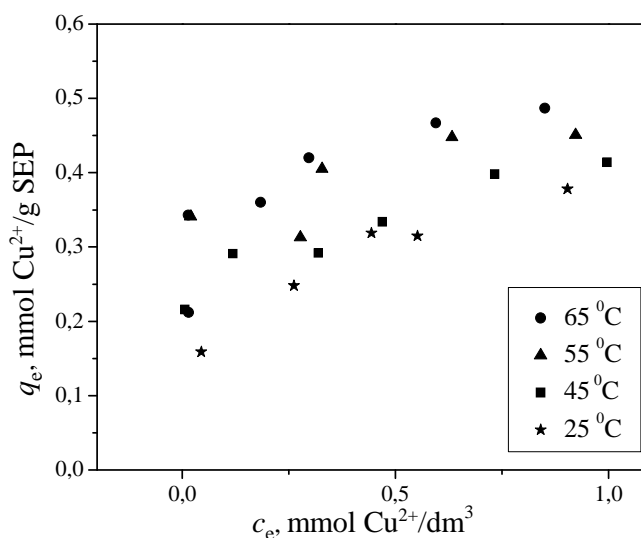
Kinetički model/Jon		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
Pseudo-prvog reda	$k_1$ (1/min)	0,00322	0,00398	0,00053
	$q_e$ (mmol/g)	0,184	0,147	0,074
	$R^2$	0,972	0,947	0,929
Pseudo-drugog reda	$k_2$ (g/mmol min)	0,025	0,078	0,092
	$q_e$ (mmol/g)	0,352	0,201	0,166
	$R^2$	0,995	0,997	0,997
	$h$ (mmol/g min)	0,0031	0,0030	0,0025
Intračestična difuzija	$k_i$ (mmol/g min <sup>1/2</sup> )	0,039	0,0677	0,0678
	$C$ (mmol/g)	0,012	0,005	0,004
	$R^2$	0,970	0,835	0,904

Sorpcija jona na čvrstoj fazi iz rastvora, sastoji se iz sledećih stupnjeva: prelaz sorbata iz mase rastvora do površine sorbenta, difuzija sa površine sorbenta u aktivna mesta u strukturi (intračestična difuzija) i zauzimanje aktivnog mesta putem kompleksiranja, specifične sorpcije, precipitacije, jonske izmene i dr<sup>160,161</sup>.

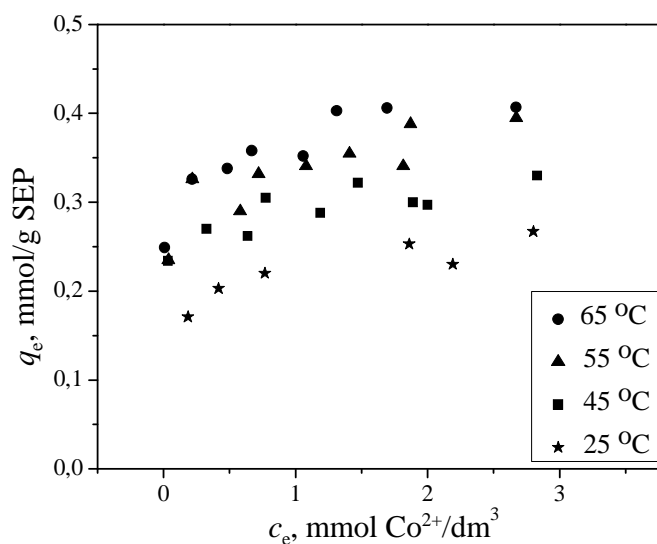
Na osnovu jednačine Weber-a i Morris-a (jednačina 96) može se utvrditi da li je intračestična difuzija stupanj koji određuje brzinu sorpcionog procesa. Na slici 50 uočavaju se dva linearna dela zavisnosti. Vrednosti  $k_i$  i  $C$  (prikazane u tabeli 10) određene su na osnovu prvog linearnog dela koji se odnosi na interčestičnu difuziju, dok drugi pravolinijski deo predstavlja plato, odnosno ukazuje na uspostavljanje ravnotežnog stanja. Činjenica da prava linija ne prolazi kroz koordinatni početak, ukazuje na to da difuzija nije ograničavajući stupanj, odnosno da zajedno sa unutarčestičnom difuzijom i neki drugi stupanj određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa. Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da je sorpcija jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na sepiolitu višestepen proces i obuhvata difuziju i procese jonske izmene i formiranje površinskih kompleksa.

## 9.5. TERMODINAMIKA SORPCIJE $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ I $\text{Ni}^{2+}$ JONA NA PRIRODNOM SEPIOLITU

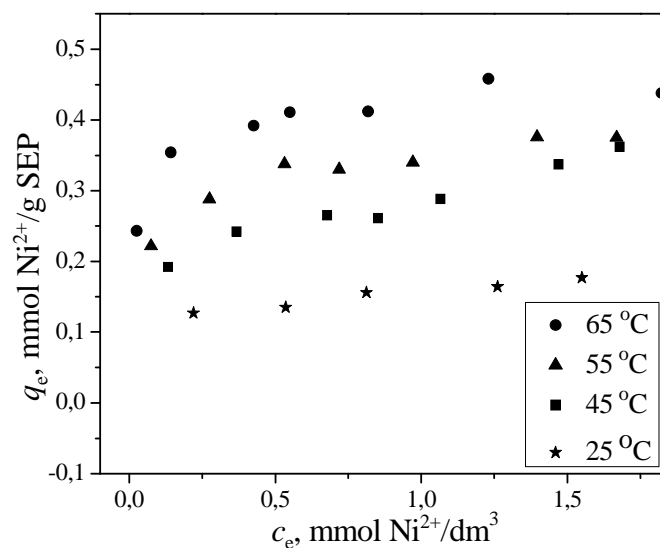
Na slikama 51, 52 i 53 date su izoterme za sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu na temperaturama od 45, 55 i 65 °C. Na osnovu prikazanih zavisnosti uočava se da količina sorbovanih jona na prirodnom sepiolitu raste sa porastom temperature za sva tri ispitana jona.



**Slika 51.** Sorpcione izoterme za jone  $\text{Cu}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.



**Slika 52.** Sorpcione izoterme za jone  $\text{Co}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.



**Slika 53.** Sorpcione izoterme za jone  $Ni^{2+}$  na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.

Uočava se da porast temperature dovode do velikog porasta sorpcije  $Ni^{2+}$  jona. Na temperaturama višim od 45 °C sorpcija  $Ni^{2+}$  prevazilazi sorpciju  $Co^{2+}$  jona, pa se afinitet površine sepiolita prema ispitanim jonima može predstaviti nizom:  $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ , za razliku od rezultata na temperaturi od 25 °C, pri kojoj je uočen veći afinitet površine prema  $Co^{2+}$  jonima.

Na osnovu vrednosti parametara sorpcije određenih korišćenjem Langmuir-ovog modela i koeficijenata korelacije koji su približno jednaki jedinici (tabela 11) može se zaključiti da se sorpcija sva tri ispitana jona na prirodnom sepiolitu na temperaturama od od 45, 55 i 65 °C, kao i na temperaturi od 25 °C, može uspešno opisati Langmuir-ovim modelom sorpcione izoterme.

**Tabela 11.** Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog modela za sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu na različitim temperaturama.

Jon	Temperatura (K)	Langmuir-ov model		
		$R^2$	$q_m$ (mmol/g sep)	$K_L$ (dm <sup>3</sup> /mmol)
$\text{Cu}^{2+}$	318	0,986	0,428	13,87
	328	0,986	0,476	16,35
	338	0,995	0,497	28,78
$\text{Co}^{2+}$	318	0,992	0,329	11,00
	328	0,995	0,387	11,00
	338	0,995	0,416	12,87
$\text{Ni}^{2+}$	318	0,985	0,362	4,80
	328	0,998	0,394	10,40
	338	0,998	0,453	22,53

Sorpcija na različitim temperaturama može se opisati Van't Hoff-ovom jednačinom:

$$\left[ \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right] = - \frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{R} \quad (97)$$

gde je:  $K$ - konstanta ravnoteže,  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  (kJ/mol)-promena entalpije sorpcije,  $R$  (8,314 J/molK) – univerzalna gasna konstanta i  $T$  (K) – temperatura.

Termodinamički parametri, standardna promena entalpije sorpcije  $\Delta H^\circ$  (J/mol) i standardna promena entropije sorpcije  $\Delta S^\circ$  (J/mol K), izražavaju se jednačinom:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (98)$$

Crtanjem grafika zavisnosti  $\ln K$  od  $1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ), dobija se prava linija, iz čijeg se nagiba i odsečka na y-osi mogu odrediti standardna promena entalpije i promena entropije sorpcije,  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$ .

Standardna promena Gibbs-ove energije  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) može se izračunati primenom jednačine:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (99)$$

U literaturi se mogu pronaći različiti načini određivanja konstante ravnoteže  $K$  i termodinamičkih parametara. Neki autori<sup>162-165</sup> smatraju da se efekat temperature na sorpciju može razmatrati preko koeficijenta raspodele sorbata između sorbenta i tečne faze,  $K_d$  koji se izražava, za različite temperature, jednačinom:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (100)$$

Koeficijent  $K_d$  ima jedinicu  $\text{dm}^3/\text{g}$  sorbenta ili  $\text{dm}^3/\text{mol}$ . Milonjić smatra da  $K_d$  treba prevesti u bezdimenzionalnu veličinu množenjem faktorom 1000 kada je jedinica  $\text{dm}^3/\text{g}$  ( $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ ml}$  ili  $\text{g}$ , uzevši da je gustina  $\approx 1 \text{ g/cm}^3$ ) odnosno sa  $55,5 \text{ mol/dm}^3$  (broj molova vode po litru rastvora) kada je jedinica  $\text{dm}^3/\text{mol}$ <sup>162</sup>. Sličan pristup, množenje vrednosti  $K_d$  faktorom 55,5, koristili su i Kumar i saradnici ispitujući sorpciona svojstva nano-alumine<sup>163</sup>.

Druga grupa autora<sup>164-166</sup> predlaže sledeću jednačinu za izračunavanje koeficijenta raspodele:

$$K_d = \frac{c_s}{c_e} \quad (101)$$

gde je:  $c_s$  – količina sorbovanih jona na sorbentu u stanju ravnoteže u  $\text{mg/dm}^3$  ili  $\text{mol/dm}^3$  i  $c_e$  – količina jona u rastvoru u stanju ravnoteže u  $\text{mg/dm}^3$  ili  $\text{mol/dm}^3$ .

Liu<sup>167</sup> smatra da prilikom određivanja konstante ravnoteže treba uzeti u obzir i aktivnost sorbata u rastvoru u stanju ravnoteže,  $a_e$ :

$$K = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e) \cdot a_e} \quad (102)$$

gde je  $\theta_e$  - stepen pokrivenosti, odnosno broj mesta na sorbentu koja su pokrivena sorbatom u odnosu na ukupan broj mesta dostupnih za sorpciju. Ako se sorpcija dešava do formiranja monomolekulskog sloja sorbata, onda je maksimalna



količina sorbovane supstance jednaka broju aktivnih mesta, odnosno  $\theta_e = q/q_{\max}$

Aktivnost supstance povezana je sa koncentracijom prema jednačini:

$$a_e = \gamma_e \frac{c_e}{c_s} \quad (103)$$

gde je  $\gamma_e$  - koeficijent aktivnosti sorbata u stanju ravnoteže i  $c_s$  – standardna koncentracija rastvora jednaka 1 mol/dm<sup>3</sup>. Kada se jednačina (102) uvrsti u jednačinu (103) sledi:

$$K = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e) \cdot \gamma_e \cdot c_e} \cdot (1\text{mol/dm}^3) \quad (104)$$

Uzimajući u obzir zavisnost konstante  $K_L$ , određenene na osnovu Langmuir-ovog modela sorpcije, od  $\theta_e$ , (105), dobija se zavisnost (106):

$$K_L = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e) \cdot c_e} \quad (105)$$

$$K = \frac{K_L}{\gamma_e} \cdot (1\text{mol/dm}^3) \quad (106)$$

Standardnu promenu Gibss-ove energije procesa sorpcije moguće je izračunati prema jednačini:

$$\Delta G^o = -RT \ln \left[ \frac{K_L}{\gamma_e} \cdot (1\text{mol/dm}^3) \right] \quad (107)$$

Koeficijent aktivnosti vrste u rastvoru, po Debye-Huckel-ovom zakonu, zavisi od jonske jačine rastvora ( $I_e$ ) i od naelektrisanja sorbata ( $z$ ):

$$\log \gamma_e = -Az^2 I_e^{1/2} \quad (108)$$

Za neutralne sorbate, jednačina (107) primenom jednačine (108) prelazi u:

$$\Delta G^o = -RT \ln [K_L \cdot (1\text{mol/dm}^3)] \quad (109)$$

Vrednost standardne promene Gibss-ove energije sorpcije neutralnih sorbata izračunava se na osnovu vrednosti konstante  $K_L$  (u dm<sup>3</sup>/mol), određene primenom Langmuir-ovog modela sorpcije. Jednačina (109) može se primeniti za određivanje

termodinamičkih parametara sorpcije naelektrisanih sorbata, odnosno jona, samo u slučaju razblaženih rastvora, kada je jonska jačina zanemarljiva i kao posledica toga vrednost koeficijenta aktivnosti jona postaje približno jednaka jedinici.

Termodinamički parametri sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu, standardna promena entalpije sorpcije  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol), i entropije sorpcije  $\Delta S^\circ$  (J/mol K) određeni iz pravolinijske zavisnosti  $\ln K_L$  od  $1/T$ , i standardna promena Gibbs-ove energije sorpcije određene primenom jednačine (109) i prikazani su u tabeli 12. Na osnovu tabele uočava se da su vrednosti promena entalpije sorpcije  $\Delta H^\circ$  pozitivne što ukazuje na endotermni proces što je u skladu sa položajem sorpcionih izoterma za različite temperature. Vrednosti promene entropije sorpcije  $\Delta S^\circ$  su takođe pozitivne.

**Tabela 12.** Standardne promene Gibbs-ove energije,  $\Delta G^\circ$ , entalpije,  $\Delta H^\circ$  i entropije  $\Delta S^\circ$  sorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu.

Jon	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			298 K	318 K	328 K	338 K
$\text{Cu}^{2+}$	26,11	162,0	-22,17	-25,40	-27,03	-28,66
$\text{Co}^{2+}$	12,52	116,0	-22,06	-24,40	-25,54	-26,70
$\text{Ni}^{2+}$	35,00	184,0	-20,65	-22,40	-25,23	-27,61

Vrednosti  $\Delta G^\circ$  prikazane u tabeli se nalaze u intervalu vrednosti -22,22 kJ/mol i -28,87 kJ/mol za sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$  jona, -22,22 kJ/mol i -26,60 kJ/mol za sorpciju  $\text{Co}^{2+}$  jona i -20,65 kJ/mol -27,61 kJ/mol za sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Negativne vrednosti  $\Delta G^\circ$  ukazuju na to da je sorpcija jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na prirodnom sepiolitu spontan proces, kao i na to da je najjača interakcija površine sa  $\text{Cu}^{2+}$  jonima. Vrednosti takođe ukazuju na hemijsku interakciju između sorbata i sorbenta, odnosno na hemisorpciju.

Veliki porast sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona na višim temperaturama ukazuje na postojanje energetske barijere, odnosno na to da je potrebno uložiti energiju da se ostvari proces sorpcije na sepiolitu.

Joni metala su u vodenom rastvoru okruženi molekulima vode. Da bi se ostvarila interakcija između jona metala i površine sorbenta potrebno je uložiti energiju da bi

došlo do uklanjanja hidratacionog omotača, odnosno do dehidracije koja predstavlja endotermni proces. Pošto je potrebna energija veća od energije koja se oslobađa pri interakciji sorbata i sorbenta, proces sorpcije jona na čvrstoj fazi predstavlja endotermni proces, odnosno zahteva ulaganje energije u sistem.

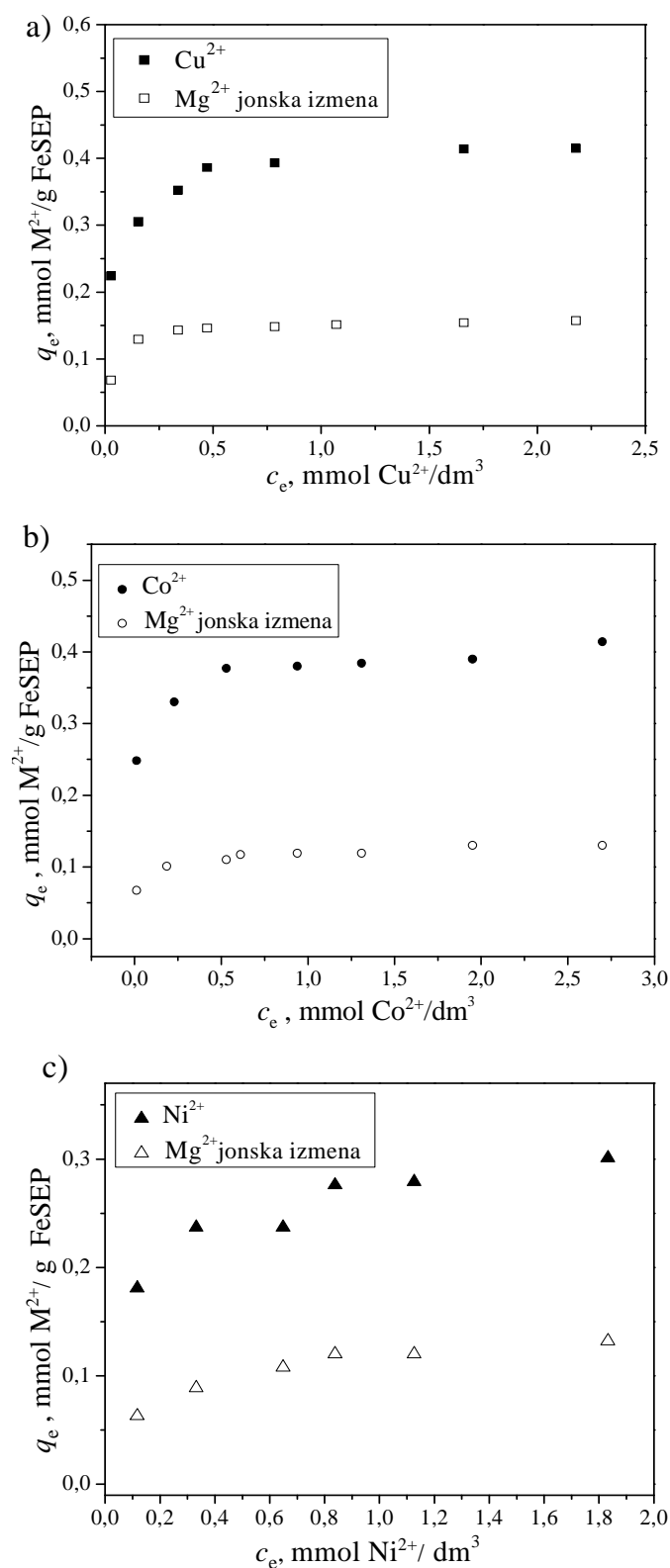
Neki autori afinitet sorbenta prema različitim jonima iz rastvora objašnjavaju upravo vrednostima hidratacione energije<sup>168,169</sup>. Što je veća vrednost hidratacione energije i radijusa hidratisanog jona, joni metala teže gube molekule vode koji ih okružuju, odnosno teže se sorbuju. Vrednosti hidratacione energije za ispitane jone su slične:  $\text{Cu}^{2+}$  (- 2100 kJ/mol),  $\text{Co}^{2+}$  (- 2054 kJ/mol) i  $\text{Ni}^{2+}$  (- 2106 kJ/mol)<sup>170</sup> i nisu u skladu sa eksperimentalno utvrđenim afinitetom površine sepiolita ka  $\text{M}^{2+}$  jonima.

Ispitivani joni su istog naelektrisanja i sličnih radijusa hidratisanog jona kao i slične elektronegativnosti. Vrednosti kristalografskih radijusa, kao ni vrednosti hidratacione energije nemaju značajan uticaj na kapacitet sorpcije. Veći afinitet sepiolita prema  $\text{Cu}^{2+}$  jonima potiče od veće vrednosti konstante hidrolize ovog jona u odnosu na  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ , što uzrokuje veću specifičnu sorpciju. Međutim, vrednosti konstante hidrolize za  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jone su približne. Na osnovu analize navedenih faktora koji mogu uticati na proces specifične sorpcije i jonske izmene, kao i na dehidraciju, ne može se objasniti razlika u afinitetu sorpcije  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na prirodnom sepiolitu na sobnoj i na višim temperaturama.

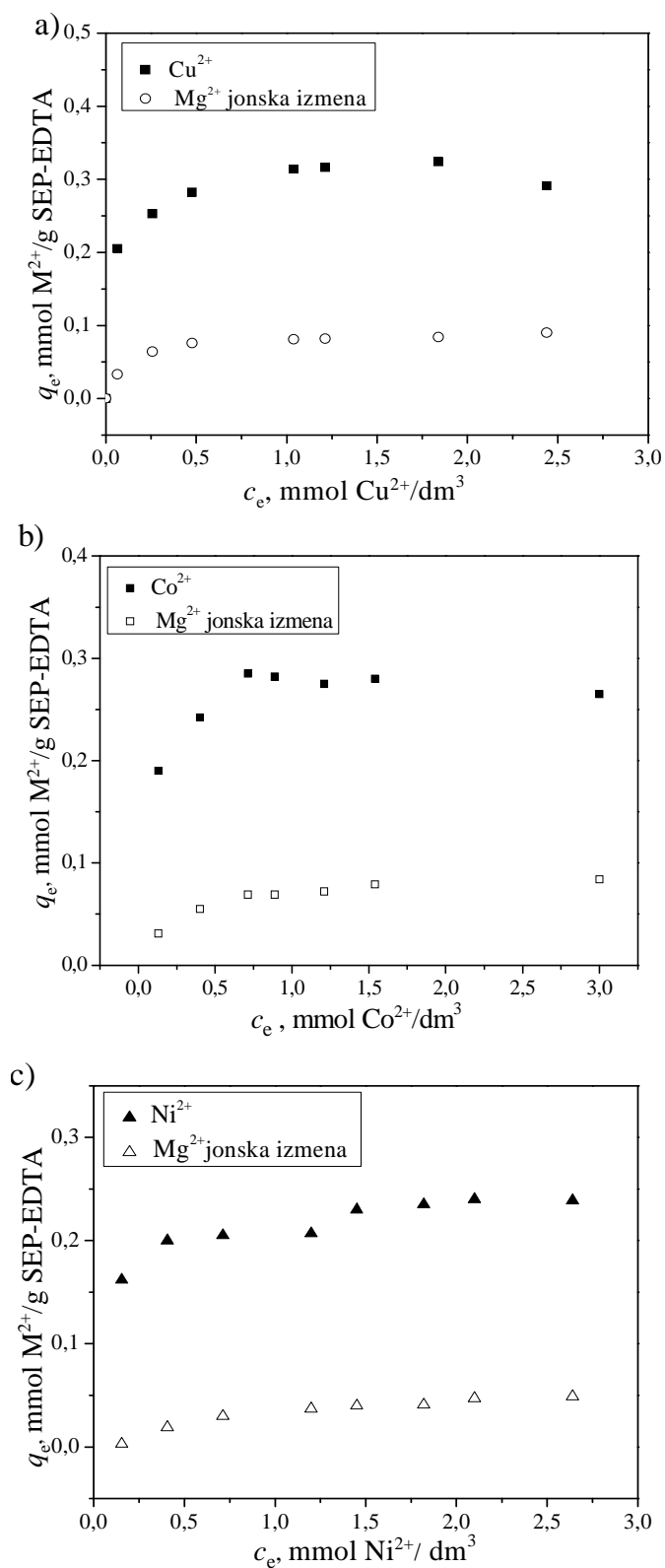
## 10. SORPCIJA JONA NA MODIFIKOVANIM SEPIOLITIMA

Zavisnost količine sorbovanih jona od ravnotežnih koncentracija jona u rastvoru (sorpcione izoterme), prikazane su na slikama 53-57 u cilju određivanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta uzoraka i uticaja postupka modifikacije na sorpcioni kapacitet.

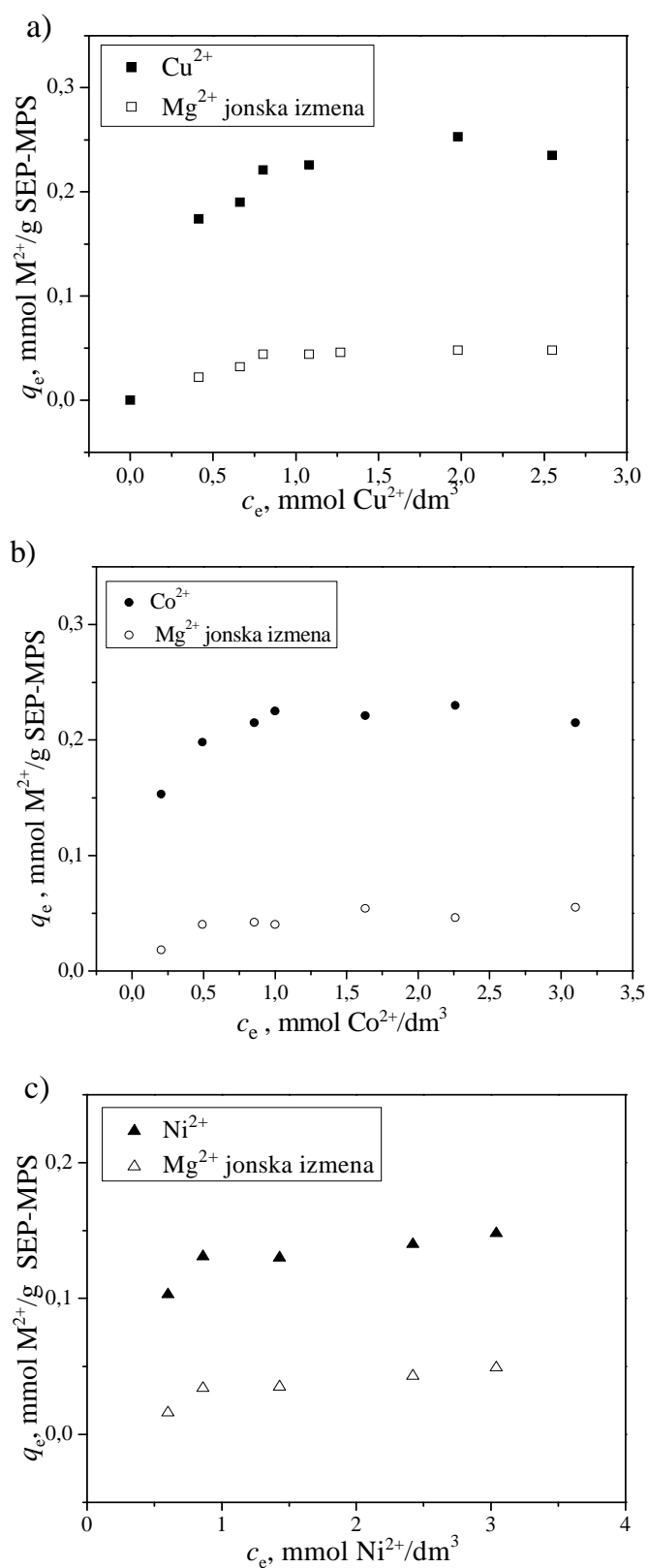
Oblik sorpcionih izotermi za  $\text{M}^{2+}$  jone je sličan za sve ispitane čvrste sorbente. Na zavisnostima se uočava najpre skokovit porast sorpcije pri nižim polaznim koncentracijama, a zatim blag porast uz dostizanje ravnoteže.



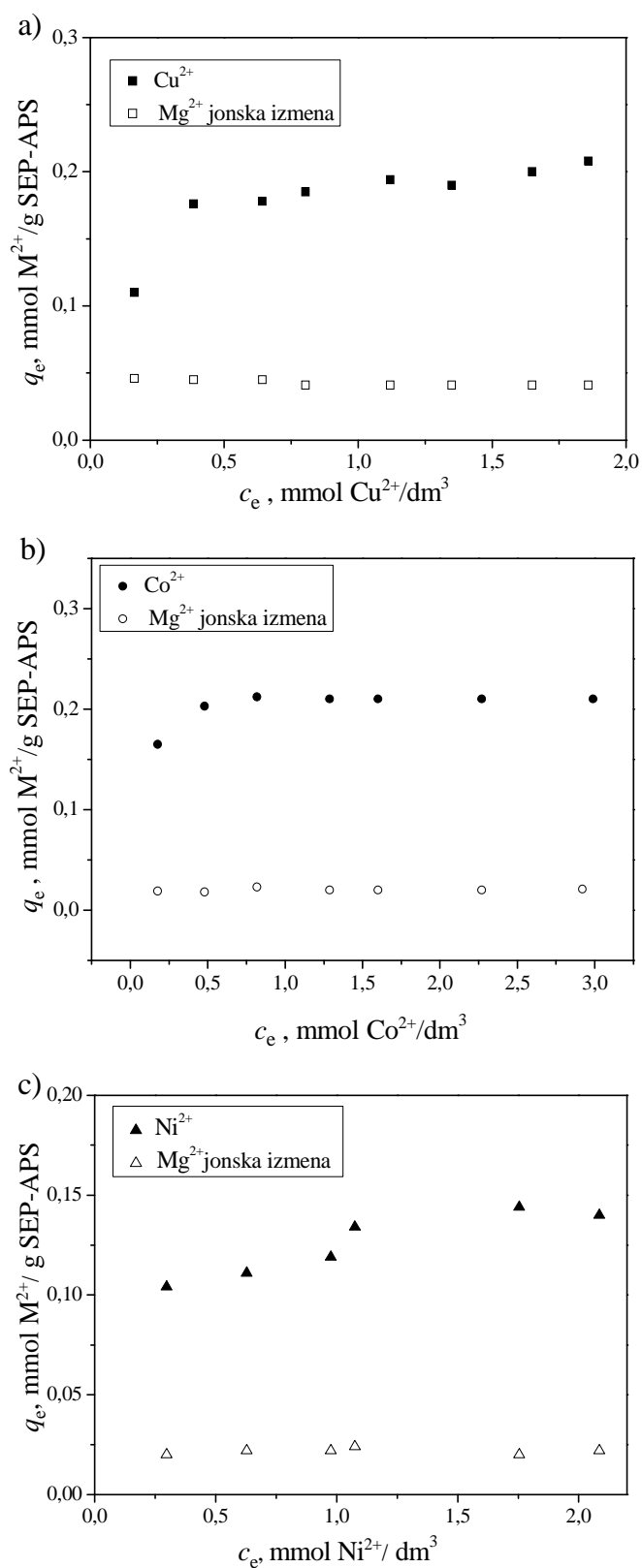
**Slika 54.** Sorpcione izoterme za jone  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Co}^{2+}$  (b) i  $\text{Ni}^{2+}$  (c) na uzorku Fe-SEP i zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}$ /g sepiolita) od  $c_e$  (mmol  $\text{M}^{2+}$ /dm<sup>3</sup>).



**Slika 55.** Sorpcione izoterme za jone  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Co}^{2+}$  (b) i  $\text{Ni}^{2+}$  (c) na uzorku SEP-EDTA i zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}$ /g sepiolita) od  $c_e$  (mmol  $\text{M}^{2+}$ /dm<sup>3</sup>).



**Slika 56.** Sorpcione izoterme za jone  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Co}^{2+}$  (b) i  $\text{Ni}^{2+}$  (c) na uzorku SEP-MPS i zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}/\text{g}$  sepiolita) od  $c_e$  (mmol  $\text{M}^{2+}/\text{dm}^3$ ).



**Slika 57.** Sorpcione izoterme za jone  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Co}^{2+}$  (b) i  $\text{Ni}^{2+}$  (c) na uzorku SEP-APS i zavisnost  $q_e$  (mmol  $\text{Mg}^{2+}$ /g sepiolita) od  $c_e$  (mmol  $\text{M}^{2+}$ /dm<sup>3</sup>).

Langmuir-ov, Frojndlih-ov i DKR model primenjeni su na eksperimentalne rezultate, a izračunati karakteristični parametri, kao i odgovarajući koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) sistematizovani su u Tabeli 13. Za sve ispitivane parove sorbent - sorbovani jon vrednosti faktora  $R^2$  ukazuju na dobru korelaciju između eksperimentalnih rezultata i Langmuir-ovog modela. Takođe, dobro slaganje postoji između vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta dobijenih eksperimentalno, sa platoa grafika  $q_e-c_e$  i vrednosti dobijenih primenom Langmuir-ove jednačine.

**Tabela 13.** Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i DKR modela za sorpciju  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  jona na modifikovanim sepiolitima na  $25^0C$ .

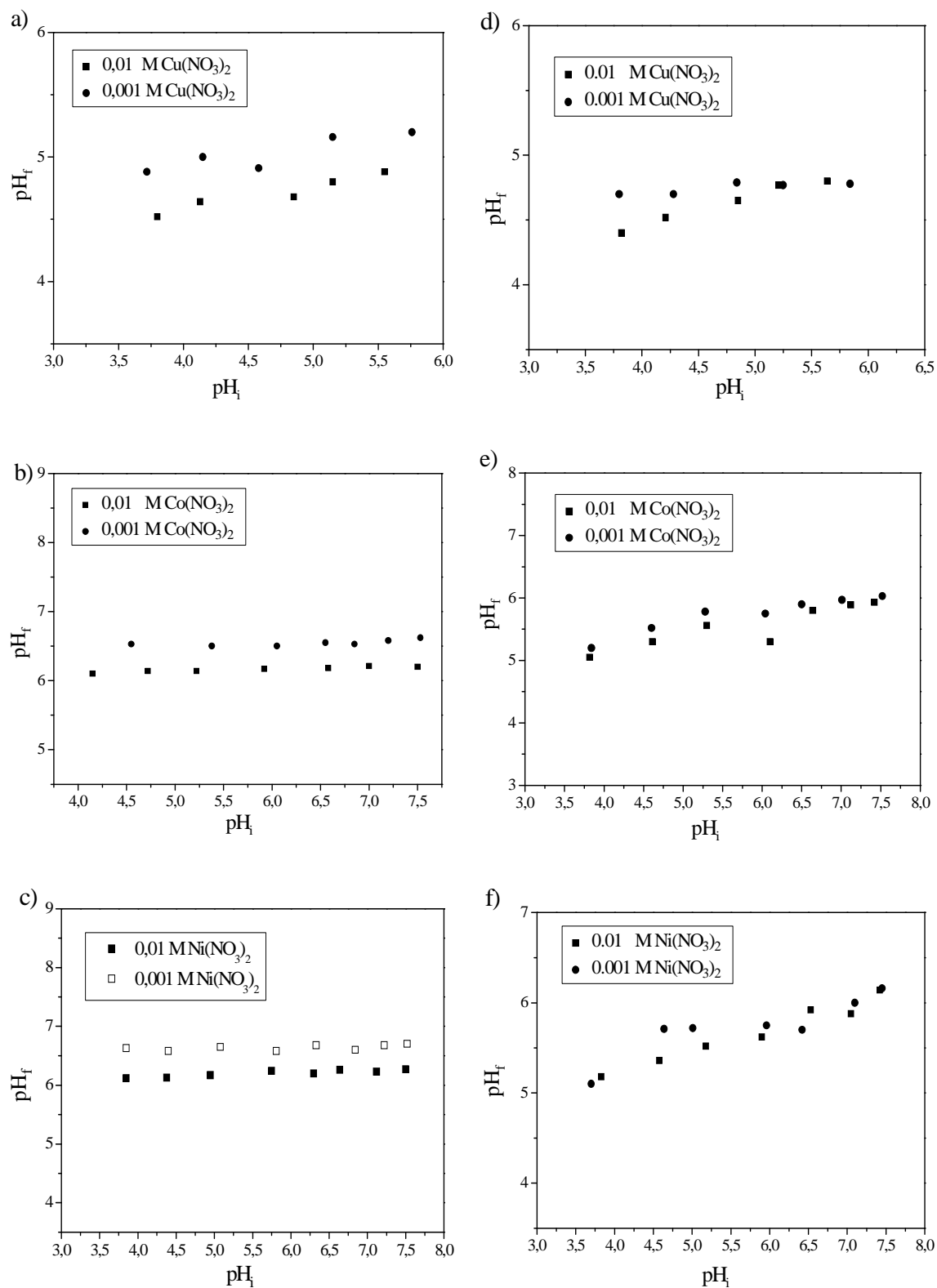
Jon/Uzorak		Langmuir-ov model			Freundlich-ov model			DKR model		
		$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$	$q_m$	$\beta$	$R^2$
$Cu^{2+}$	Fe-SEP	19,31	0,425	0,999	0,397	6,91	0,942	0,403	$7,73 \cdot 10^{-9}$	0,954
	SEP-EDTA	69,36	0,307	0,993	0,296	0,118	0,852	0,311	$9 \cdot 10^{-9}$	0,910
	SEP-MPS	6,45	0,261	0,980	0,219	0,155	0,665	0,262	$4,6 \cdot 10^{-9}$	0,800
	SEP-APS	8,19	0,214	0,990	0,180	0,198	0,734	0,200	$2,3 \cdot 10^{-8}$	0,900
$Co^{2+}$	Fe-SEP	17,67	0,413	0,998	0,380	10,98	0,972	0,386	$3,87 \cdot 10^{-9}$	0,918
	SEP-EDTA	370	0,269	0,996	0,265	0,116	0,653	0,386	$1,4 \cdot 10^{-8}$	0,914
	SEP-MPS	51,6	0,218	0,992	0,206	0,126	0,708	0,230	$2,04 \cdot 10^{-8}$	0,950
	SEP-APS	38,0	0,210	0,990	0,219	0,114	0,517	0,239	$1,66 \cdot 10^{-8}$	0,755
$Ni^{2+}$	Fe-SEP	7,49	0,317	0,994	0,273	5,55	0,941	0,286	$1,50 \cdot 10^{-8}$	0,897
	SEP-EDTA	7,52	0,251	0,996	0,214	0,134	0,093	0,286	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0,899
	SEP-MPS	3,45	0,160	0,992	0,119	8,40	0,153	0,128	$2,05 \cdot 10^{-8}$	0,332
	SEP-APS	4,43	0,155	0,972	0,128	0,209	0,900	0,143	$2,8 \cdot 10^{-8}$	0,694



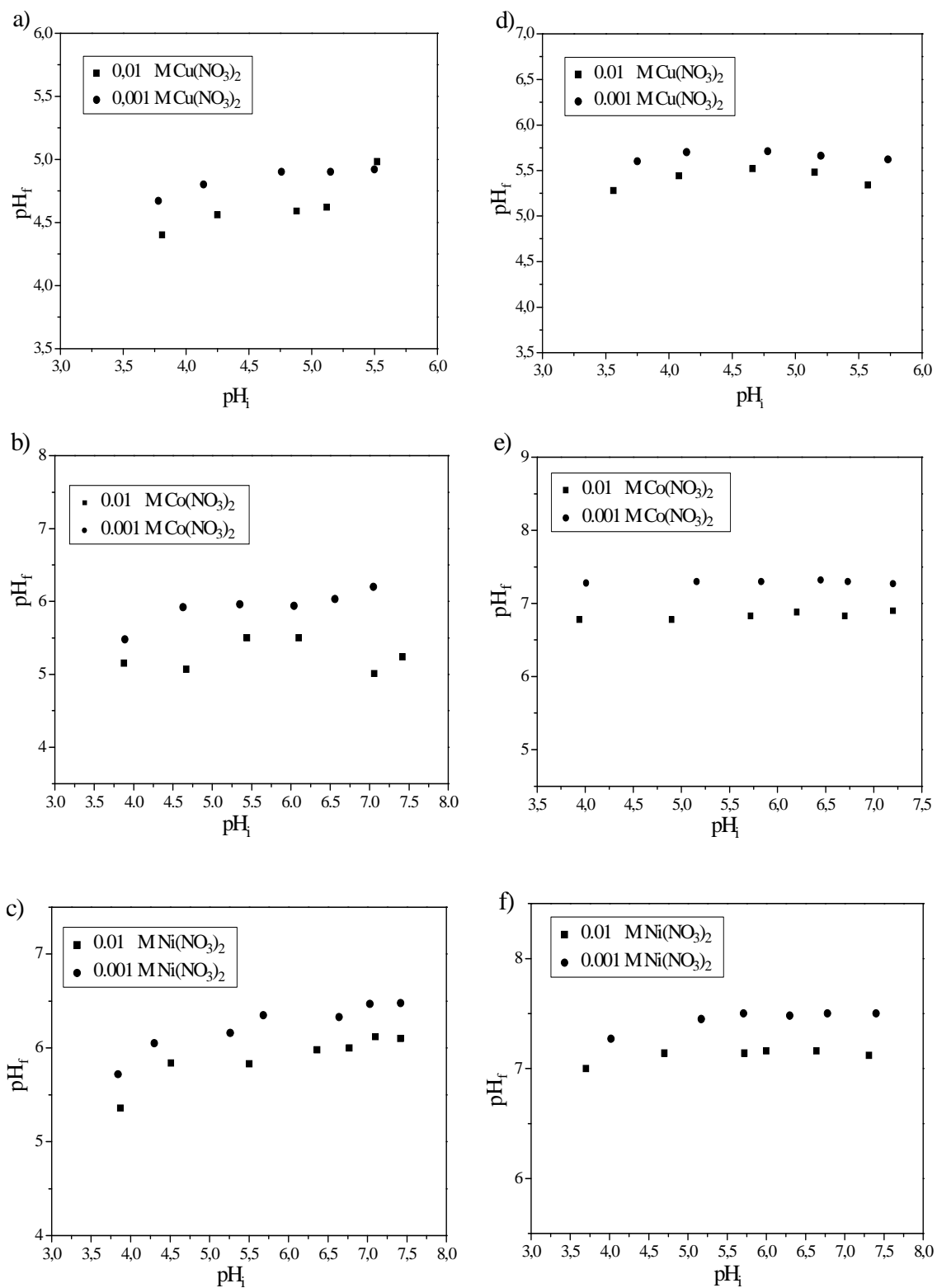
Poređenjem maksimalnih sorpcionih kapaciteta primećuje se da nije došlo do promene afiniteta površine modifikovanih prahova u odnosu na prirodni sepiolit, odnosno da je u slučaju svih ispitanih sorbenata najveća sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  jona, zatim  $\text{Co}^{2+}$  jona, a najmanja sorpcija  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Afinitet ispitanih sorbenata prema  $\text{M}^{2+}$  jonima se na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 13 i vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta za sorpciju na nemodifikovanom sepiolitu (tabela 9) može prikazati sledećim nizovima: Fe-SEP > SEP > SEP-EDTA > SEP-MPS > SEP-APS u slučaju sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona; Fe-SEP > SEP-EDTA ~ SEP > SEP-MPS > SEP-APS u slučaju sorpcije  $\text{Co}^{2+}$  jona i Fe-SEP > SEP-EDTA > SEP > SEP-MPS > SEP-APS u slučaju sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Postupak modifikacije prirodnog sepiolita merkpto-silanom i amino-silanom nije doveo do formiranje sorbenata sa željenim sorpcionim karakteristikama, odnosno nije doveo do porasta interakcije između organo-modifikovanih sepiolita i katjona iz vodenih rastvora. Kapacitet sorpcije uzoraka SEP-MPS i SEP-APS prema sva tri ispitana jona je znatno manji u odnosu na kapacitet sorpcije prirodnog sepiolita. Povećanje sorpcionog kapaciteta uočava se kod uzoraka modifikovanih oksidima gvožđa i rastvorom natrijumove soli N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline. Sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  jona na uzorku Fe-SEP na sobnoj temperaturi je neznatno povećana u odnosu na nemodifikovani sepiolit, dok je sorpcija  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona značajno povećana. Kapacitet sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona na uzorku SEP-EDTA je veći, a kapacitet sorpcije  $\text{Co}^{2+}$  jona približan kapacitetu sorpcije na prirodnom sepiolitu, dok je uzorak pokazao manju efikasnost za uklanjanje  $\text{Cu}^{2+}$  jona.

## 10.1. ISPITIVANJE MEHANIZMA SORPCIJE KATJONA NA MODIFIKOVANIM SEPIOLITIMA

U cilju utvrđivanja mehanizma sorpcije  $\text{M}^{2+}$  jona na modifikovanim sepiolitima, praćeni su procesi jonske izmene i specifične sorpcije jona, odnosno određena je količina  $\text{Mg}^{2+}$  jona koja se otpusti tokom sorpcije usled procesa jonske izmene i tačka nultog naelektrisanja u rastvorima  $\text{M}^{2+}$  jona, koja je zatim upoređena sa vrednošću tačke nultog naelektrisanja praha u indiferentnom elektrolitu.



**Slika 58.** Određivanje tačke nultog naelektrisanja uzoraka Fe-SEP (a, b, c) i SEP-EDTA (d,e,f) u rastvorima  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  i  $Ni(NO_3)_2$ .



**Slika 59.** Određivanje tačke nultog naelektrisanja uzoraka SEP-MPS (a, b, c) i SEP-APS (d,e,f) u rastvorima  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  i  $Ni(NO_3)_2$ .

Zavisnosti konačne ( $pH_f$ ) od početne ( $pH_i$ ) pH vrednosti pri uravnotežavanju uzoraka modifikovanih sepiolita sa rastvorima  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  i  $Ni(NO_3)_2$  koncentracije 0,01 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup> (slike 57-59) ukazuju na to da je došlo do pomeranja položaja tačke nultog naelektrisanja u rastvorima  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  jona ka nižim pH vrednostima u odnosu na vrednost koja je utvrđena u rastvoru indiferentnog elektrolita  $KNO_3$  iste koncentracije, odnosno da je došlo do specifične sorpcije ispitanih jona na modifikovanim sepiolitima. Sumarni prikaz vrednosti tačke nultog naelektrisanja funkcionalizovanih sepiolita dat je u Tabeli 14.

**Tabela 14** Vrednosti tačke nultog naelektrisanja modifikovanih sepiolita u rastvorima  $M(NO_3)_2$  koncentracije 0,01 i 0,001 mol/dm<sup>3</sup>.

UZORAK	SEP	Fe-SEP	SEP-EDTA	SEP-MPS	SEP-APS
$pH_{tnn}$ ( $KNO_3$ )	7,4±0,1	8,5 ±0,1	7,0±0,1	7,7±0,1	10,0±0,1
$pH_{tnn}$ (0,01 M $Cu(NO_3)_2$ )	4,4±0,1	4,7±0,1	4,6±0,1	4,6±0,1	5,3±0,1
$pH_{tnn}$ (0,001 M $Cu(NO_3)_2$ )	4,6±0,1	5,1±0,1	4,8±0,1	4,9±0,1	5,6±0,1
$\Delta pH_{tnn}$ (0,01 M $Cu(NO_3)_2$ )	<b>3,0±0,1</b>	<b>3,8±0,1</b>	<b>2,4±0,1</b>	<b>3,1±0,1</b>	<b>4,7±0,1</b>
$\Delta pH_{tnn}$ (0,001M $Cu(NO_3)_2$ )	<b>2,8±0,1</b>	<b>3,4±0,1</b>	<b>2,2±0,1</b>	<b>2,8±0,1</b>	<b>4,4±0,1</b>
$pH_{tnn}$ (0,01 M $Co(NO_3)_2$ )	6,2±0,1	6,2±0,1	5,3±0,1	5,5±0,1	6,9±0,1
$pH_{tnn}$ (0,001 M $Co(NO_3)_2$ )	6,5±0,1	6,5±0,1	5,8±0,1	5,9±0,1	7,2±0,1
$\Delta pH_{tnn}$ (0,01 M $Co(NO_3)_2$ )	<b>1,2±0,1</b>	<b>2,3±0,1</b>	<b>1,7±0,1</b>	<b>2,2±0,1</b>	<b>3,1±0,1</b>
$\Delta pH_{tnn}$ (0,001 M $Co(NO_3)_2$ )	<b>0,9±0,1</b>	<b>2,0±0,1</b>	<b>1,2±0,1</b>	<b>1,8±0,1</b>	<b>2,8±0,1</b>
$pH_{tnn}$ (0,01 M $Ni(NO_3)_2$ )	6,5±0,1	6,3±0,1	5,6±0,1	6,0±0,1	7,2±0,1
$pH_{tnn}$ (0,001 M $Ni(NO_3)_2$ )	6,8±0,1	6,6±0,1	5,8±0,1	6,3±0,1	7,5±0,1
$\Delta pH_{tnn}$ (0,01 M $Ni(NO_3)_2$ )	<b>0,9±0,1</b>	<b>2,2±0,1</b>	<b>1,4±0,1</b>	<b>1,7±0,1</b>	<b>2,8±0,1</b>
$\Delta pH_{tnn}$ (0,001 M $Ni(NO_3)_2$ )	<b>0,6±0,1</b>	<b>1,9±0,1</b>	<b>1,2±0,1</b>	<b>1,4±0,1</b>	<b>2,5±0,1</b>

Pri istoj početnoj koncentraciji, pomeranje  $pH_{tnn}$  za sve sorbente je izraženije u slučaju  $Cu^{2+}$  jona nego u slučaju  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  jona, odnosno najveća je specifična sorpcija  $Cu^{2+}$  jona, zatim  $Co^{2+}$  jona i najmanja  $Ni^{2+}$  jona. Afinitet sorpcije mehanizmom

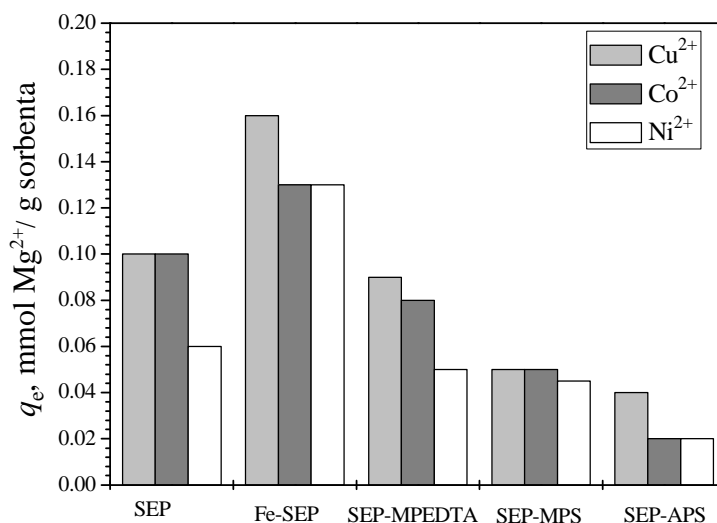
specifične sorpcije svih modifikovanih sepiolita prema ispitivanim jonima, može se prikazati istim nizom kao u slučaju sorpcije na prirodnom sepiolitu:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

Specifičnom sorpcijom  $\text{M}^{2+}$  jona na površinskim funkcionalnim grupama uzoraka sepiolita formiraju se kompleksi  $(\text{S-O})_2\text{-M}$  ili  $\text{S-O-M}^+$ , pri čemu  $\text{H}^+$  joni prelaze u rastvoru, što dovodi do sniženja  $\text{pH}_{\text{tnn}}$ . Količina  $\text{H}^+$  jona koja se otpusti u rastvor, određena na osnovu promene koncentracije  $\text{H}^+$  jona koja odgovara vrednosti  $\text{pH}_{\text{tnn}}$  u indiferentnom elektrolitu i koncentracije  $\text{H}^+$  jona koja odgovara vrednosti  $\text{pH}_{\text{tnn}}$  u rastvoru  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  koncentracije 0,001M upotrebljena je kao pokazatelj stepena specifične sorpcije. Do porasta ove količine dolazi pri sorpciji  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na svim modifikovanim uzorcima u odnosu na prirodni sepiolit, na osnovu čega se može zaključiti da dolazi do porasta specifične sorpcije  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na modifikovanim sepiolitima. Pri sorpciji  $\text{Cu}^{2+}$  jona, količina  $\text{H}^+$  joni prelaze u rastvor je veća samo u slučaju uzorka SEP-APS, odnosno specifična sorpcija je veće na uzorku SEP-APS, dok je količina  $\text{Cu}^{2+}$  jona koja se sorbuje specifičnom sorpcijom na uzorcima Fe-SEP, SEP-EDTA i SEP-MPS smanjena.

Porast specifične sorpcije može se objasniti prisustvom  $-\text{Fe}-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{SH}$ ,  $-\text{O}-\text{NH}_2$  i  $-\text{COOH}$  grupa na površini modifikovanih sepiolita koje stupaju u interakciju sa  $\text{M}^{2+}$  jonima i formiraju dodatne površinske komplekse.

Količina jona koja se ukloni mehanizmom jonske izmene je povećana u slučaju sorpcije sva tri ispitana jona na uzorku Fe-SEP, neznatno smanjena u slučaju uzorka SEP-EDTA, dok primenom amino-silaniziranog i merkpto-silaniziranog uzorka dolazi do značajnog smanjenja u odnosu na prirodni sepiolit (slika 60). Efikasnost sorpcije mehanizmom jonske izmene se može prikazati sledećim nizom:  $\text{Fe-SEP} > \text{SEP} > \text{SEP-EDTA} > \text{SEP-MPS} > \text{SEP-APS}$ .

Porast sorpcionog kapaciteta  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na uzorku Fe-SEP posledica je povećanja stepena jonske izmene i specifične sorpcije, kao dva osnovna mehanizma sorpcije katjona iz rastvora. Silanolne grupe koje se nalaze na spoljnoj površini predstavljaju kiselije grupe u odnosu na  $\text{Mg}-\text{OH}$  grupe, pa do deponovanja nove Fe-faze dolazi na površini sepiolita, bez ispunjavanja sepiolitskih kanala.



**Slika 60.** Količina  $Mg^{2+}$  jona koja se otpusti tokom sorpcije usled procesa jonske izmene.

Prisustvo  $Fe^{3+}$  jona u rastvorima posle sorpcije  $M^{2+}$  jona nije uočeno, dok je tokom sorpcije došlo do značajnog izdvajanja  $Na^+$  jona. Međutim, izdvojena količina  $Na^+$  jona je konstantna, ne menja se sa promenom koncentracije  $M^{2+}$  jona i jednaka je količini koja se izdvojila prilikom određivanja tačke nultog naelektrisanja, odnosno posledica je procesa rastvaranja praha Fe-SEP tokom sorpcije, na osnovu čega je zaključeno da joni  $Na^+$  ne učestvuju u sorpciji, odnosno da ne dolazi do jonske izmene  $Na^+$  jona sa  $M^{2+}$  jonima.

Mnoga istraživanja su pokazala da primena postupka modifikacije prirodnih minerala precipitacijom gvožđe-oksida iz baznih rastvora u uslovima povišene temperature dovodi do formiranja sorbenata efikasni za uklanjanje  $M^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Modifikovani uzorci klinoptolita, bentonita, montmorilonita su sorbovali značajno veću količinu jona  $M^{2+}$  jona u poređenju sa nemodifikovanim uzorcima<sup>97,102-108</sup>.

Eren i saradnici<sup>103</sup> su tokom ispitivanja sorpcije  $Cu^{2+}$  jona na sepiolitu modifikovanom oksidom gvožđa utvrdili povećanje sorpcije. Navedeni sorpcioni kapacitet od 21,56 mg/g modifikovanog sepiolita (0,339 mmol/g) znatno je manji u odnosu na sorpcioni kapacitet uzorka Fe-SEP koji je dobijen u ovom radu.

Porast količine specifično sorbovanih  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na uzorku SEP-EDTA uz nezatno smanjenje količine jonski izmenjenih  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona dovodi do porasta sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona i približno iste sorpcije  $\text{Co}^{2+}$  u poređenju sa prirodnim sepiolitom. Kapacitet sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona je smanjena usled smanjenja količine specifično sorbovanih jona.

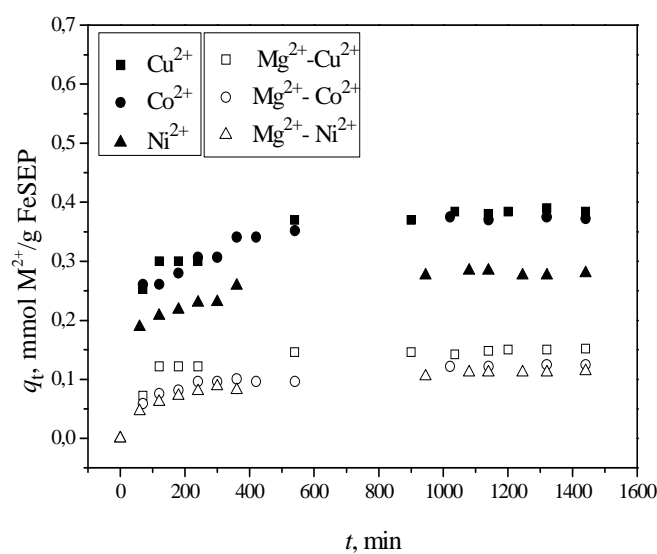
Količina  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona koja se ukloni specifičnom sorpcijom na amino-silaniziranom i merkpto-silaniziranom uzorku je veća je u poređenju sa nemodifikovanim sepiolitom, ali je i pored toga ukupni kapacitet sorpcije  $\text{M}^{2+}$  jona smanjen. Ovakav rezultat posledica je velikog smanjenja količine jona koji se sorbuje mehanizmom jonske izmene koje se uočava posebno u slučaju uzorka SEP-APS. U slučaju sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona na uzorcima SEP-APS i SEP-MPS manji sorpcioni kapacitet posledica je kako manjeg stepena jonske izmene tako i smanjenja količine specifično sorbovanih jona. Drastično smanjenje sorpcionog kapaciteta SEP-APS-a može biti posledica ulaska molekula APS-a u kanale čime se smanjuje dostupnost  $\text{Mg}^{2+}$  jona iz sepiolitske strukture za proces jonske izmene. Uzorak SEP-MPS ima veći sorpcioni kapacitet za sva tri ispitana jona u odnosu na SEP-APS. U slučaju modifikacije primenom MPS-a može se pretpostaviti da se modifikacija dešava u najvećem stepenu na spoljnoj površini sepiolita, odnosno da kanali ostaju dostupni za sorpciju  $\text{M}^{2+}$  jona.

Liang i autori<sup>91</sup> su zaključili da je sepiolit modifikovan primenom 3-merkptopropiltrimetoksisilana u rastvoru toluola uspešan sorbent za sorpciju  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  jona. Kapacitet sorpcije je povećan za 36,74 % u slučaju sorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  jona, odnosno za 57,75 % u slučaju sorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona. Celis i saradnici<sup>92</sup> su ispitivanjem sorpcije jona  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Hg}^{2+}$  na sepiolitu modifikovanom na isti način utvrdili porast sorpcije  $\text{Hg}^{2+}$  jona, dok je u slučaju druga dva ispitana jona došlo je do značajnog smanjenja sorpcionog kapaciteta. Ovu razliku autori su objasnili većim afinitetom merkpto grupe da stvara površinski kompleks sa  $\text{Hg}^{2+}$  jonima u odnosu na druga dva jona.

Nasuprot navedenim rezultatima modifikacija sepiolita merkpto i amino silanom nije dovela do formiranja sorbenata poboljšanih sorpcionih karakteristika u odnosu na polazni, nemodifikovani sepiolit Andrići.

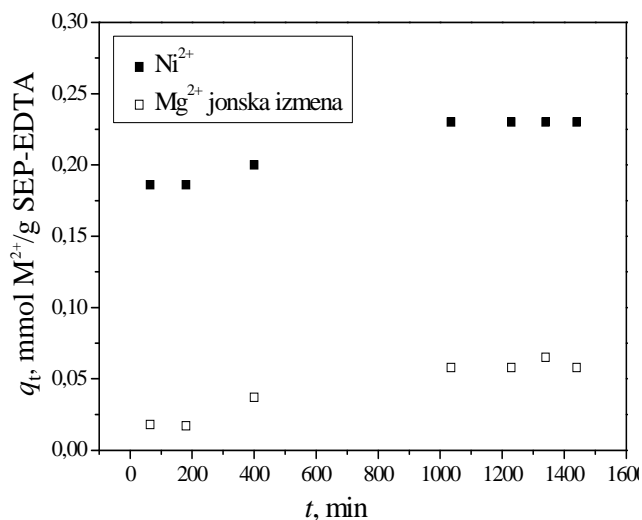
## 10.2. KINETIKA SORPCIJE $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ I $\text{Ni}^{2+}$ JONA NA MODIFIKOVANIM SEPIOLITIMA

Zavisnosti količine sorbovanih jona, iz rastvora početne koncentracije od  $100 \text{ mg M}^{2+}/\text{dm}^3$ , na temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i pH od  $5,6 \pm 0,1$ , na uzorku Fe-SEP od vremena kontakta (slika 61) kao i u slučaju prirodnog sepiolita ukazuje na dvostepeni proces: početni brzi stupanj usled velikog broja aktivnih dostupnih mesta na površini sorbenta, a zatim sporiji porast količine sorbovanih jona.



**Slika 61.** Uticaj kontaktnog vremena na količinu sorbovanih  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na Fe-SEP i količina jonski izmenjenih  $\text{Mg}^{2+}$  jona





**Slika 62.** Uticaj kontaktnog vremena na količinu sorbovanih  $Ni^{2+}$  jona na SEP-EDTA i količina jonski izmenjenih  $Mg^{2+}$  jona

Uočava se da se maksimum sorpcije, ravnotežno stanje, pri datom odnosu sorbenta i rastvora ( $0,05 \text{ g} : 25 \text{ cm}^3$ ) postiže posle  $\sim 500$  minuta. Posle tog vremena količina sorbovanih jona ostaje stalna i pored dužeg vremena uravnotežavanja.

Slična zavisnost uočava se i praćenjem količine sorbovanih  $Ni^{2+}$  jona (početna koncentracija od  $100 \text{ mg/dm}^3$ , temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i pH od  $5,6 \pm 0,1$ ) na uzorku SEP-EDTA (slika 62), uz nešto sporije uspostavljanje ravnoteže do kog dolazi posle  $\sim 900$  minuta.

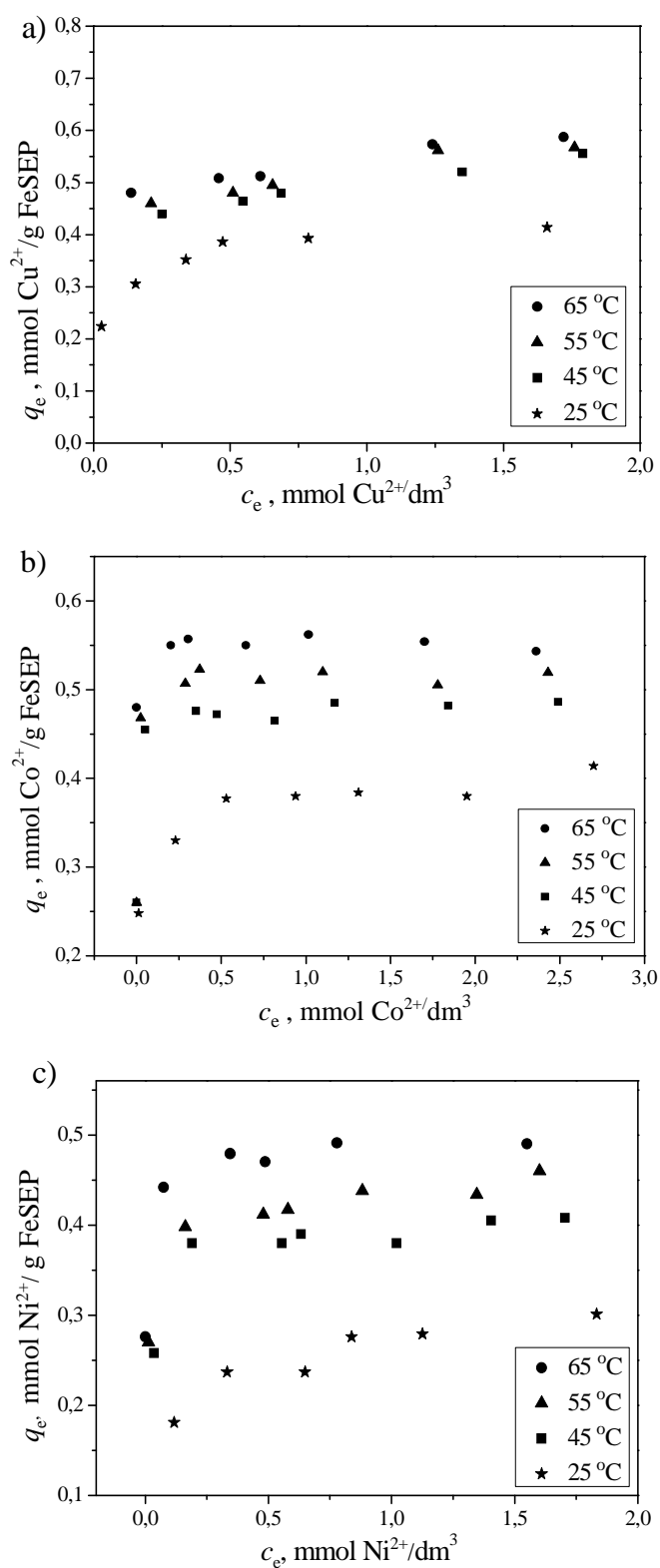
Prema rezultatima prikazanim u tabeli 15 model pseudo-drugog reda bolje opisuje proces sorpcije na ispitanim modifikovanim sepiolitima u odnosu na modele pseudo-prvog reda i model intračestične difuzije. Takođe se uočava da su teorijske količine sorbovanih jona  $q_e$  izračunate primenom linearanog oblika jednačine pseudo-drugog reda i eksperimentalno određene sorbovane količine  $q_t$  u veoma dobroj saglasnosti. S obzirom na to da pravolinijske zavisnosti  $q_t$  od  $t^{1/2}$  ne prolaze kroz koordinatni početak, intračestična difuzija nije jedini stupanj koji određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa, odnosno zajedno sa intračestičnom difuzijom i neki drugi stupanj određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa.

**Tabela 15.** Kinetički parametri sorpcije na uzorcima Fe-SEP i SEP-EDTA.

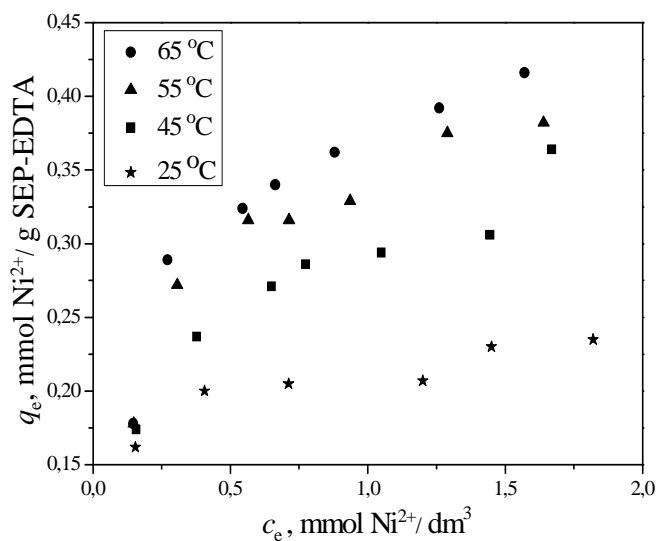
Kinetički model/Uzorak		Fe-SEP			SEP-EDTA
		Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Pseudo-prvog reda	$k_1$ (1/min)	0,003	0,0031	0,0043	0,0023
	$q_e$ (mmol/g)	0,110	0,142	0,124	0,070
	$R^2$	0,726	0,966	0,917	0,954
Pseudo-drugog reda	$k_2$ (g/mmol min)	0,048	0,0432	0,069	0,093
	$q_e$ (mmol/g)	0,400	0,380	0,290	0,238
	$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,998
	$h$ (mmol/g min)	0,00768	0,0066	0,0058	0,0053
Intračestična difuzija	$k_i$ (mmol/g min <sup>1/2</sup> )	0,007	0,0071	0,0055	0,174
	$C$ (mmol/g)	0,204	0,192	0,146	0,0012
	$R^2$	0,910	0,941	0,933	0,799

### 10.3. TERMODINAMIKA SORPCIJE CU<sup>2+</sup>, CO<sup>2+</sup> I NI<sup>2+</sup> JONA NA MODIFIKOVANIM SEPIOLITIMA

Količina sorbovanih Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> jona na sepiolitu Fe-SEP, kao i količina sorbovanih Ni<sup>2+</sup> jona na uzorku SEP-EDTA raste sa porastom temperature (slike 63 i 64). Prikazane sorpcione izoterme na temperaturama 45, 55 i 65 °C kao i na temperaturi od 25 °C mogu se uspešno opisati Langmuir-ovim modelom sorpcione izoterme (tabela 16).



**Slika 63.** Sorpcione izoterme za jone  $\text{Cu}^{2+}$  (a),  $\text{Co}^{2+}$  (b) i  $\text{Ni}^{2+}$  (c) na uzorku Fe-SEP na različitim temperaturama.



**Slika 64.** Sorpcione izoterme za jone  $Ni^{2+}$  na uzorku SEP-EDTA na različitim temperaturama.

**Tabela 16.** Parametri sorpcije i koeficijenti korelacije dobijeni primenom Langmuir-ovog modela za sorpciju  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  jona na Fe-SEP i  $Ni^{2+}$  jona na SEP-EDTA na različitim temperaturama.

Uzorak	Jon	Temp. (K)	Langmuir-ov model		
			$R^2$	$q_m$ (mmol/g sep)	$K_L$ (dm <sup>3</sup> /mmol)
Fe-SEP	$Cu^{2+}$	318	0,996	0,581	8,20
		328	0,996	0,600	9,70
		338	0,998	0,608	13,36
	$Co^{2+}$	318	0,998	0,486	89,0
		328	0,998	0,516	493
		338	0,998	0,545	1834
	$Ni^{2+}$	318	0,998	0,411	31,0
		328	0,998	0,547	29,0
		338	0,998	0,493	79,0
SEP-EDTA	$Ni^{2+}$	318	0,978	0,405	3,51
		328	0,978	0,431	4,14
		338	0,996	0,469	4,38

**Tabela 17.** Standardne promene Gibbs-ove energije,  $\Delta G^\circ$ , entalpije,  $\Delta H^\circ$  i entropije  $\Delta S^\circ$  sorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na Fe-SEP i  $\text{Ni}^{2+}$  jona na SEP-EDTA.

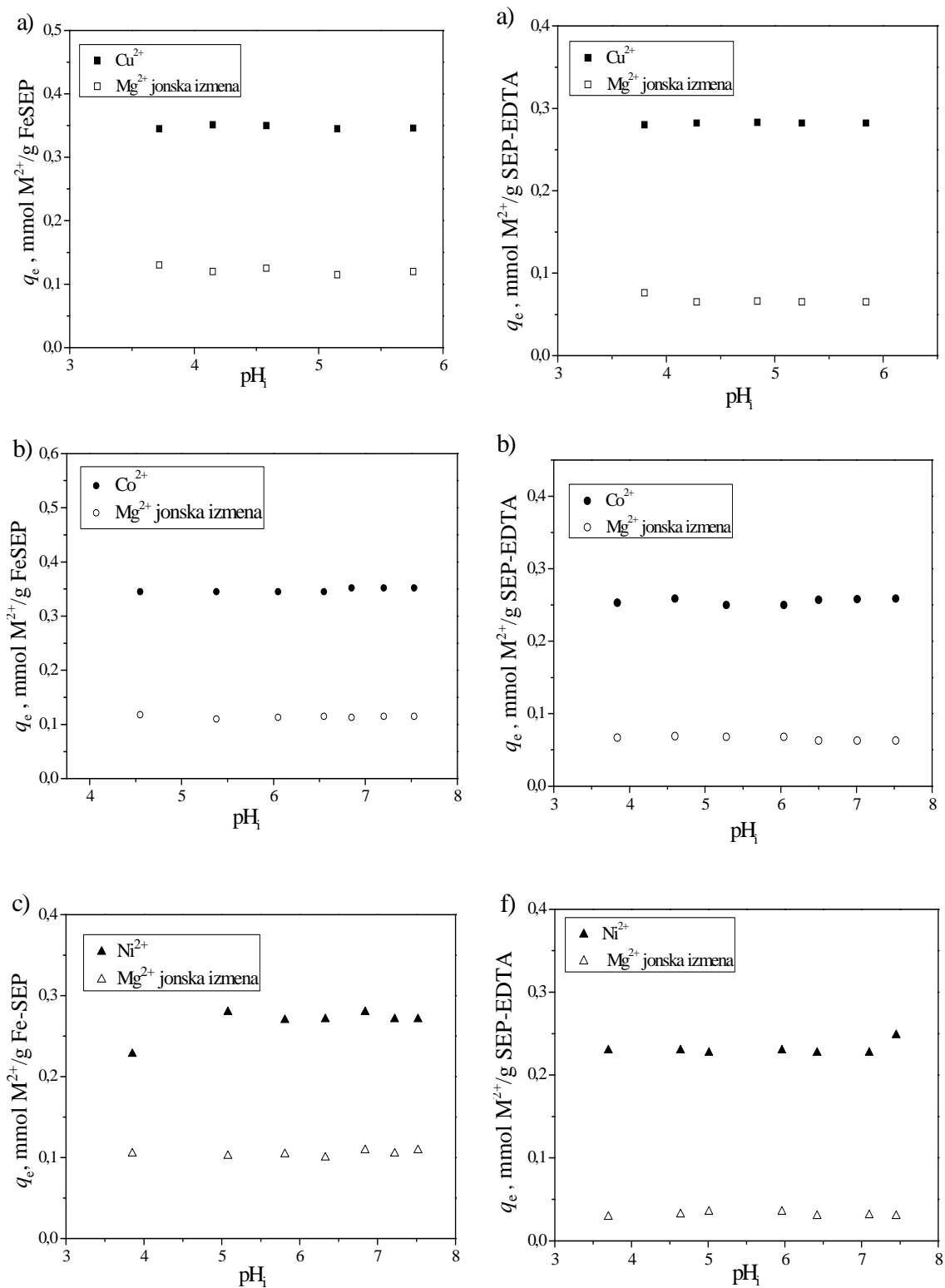
Uzorak	Jon	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
				298 K	318 K	328 K	338 K
FeSEP	$\text{Cu}^{2+}$	22,63	146,0	-20,88	-23,80	-25,26	-26,72
	$\text{Co}^{2+}$	114,4	457,0	-21,79	-30,93	-35,50	-40,10
	$\text{Ni}^{2+}$	45,63	228,0	-22,31	-26,87	-29,15	-31,43
SEP-EDTA	$\text{Ni}^{2+}$	10,16	99,80	-19,58	-21,58	-22,57	-23,58

Pozitivne vrednosti promene entalpije sorpcije  $\text{M}^{2+}$  jona na uzorcima Fe-SEP i SEP-EDTA (tabela 17) ukazuju na endotermni proces, što je u skladu sa položajem sorpcionih izoterma za različite temperature. Vrednosti promene entropije sorpcije  $\Delta S^\circ$  su u takođe pozitivne što ukazuje na strukturne promene sorbata i sorbenta tokom procesa sorpcije. Po Baker-u i saradnicima<sup>171</sup> pozitivne vrednosti  $\Delta S^\circ$  sorpcije jona metala na glinenim mineralima ukazuju na porast neuređenosti granične površine između čvrste i tečne faze.

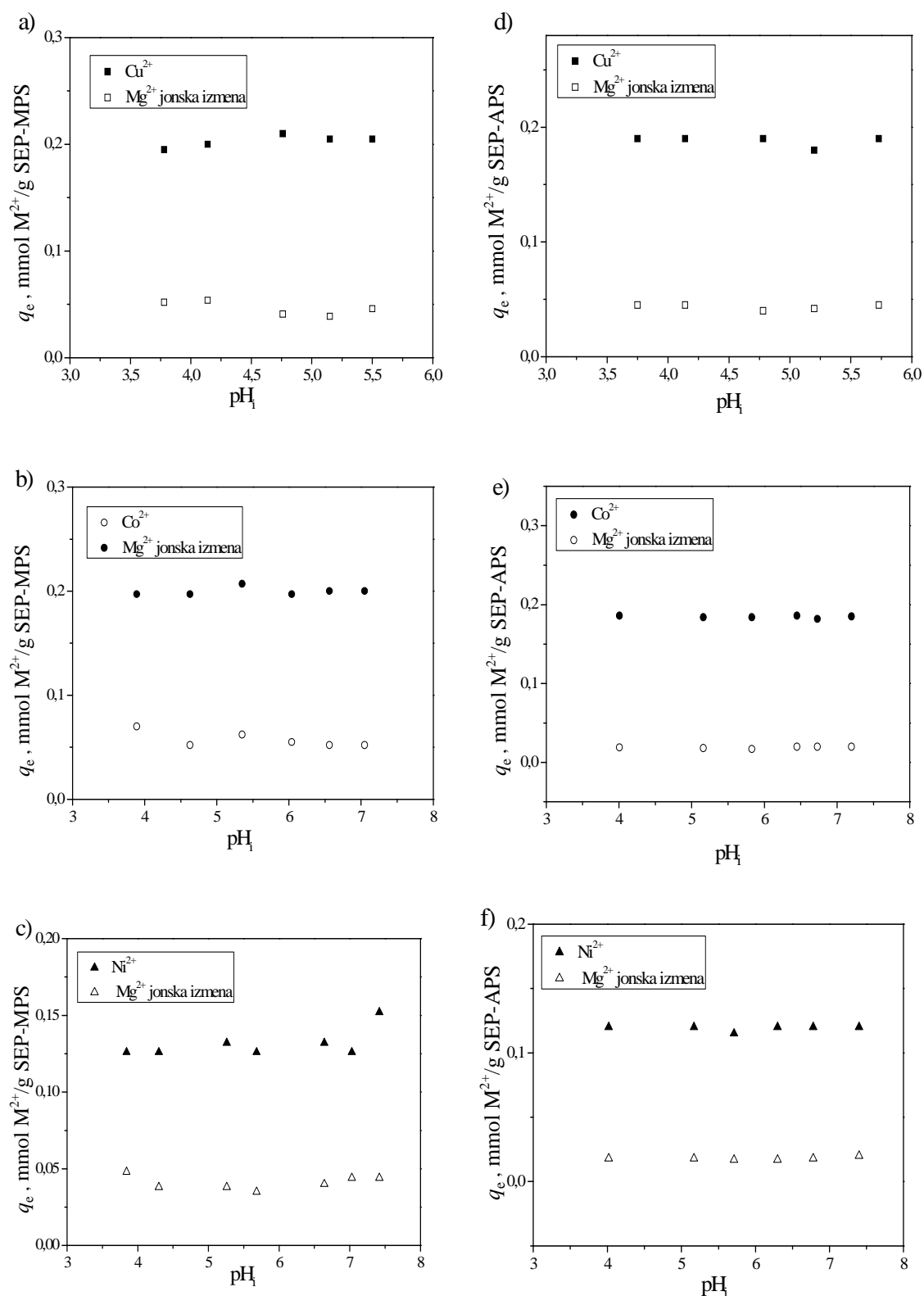
Prikazane vrednosti promene slobodne energije sorpcije  $\Delta G^\circ$  su negativne, što je pokazatelj da je sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na uzorku Fe-SEP, kao i sorpcija jona  $\text{Ni}^{2+}$  na uzorku SEP-EDTA, spontan proces. Vrednosti  $\Delta G^\circ$  su slične vrednostima koje su utvrđene prilikom sorpcije na prirodnom sepiolitu.

#### 10.4. UTICAJ pH VREDNOSTI NA SORPCIONI KAPACITET MODIFIKOVANIH SEPIOLITA

Istovremeno sa ispitivanjem specifične sorpcije na modifikovanim sepiolitima za rastvore početne koncentracije jona  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  određena je količina sorbovanih jona, kao i količina  $\text{Mg}^{2+}$  koja se otpusti u rastvor jonskom izmenom, u zavisnosti od početne pH vrednosti (slike 65 i 66).



**Slika 65.** Uticaj promene pH vrednosti na sorpciju jona  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  na uzorcima Fe-SEP (a, b, c) i SEP-EDTA (d,e,f).



**Slika 66.** Uticaj promene pH vrednosti na sorpciju jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na uzorcima SEP-MPS (a, b, c) i SEP-APS (d, e, f).

Uticaj pH vrednosti na sorpcioni kapacitet ispitan je u oblasti pH od 3,5 do 6 pri sorpciji  $\text{Cu}^{2+}$ , i od 3,5 do 7,5 pri sorpciji  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona, odnosno u oblasti pH nižim od vrednosti tačke nultog naelektrisanja za sve modifikovane sepiolite.

Prikazane zavisnosti pokazuju da je količina  $\text{M}^{2+}$  jona koja se sorbuje na modifikovanim sepiolitima za različite početne pH vrednosti skoro konstantna, odnosno da se ne menja sa promenom pH vrednosti u ispitanom opsegu pH. Količina  $\text{Mg}^{2+}$  jona koja je otpuštena u rastvor kao rezultat jonske izmene je skoro konstantna, što navodi na zaključak da proces jonske izmene  $\text{Mg}^{2+}$  jona iz strukture sepiolita sa  $\text{M}^{2+}$  jonima nije uslovljen promenom pH vrednosti. Na osnovu navedenog se može zaljučiti da je količina specifično sorbovanih jona, takođe nezavisna od početne pH vrednosti rastvora.

Pri  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{tm}}$  raste broj protonizovanih grupa i površina sorbenta postaje sve više naelektrisana pozitivno, na osnovu čega se očekuje da će doći do smanjenja interakcije između površine sorbenta i pozitivnih jona iz vodenog rastvora, odnosno da smanjenje pH vrednosti dovede do smanjenja sorpcionog kapaciteta. Međutim, smanjenje nije uočeno u ispitanom opsegu pH vrednosti. Specifična sorpcija i jonska izmena kao dva osnovna mehanizma interakcije između funkcionalizovanih sepiolita i jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$ , dešavaju se u istom stepenu od početne pH vrednosti 3,5 do pH 6, odnosno 7,5.



## 11. ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije je određivanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijska svojstva sepiolita, na sorpciju  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona iz vodenih rastvora i sorpciju organskih jedinjenja iz gasovite faze. Na osnovu eksperimentalnih rezultata došlo se do sledećih zaključaka:

1. Rendgensko-difrakcionom, infracrvenom spektroskopskom i diferencijalno-termijskom analizom modifikovanih uzoraka sepiolita utvrđeno je da postupak silanizacije nije doveo do bitnih promena kristalne strukture i kristaliničnosti, dok je postupkom modifikacije oksidima gvožđa dobijen uzorak sa očuvanom osnovnom sepiolitskom strukturom uz smanjenje kristaliničnosti.
2. Karakteristični parametri Mossbauer spektra uzorka Fe-SEP odgovaraju gvožđu u trovalentnom stanju i oktaedarskoj koordinaciji, i slični su vrednostima koje se u literature navode kao karakteristične za prisustvo paramagnetnih, supermagnetnih ili amorfnih gvožđe(III)-oksihidroksida.
3. Modifikacije sepiolita nisu dovele do bitnih promena specifične površine u odnosu na prirodni sepiolit, osim u slučaju modifikacije sa 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoksisilanom kada je došlo do drastičnog smanjenja specifične površine, zapremine mikro i mezopora.
4. Vrednost tačke nultog naelektrisanja modifikovanih sepiolita u rastvorima  $\text{KNO}_3$  različitih koncentracija za odnos čvrsto/tečno 1:500 iznose:  $8,5 \pm 0,1$  za Fe-SEP,  $7,0 \pm 0,1$  za SEP-EDTA,  $7,7 \pm 0,1$  za SEP-MPS i  $10,0 \pm 0,1$  za SEP-APS. U slučaju uzorka SEP-EDTA, došlo je sniženja vrednosti  $\text{pH}_{\text{tnn}}$  u poređenju sa  $\text{pH}_{\text{tnn}}$  prirodnog sepiolita dok je u slučaju ostala tri uzorka došlo do porasta.  $\text{pH}_{\text{tnn}}$ . U širokom opsegu polaznih pH vrednosti (od  $\text{pH} \sim 4$  do  $\text{pH} \sim 10$ ) finalna pH vrednost je konstantna i jednaka tački nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{tnn}}$ ). U ovom opsegu pH vrednosti modifikovani sepioliti pokazuje puferska svojstva.

5. Na osnovu dobijenih vrednosti konstanti jonizacije uzorka sepiolita Fe-SEP ( $pK_{a_1}^{int} = 6,7 \pm 0,1$  i  $pK_{a_2}^{int} = 10,2 \pm 0,1$ ) utvrđeno je da uzorak ima veću relativnu kiselost površinskih funkcionalnih grupa u odnosu na prirodni sepiolit, odnosno da je gvožđe-(oksi)hidroksid nastao tokom postupka modifikacije sepiolita dominantan na površini modifikovanog sepiolita.
6. Tačka nultog naelektrisanja sepiolita Andrići, kao i modifikovanih sepiolita pomera se ka nižim pH vrednostima u rastvorima  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  jona u odnosu na vrednosti koje su za dati odnos čvrsto/tečno dobijene u rastvorima indiferentnih elektrolita. Ovi rezultati pokazuju da dolazi do specifične sorpcije katjona i da je srazmerno toj sorpciji tačka nultog naelektrisanja pomerena ka nižim pH vrednostima.
7. Afinitet ispitanih sorbenata prema  $M^{2+}$  jonima na temperaturi  $25\text{ }^{\circ}C$  može se prikazati sledećim nizovima: Fe-SEP > SEP > SEP-EDTA > SEP-MPS > SEP-APS u slučaju sorpcije  $Cu^{2+}$  jona; Fe-SEP > SEP-EDTA ~ SEP > SEP-MPS > SEP-APS u slučaju sorpcije  $Co^{2+}$  jona i Fe-SEP > SEP-EDTA > SEP > SEP-MPS > SEP-APS u slučaju sorpcije  $Ni^{2+}$  jona.
8. Kapacitet sorpcije uzoraka SEP-MPS i SEP-APS prema sva tri ispitana jona je znatno manji u odnosu na kapacitet sorpcije prirodnog sepiolita, odnosno postupak modifikacije prirodnog sepiolita merkapto-silanom i amino-silanom nije doveo do formiranja sorbenata sa željenim sorpcionim karakteristikama. Uzorak modifikovan oksidima gvožđa pokazao se kao efikasan sorbent za  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Ni^{2+}$  jone, dok je u slučaju modifikacije vodenim rastvorom natrijumove soli N-[(3-trimetoksi)propil]etilendiamintriacetatne kiseline uočen porast sorpcionog kapaciteta za  $Ni^{2+}$  jone.
9. Poređenjem eksperimentalnih rezultata sa tri modela sorpcionih izoterma (Langmuir-ov, Freundlich-ov i DKR model) utvrđeno je da se proces sorpcije svih ispitanih jona metala na prirodnom sepiolitu i na modifikovanim sepiolitima najbolje opisuje Langmuir-ovom izotermom.

10. Ispitivanje kinetike sorpcije, pri istoj polaznoj koncentraciji jona metala pokazalo je da kinetički model pseudo-drugog reda bolje opisuje eksperimentalne rezultate od modela pseudo-prvog reda, i modela intračestične difuzije, za sve ispitane sorbente.
11. Promena pH vrednosti nije bitno uticala na količinu sorbovanih jona na prirodnom sepiolitu kao ni na modifikovanim uzorcima.
12. Sorpcija jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona se povećava sa porastom temperature. Pozitivne vrednosti promene entalpije sorpcije pokazuju da je sorpcija endoterman proces. Negativne vrednosti  $\Delta G^0$  ukazuju na to da je sorpcije jona  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na ispitanim sorbentima spontan proces.
13. Primenom inverzne gasne hromatografije u uslovima nulte prekrivenosti u temperaturnom opsegu 483-513 K izračunate su vrednosti osnovnih termodinamičkih parametara adsorpcije (slobodne površinske energije, standardne entalpije i standardne entropije adsorpcije), kao i specifična i disperzivna komponenta slobodne energije adsorpcije. Rezultati ispitivanja interakcija uzorka Fe-SEP i kiselih, baznih i amfoternih organskih molekula pokazali su da je površina ispitanog uzorka baznog karaktera.
14. Na osnovu dobijenih adsorpcionih izoterma za n-heksan, benzen, hloroform i tetrahidrofuran na Fe-SEP primenom inverzne gasne hromatografije u uslovima konačne prekrivenosti u temperaturnom opsegu 483-513 K i B.E.T. jednačine izračunate su vrednosti specifične površine, izosterične toplote adsorpcije, kao i raspodela adsorpcione energije. Površina Fe-SEP pokazuje povećani afinitet prema hloroformu usled uspostavljanja jakih kiselo-baznih interakcija.

## **12. REFERENCE**

1. [www.pubs.usgs.gov](http://www.pubs.usgs.gov)
2. J. L. Martin Vivaldi, J. Cano Ruiz, "Contribution to the study of sepiolite II. Some considerations regarding the mineralogical formula", *Clays Clay Miner.* 4 (1956) 173–176.
3. J. L. Martin Vivaldi, J. Cano Ruiz, "Contribution to the study of sepiolite: III. The dehydration process and the types of water molecules", *Clays Clay Miner.* 446 (1956) 177-180.
4. B. Nady, W.F. Bradley, "The structural scheme of sepiolite", *Amer. Mineral.* 40 (1955) 885–892.
5. K. Brauner, A. Preisinger, "Struktur und Entstehung des Sepioliths", *Tschermaks Miner. Petz. Mitt.* 6 (1956) 120–140.
6. D.L.Bish, G.D.Guthrie, Jr, "Mineralogy of clay and zeolite dusts (exclusive of 1:1 larger silicates)", In: Guthrie, G.D., Jr & Mossman, B.T., eds, "Reviews in Mineralogy", Vol. 28, *Health Effects of Mineral Dusts*, Chelsea, MI, Book Crafters, (1993) 139-184.
7. A.C.D Newman, G.Brown, "Palygorskite and sepiolite", In: Newman A.C.D. (Ed.) "Chemistry of Clays and Clay Minerals". Monograph 6. Mineralogical Society, London, (1987) 107-112.
8. E. Garcia-Romero, M. Suarez, "On the chemical composition on sepiolite and palygorskite", *Clays and Clay Minerals.* 58 (2010) 1-20.
9. B.F. Jones, E. Galan, "Palygorskite-sepiolite", In: Bailey, S.W (Ed.) Chapter 16 in *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Mica) Reviews in Mineralogy*, vol 19, BookCrafters. Inc., Chelsea, Michigan, (1991) 631-674.
10. H. Yalcin, O. Bozkaya, "Sepiolite – palygorskite from the Hekimhan Region (Turkey)", *Clays Clay Miner.* 43 (1995) 705–717.
11. E. Galan, A. Singer, "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials", Elsevir, Amsterdam (2011).
12. W. Echle, "The transformation sepiolite-loughlinite: experiments and field observations", *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Abhandlungen* 133 (1978) 303-321.

13. M.Ž. Trifunović, "Karakterizacija sepiolita ležišta Goleš. Sorpcione osobine i procena mogućnosti primene", Magistarski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1999).
14. V. Jović, M. Kovačević, S. Đurić, M. Ršumović, V. Poharc – Logar, "Sepiolit i palygorskit iz okoline Pranjana", *Vatrostalni materijali* 24 (1994) 7–10.
15. G. Millot, *Geologie des Argiles*. Masson & Cie, Paris (1964) 510.
16. S.A. McLean, B.L. Allen, J.R. Craig, "The occurrence of sepiolite and attapulgite on the southern High Plains", *Clays Clay Miner.* 20 (1972) 143–149.
17. R.L. Hay, R.E. Pexton, T.T. Teague, T.K. Kyser, "Spring – related carbonate rocks, Mg clays and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa desert, Nevada and California", *Geol. Soc. Am. Bull.* 97 (1986) 1488–1503.
18. C.E. Weaver, K.C. Beck, "Miocene of the S.E. United States. A. model for chemical sedimentation in a peri-marine environment", *Sediment. Geol.* 17 (1997) 1–234.
19. A. Singer, W.F.A. Kirsten, C. Buhmann, "Occurrence of the sepiolite in the Northern Transvaal, South Africa", *S. Afr. J. Geol.* 95 (1992) 165–170.
20. A. Singer, "Palygorskite and sepiolite group minerals, Minerals in soil Environments", *Soil Sci. Soc. Amer. Madison USA* (1989) 829–872.
21. H.S. Nagata, S. Shimoda, T. Sudo, "Dehydration of bound water on sepiolite", *Clays Clay Miner.* 23 (1974) 285–293.
22. C. Serna, J.L. Alrichs, J.M. Serratos, "Folding in sepiolite crystals", *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 452–457.
23. J.L. Valentín, M.A. Lopez-Manchado, A. Rodriguez, P. Posadas, L. Ibarra, "Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite", *Appl. Clay Sci.* 36(4) (2007) 245–255.
24. R. Ruiz, J.C. de1 Moral, C. Pesquera, I. Benito, F. Gonzalez, "Reversible folding in sepiolite: study by thermal and textural analysis", *Thermochimica Acta* 279 (1996) 103–110.
25. E. Galan, A. Castilo, "Sepiolite-palygorskite in Spanish tertiary basins: genetical patterns in continental environments", In: Singer, A. & Galan, E., eds, "Palygorskite-sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses", New York, Elsevier, (1984) 87–120.

26. G. M. Clarke, "Special clays", *Ind. Miner.* 216 (1985) 25-51.
27. G. M. Clarke, "Sepiolite: the Spanish mineral", *Ind. Clays.* 85(1989).
28. R. Salvador, B. Casal, M. Yates, M.A. Martin-Luengo, E. Ruiz-Hitzky, "Microwave decomposition of a chlorinated pesticide (Lindane) supported on modified sepiolites", *App. Clay Sci.* 22 (2002) 103-113.
29. M. Aramendia, V. Borau, J. Corredor, J. Marinas, J. Ruiz, F. Urbano, "Characterization of the Structure and Catalytic Activity of Pt/Sepiolite Catalysts", *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 469-475.
30. H. Veda, M. Hamayoshi, "Sepiolite as a deodorant mineral: an ESR study of its properties", *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 4997-5002.
31. M. Molina-Sabio, J.C. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, "Adsorption of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S on activated carbon and activated carbon-sepiolite pellets", *Letters to the Editor / Carbon*, 42 (2004) 423-460.
32. S. Balci, Y. Dincel, "Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method", *Chem. Eng. Process.* 41 (2002) 79-85.
33. J. Lemić, M. Tomašević-Čanović, M. Djuričić, T. Stanić, "Surface modification of sepiolite with quaternary amines", *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 11-19.
34. F. Caturla, M. Molina – Sabio, F. Rodriguez – Reinoso, "Adsorption – desorption of water vapor by natural and heat – treated sepiolite in ambient air", *App. Clay Sci.* 15 (1999) 367-380.
35. G. Kaynak, M. Ersoz, H. Kara, "Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery", *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 131-138.
36. E. Sabah, M. Celik, "Sepiolite: An Effective Bleaching Adsorbent for the Physical Refining of Degummed Rapeseed Oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82 (2005) 911-916.
37. B. Erdogan, S. Demirci, Y. Akay, "Treatment of sugar beet juice with bentonite, sepiolite, diatomite and quartz to remove color and turbidity", *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 55-67.
38. M. Dojčinović, D. Simić, M. Martić, "Sepiolit-domaća mineralna sirovina za mala i srednja preduzeća i zaštitu životne sredine ", *Hem. Ind.* 56 (2002) 30-34.

39. N. Lazić, M. Dojčinović, D. Vučelić, V. Ivanović, "Mineral sepiolit, novo pojačavajuće punilo u gumi", Jugoslovenski kongres inženjera plastičara i gumara, Jagodina (1998).
40. H.H.Murray, "Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolines, Bentonites, and Common Clays", Elsevier, Amsterdam, 2007.
41. M. Dojčinović, M. Mitrović, V. Vucelić, D.Vucelić, "Sorption characteristics of paper produced from sepiolite", J.Serb.Chem. Soc. 66 (2001) 385-396.
42. C. Viseras, A. Lopez-Galindo, "Pharmaceutical applications of some Spanish clays sepiolite, palygorskite, bentonite: some preformulation studies", Appl. Clay Sci. 14 (1999) 69–82.
43. I. Smičiklas, "Sorpcioni procesi na sintetičkom hidroksiapatitu", Magistarski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1999).
44. S. Gaćeša, M. Klašnja, "Tehnologija vode i otpadnih voda", Jugoslovensko udruženje pivara, Beograd (1994).
45. M.B. McBride, "Chemisorption and precipitation of inorganic ions. Environmental Chemistry of Soils", Oxford Univ. Press, New York (1994) 121-168.
46. Sposito, G, "The chemistry of soils", Oxford Univ. Press, Oxford, England. (1989).
47. Sposito, G. "The surface chemistry of soils", Oxford Univ. Press, Oxford, England (1984).
48. C. Koretsky, "The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist s perspective", Journal of Hydrology 230 (2000) 127-171.
49. G. A. O'Connor, C. O'Connor, G. R. Cline, "Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition", Soil Sci. Soc. Am. J. 48 (1984) 1244-1247.
50. M.L. Schlegel, L. Charlet, A. M. Schlegel, "Sorption of Metal Ions on Clay Minerals II. Mechanism of Co Sorption on Hectorite at High and Low Ionic Strength and Impact on the Sorbent Stability", J. Colloid Interface Sci. 220 (1999) 392–405.
51. T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, G.H. Bolt, "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of(hydr)oxides: a new approach. I. Model description

- and evaluation of intrinsic reaction constants", *J. Colloid Interface Sci.* 133 (1989) 91–104.
52. T. Hiemstra, J.C.M. De Wit, W.H. Van Riemsdijk, "Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach: II. Application to various important (hydr)oxides", *J. Colloid Interface Sci.* 133 (1989) 105–117.
53. W. Stumm, "The Inner-Sphere Surface Complex A Key to Understanding Surface Reactivity", In *Aquatic Chemistry*; Huang, C., et al.; "Advances in Chemistry"; American Chemical Society: Washington, DC (1995).
54. W. Stumm, H. Hohl, F. Dalang, "Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces", *Croat. Chem. Acta* 48 (1976) 491-504.
55. W. Stumm, R. Kummert, L. Sigg, "A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces", *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 291-312.
56. P.W. Schindler, B. Furst, R. Dick, P.U. Wolf, "Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ ", *J. Colloid Interface Sci.* 55 (1976) 469-475.
57. P.W. Schindler, H. Gamsjager, "Acid-base reactions of the  $\text{TiO}_2$  (anatase)/water interface and the point of zero charge of  $\text{TiO}_2$  suspensions", *Kolloid-Z. Polymere* 250 (1972) 759-763.
58. H. Hohl, L. Sigg, W. Stumm, "Characterization of surface chemical properties of oxides in natural waters". *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 189 (1980)1-31.
59. W. Stumm, C.P. Huang, S.R. Jenkins, "Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems". *Croat. Chem. Acta* 42 (1970) 223-245.
60. D.A. Dzombak, F.M.M. Morel, "Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide", John Wiley & Sons, New York (1990).
61. J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes", *J. Colloid Interface Sci.* 63 (1978) 48-99.



62. J.A. Davis, J.O. Leckie, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface.II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions", *J. Colloid Interface Sci.* 67 (1978) 90-107.
63. J.A. Davis, J.O. Leckie, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions", *J. Colloid Interface Sci.* 74 (1980) 32-43.
64. C. H. Giles, T. H. Macewans, N. Nakhwa, D. Smith, "Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids". (1960) 3973-3993.
65. J.J. Pignatello, "The measurements and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media", *Adv. Agron.* 69 (2000) 1-73.
66. L. Groisman, C. Rav-Acha, Z. Gerstl, U. Mingelgrin, "Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewaters by long- and short-chain organoclays", *Appl Clay Sci.* 24 (2004) 159-166.
67. M.F. Brigati, C. Lugli, L. Poppi, "Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite", *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 45-57.
68. M.F. Brigati, L. Medici, L. Poppi, "Sepiolite and industrial waste water purification: removal of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions", *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 43-54.
69. E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, "Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc ", *Sci. Total Environ.* 305 (2003) 1-12.
70. M. Shirvani, H. Shariatmadari, M. Kalbasi, F. Nourbakhsh, B. Najafi, "Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics", *Colloids Surf., A. Physicochem. Eng. Aspects.* 287 (2006) 182-190.
71. L.I. Vico, "Acid-base behaviour and  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  complexation properties of the sepiolite/water interface", *Chem. Geol.* 198 (2003) 213-222.
72. M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M. S. Celik, "Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite", *Water Res.* 37 (2003) 224-232.
73. H. Yuzer, M. Kara, E. Sabah, M. S. Celik, "Contribution of cobalt ion precipitation to adsorption in ion exchange dominant systems", *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 33-37.

74. S. Kocaoba, T. Akyuz, "Effects of conditioning of sepiolite prior to cobalt and nickel removal", *Desalination* 181 (2005) 313-318.
75. S. Kocaoba, "Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite", *Desalination* 244 (2009) 24–30.
76. M. Dogan, A. Turkyilmaz, M. Alkan, O. Demirbas, "Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties", *Desalination* 238 (2009) 257–270.
77. N. Bektas, B. A. Agim, S. Kara, "Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite", *J. Hazard. Mater. B* 112 (2004) 115–122.
78. Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review", *Composites: Part A* 41 (2010) 806–819.
79. G. Tesoro, Y. Wu "Silane coupling agents: the role of the organofunctional group", *J. Adhes. Sci. Technol.* 5 (1991) 771–784.
80. H. J. Kang, W. Meesiri, F.D. Blum. "NMR study of the hydrolysis and molecular motion of aminopropylsilane", *Mater. Sci. Eng. A* 126 (1990) 265-270.
81. A.C. Miller, J.C. Berg, "Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix", *Compos. Part A-Appl Sci* 34 (2003) 327-332).
82. Wacker, Chemical AG publication. "Product information brochure: organofunctional silanes from Wacker". <http://www.wacker.com>.
83. M.W. Daniels, L.F. Francis, "Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings". *J Colloid Interf Sci* 205 (1998) 191–200.
84. K.C. Vrancken, L. D. Coster, P.V.D. Voort, P.J. Grobet, E. J. Vansant. "The role of silanols in the modification of silica gel with aminosilanes", *J Colloid Interface Sc.i* 170 (1995)71–77.
85. M.C.B. Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Gandini "Silane adsorption onto cellulose fibers: hydrolysis and condensation reactions". *J. Colloid Interface Sci.* 289 (2005) 249–61.

86. A. M. F. Guimaraes, V. S. T. Ciminelli, W. L. Vasconcelos, "Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions", *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 410–414.
87. K. F. Lam, C. M. Fong, K. L. Yeung, G. McKay, "Selective adsorption of gold from complex mixtures using mesoporous adsorbents", *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 185–195.
88. O. Demirbas, M. Alkan, M. Dogan, Y. Turhan, H. Namli, P. Turan, "Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane", *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 650–656.
89. M. Dogan, Y. Turhan, M. Alkan, H. Namli, P. Turan, O. Demirbas, "Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption", *Desalination* 30 (2008) 248–268.
90. M. Alkan, "FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes", *Microporous Mesoporous Mater.* 84 (2005) 75–83.
91. X. Liang, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun, Y. Sun, X. Qin, "Preparation and characterization of mercapto functionalized sepiolite and their application for sorption of lead and cadmium", *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 436–444.
92. R. Celis, M. C. Hermosin, J. Cornejo, "Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays, *Environ*", *Sci. Technol.* 34 (2000) 4593–4599.
93. N. Garcia, J. Guzman, E. Benito, A. Esteban-Cubillo, E. Aguilar, J. Santaren, P. Tiemblo, "Surface Modification of Sepiolite in Aqueous Gels by Using Methoxysilanes and Its Impact on the Nanofiber Dispersion Ability", *Langmuir* 27 (2011) 3952–3959.
94. A. N. Vasiliev, L. V. Golovko, V. V. Trachevsky, G. S. Hall, J. Khinast, "Adsorption of heavy metal cations by organic ligands grafted on porous materials", *Microporous Mesoporous Mater.* 118 (2009) 251–257.
95. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review", *J. Hazard. Mater.* 211–212 (2012) 317–331.
96. M. K. Doula, "Synthesis of a clinoptilolite–Fe system with high Cu sorption capacity", *Chemosphere* 67 (2007) 731–740.

97. M. K. Doula, A. Dimirkou, "Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  ions from heavily contaminated drinking water samples", *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 738–745.
98. A. Dimirkou, M. K. Doula, "Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  removal from drinking water", *Desalination* 224 (2008) 280–292.
99. M. K. Doula, "Removal of  $\text{Mn}^{2+}$  ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite–Fe oxide system", *Water Res.* 40 (2006) 3167 – 3176.
100. A. Esteban-Cubillo, J. F. Marco, J. S. Moya, C. Pecharroman, "On the Nature and Location of Nanoparticulate Iron Phases and Their Precursors Synthesized within a Sepiolite Matrix", *J. Phys. Chem. C* 112, (2008) 2864-2871.
101. A. Esteban-Cubillo, J.-M. Tulliani, C. Pecharroman, J. S. Moya, "Iron-oxide nanoparticles supported on sepiolite as a novel humidity sensor", *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1983–1989.
102. E. Eren, "Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms", *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 63–70.
103. E. Eren, H. Gumus, N. Ozbay, "Equilibrium and thermodynamic studies of Cu(II) removal by iron oxide modified sepiolite", *Desalination* 262 (2010) 43–49.
104. E. Eren, H. Gumus, "Characterization of the structural properties and Pb(II) adsorption behavior of iron oxide coated sepiolite", *Desalination* 273 (2011) 276–284.
105. E. Eren, "Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey", *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 235–244
106. E. Eren, O. Cubuk, H. Ciftci, B. Eren, B. Caglar, "Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study", *Desalination* 252 (2010) 88–96.
107. Z. Orolinova, A. Mockovciakova, "Structural study of bentonite/iron oxide composites", *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 956–961.
108. P. Wu, W. Wu, S. Li, N. Xing, N. Zhu, P. Li, J. Wu, C. Yang, Z. Dang, "Removal of  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite", *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 824–830.

109. T. Žak, Y. Jiraskova, "CONFIT: Mössbauer spectra fitting program", *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 710.
110. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
111. M. M. Dubinin, "Progress in Surface and Membrane Science". Academic Press, New York (1975).
112. S. Milonjić, A. Ruvarac, M. Šušić, "The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solution", *Thermochim. Acta.* 11 (1975) 261-266.
113. Lj. Čerović, S. Milonjić, Lj. Kostić-Gvozdenović, "Intrinsic equilibrium constants of  $\alpha$ -silicon carbide obtained from surface charge data." *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 3093-3096.
114. Lj. Čerović, S. Milonjić, Dj. Bahloul-Hourlier, B. Doucey, "Surface properties of silicon nitride powders", *Colloids Surf. A.* 197 (2002) 147–156.
115. S. Lazarevic, I. Jankovic-Castvan, D. Jovanovic, S. Milonjic, Dj. Janackovic, R. Petrovic, "Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites", *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 47–57.
116. G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, "Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite", *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 161–168.
117. F.R. Cannings, "An infrared study of hydroxyl groups on sepiolite", *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1072-1074.
118. O. Demirbas, M. Alkan, M. Dogan, Y. Turhan, H. Namli, P. Turan, "Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane", *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 650–656.
119. V. Zelenak, M. Badaničova, D. Halamova, J. Čejka, A. Zukal, N. Murafa, G. Goerigk, "Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture", *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 336–342.
120. E. Murad, "Mossbauer and x-ray data on  $\beta$ -FeOOH (akaganeite)", *Clay Minerals* 14 (1979) 273.

121. M. Žic, M. Ristić, S. Musić, "The effect of temperature on the crystallization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles from dense  $\beta$ -FeOOH suspensions", *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 160–166.
122. D. Blasco-Jimenez, I. Sobczak, M. Ziolek, A. J. Lopez-Peinado, R.M. Martín-Aranda, "Amino-grafted metallosilicate MCM-41 materials as basic catalysts for eco-friendly processes", *Catalysis Today* 152 (2010) 119–125.
123. I. P. Blitz, J. P. Blitz, V. M. Gunko, D. J. Sheeran, "Functionalized silicas: Structural characteristics and adsorption of Cu(II) and Pb(II)", *Colloids Surf. A* 307 (2007) 83–92.
124. A. M. F. Guimaraes, V. S. T. Ciminelli, W. L. Vasconcelos, "Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions", *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 410–414.
125. R.O. James, G.A. Parks, "Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties", In: Matijevic E. (Eds), *Surface and Colloid Science*, Vol 12. Plenum, New York, (1982) 119-216.
126. R.O. James, J.A Davis, J.O Leckie, "Computer simulation of the conductometric and potentiometric titration of the surface groups on ionizable latexes", *J.Colloid Interface Sci.* 65 (1978) 331-344.
127. S. B. Kanungo, "Adsorption of Cations on Hydrous Oxides of Iron I. Interfacial behavior of Amorphous FeOOH and  $\beta$ -FeOOH (Akaganeite) in Different Electrolyte Solutions", *J.Colloid Interface Sci.* 162 (1994) 86-92.
128. J. Conder, C. Young, "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography", Wiley-Interscience, New York, (1979).
129. R. Laub, R. Pecsok, "Physicochemical Applications of Gas Chromatography", Wiley-Interscience, New York, (1978).
130. J. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon, Oxford, (1953).
131. S. Lazarevic, Z. Radovanovic, Dj. Veljovic, A. Onjia, Dj. Janackovic, R. Petrovic, "Characterization of sepiolite by inverse gas chromatography at infinite and finite surface coverage", *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 41.

132. F. Fowkes, "Role of acid–base interfacial bonding in adhesion", *J. Adhesion Sci. Technol* 1 (1987) 7-27.
133. A. Saada, E. Papier H. Balard, B. Shifferet, "Determination of the surface properties of illites and kaolinites by Inverse Gas Chromatography", *J. Colloid Interface Sci.* 175 (1995) 212-218.
134. B. Hamdi, Z. Kessaissia, J.B. Donnet, T. K. Wang, "Variation of surface energy of a bentonite by chemical and thermal treatments", *Annales de Chimie Science des Materiaux* 24 (1999) 63-73.
135. D. Brookman, D. Sawyer, "Specific interactions affecting gas chromatographic retention for modified alumina columns", *Anal. Chem.* 40 (1968) 106-110.
136. C. Saint-Flour, E. Papirer, "Gas-solid chromatography: a quick method of estimating surface free energy variations induced by the treatment of short glass fibers", *J. Colloid Interface Sci.* 91 (1983) 69-75.
137. V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York (1978).
138. F.L. Riddle, F.M. Fowkes, "Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. van der Waals contributions to acceptor numbers", *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3259-3264.
139. A. Askin, D. T. Yazici, "Surface Characterization of sepiolite by Inverse Gas Chromatography", *Chromatographia*, 61 (2005) 625-631.
140. E. Morales, M. V. Dabrio, C.R. Herrero, J.L. Acosta, "Acid/base Characterization of sepiolite by Inverse Gas Chromatography", *Chromatographia* 31 (1991) 357-361.
141. A.V. Kiselev, Z. I. Yashin, "Gas-Adsorption Chromatography", Plenum Press, New York (1969).
142. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
143. S. Brunauer, S. Deming, L. Deming, P. Emmett, "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases", *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
144. C. B. Williamham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco, F. D. Rossini, "Vapor pressures and boiling points of some paraffins, alkylcyclopentane,

- alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons", *J. Res. Natl. Bur. (U.S.)* 35 (1945) 219.
145. D. R. Stull, "Vapor pressure of pure substances", *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 517-540.
146. D. W. Scott, "Tetrahydrofuran: Vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressures", *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970) 833-837.
147. P.H. Emmett, S. Brunauer, "The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 1553-1564.
148. A. E. Onjia, S. K. Milonjić, L.J. V. Rajaković, "Inverse gas chromatography of chromia. Part II. Finite surface coverage", *J. Serb. Chem. Soc.* 67 (2002) 165-178.
149. W. Rudzinski, J. Jagiello, Z. Grillet, "Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption", *J. Colloid Interface Sci.* 87 (1982) 478-491.
150. M. Jaroniec, "Adsorption on heterogeneous surfaces: The exponential equation for the overall adsorption isotherm", *Surf. Sci.* 50 (1975) 553-564.
151. N. Kallay, V. Hlady, J. Jednačak-Bišćan, S. Milonjić, "Investigations of surfaces and interfaces – part A" In: Rossiter B.W., Beatzold R.C. (Eds), *Physical methods of chemistry series, Vol IXA*, Wiley, New York, (1993) 73.
152. B. M Babić, S.K. Milonjić, M.J. Polovina, S. Čupić, B.V. Kaludjerović, "Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth", *Carbon* 40 (2002) 1109–1115.
153. E.R. Jr. Nightingale, "Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions", *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381-1387.
154. C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, Wiley-Interscience, New York (1976).
155. L.Yun, S.Xing, X.Qiming, C.Haidong, Z.Huixian, G.Shixiang, "Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown", *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 1149–1155.



156. S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances." K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24 (1898) 1–39.
157. Y. S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem.* 34 (1999), 451–465.
158. W. J. Weber Jr, J.C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *J. Sanit. Eng. Div. ASCE.* 89 (1963) 31–59.
159. H. Chen, A. Wang, "Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay", *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 309-316.
160. M. F. Elkady, M. M. Mahmoud, H. M. Abd-El-Rahman, "Kinetic approach for cadmium sorption using microwave synthesized nano-hydroxyapatite", *J. Non-Cryst. Solids.* 357 (2011) 1118–1129.
161. G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, "Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies", *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 97-110.
162. S. Milonjić, "A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption", *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1363–1367.
163. E. Kumar, A. Bhatnagar, U. Kumar, M. Sillanpaa, "Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: Characterization and sorption studies", *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1042–1049.
164. J. Anandkumar, B. Mandal, "Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies", *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1088–1096.
165. Mehmet Ugurlu, M. Hamdi Karaoglu, "Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis", *Microporous Mesoporous Mater.* 139 (2011) 173–178.
166. R. P. Han, H. Li, Y. Li, J. Zhang, H. Xiao, J. Shi, "Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast", *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1569–1576.
167. Y. Liu, "Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?", *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1981–1985.

168. M. Minceva, Lj. Markovska, V. Meshko, "Removal of  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon", *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 26 (2007) 125–134.
169. M. Mohapatra, L. Mohapatra, P. Singh, S. Anand, B.K. Mishra, "A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite", *Int. J. Eng.Sci. Technol.* 2 (2010) 89-103.
170. G. Wulfsberg, "Principles of Descriptive Chemistry", Brooks/Cole Publishing: Monterey CA (1987) p.23.
171. H. Baker, "Characterization for the interaction of nickel(II) and copper(II) from aqueous solutions with natural silicate minerals", *Desalination* 244 (2009) 48–58.

Прилог 1.

### Изјава о ауторству

Потписани-а Мр Славица Лазаревић

број индекса \_\_\_\_\_

#### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Истраживање утицаја различитих поступака модификације  
на физико-хемијске карактеристике и структурна својства  
сетивности

- 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, 22.10. 2012.

Slavica

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора Мр Славица Лазаревић

Број индекса \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада Истраживање утицаја различитих процедура модификације  
на физичко-хемијско карактеристике и сорптивна својства сепича

Ментор Др Рада Јећерић

Потписани/а Мр Славица Лазаревић

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, 22. 10. 2012.

Slavicevic

Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

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

Истраживање утицаја различитих аспеката модификације на физико-хемијске карактеристике и сорпциону својства септаната

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, 22. 10. 2012.

Slavica Lazarević

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.