

Институт за хемију, технологију и металургију
Центар за катализу и хемијско инжењерство

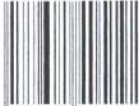
Бентонит из рудника „Боговина” као савремени нанотехнолошки материјал



Београд, 2013.

Бентонит из рудника „Боговина” као савремени нанотехнолошки материјал

ISBN 9786140519-2



9 786140 5192

Институт за хемију, технологију и металургију
Центар за катализу и хемијско инжењерство

Бентонит из рудника „Боговина“
као савремени нанотехнолошки материјал

Београд, 2013.

Наслов:
Бентонит из рудника „Боговина“
као савремени нанотехнолошки материјал

Издавач:
НУ Институт за хемију, технологију и металургију,
Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија

За издавача:
Др Јасмина Стевановић, научни саветник

Уредници:
Др Зорица Мојовић, виши научни сарадник
Др Предраг Банковић, виши научни сарадник

Рецензенти:
Др Љубица Павловић, научни саветник
Др Љиљана Живковић, научни саветник

Тираж: 200

Штампа:
Развојно-истраживачки центар графичког инжињерства,
Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4,
Београд, Србија

ISBN 978-86-81405-19-2

Захвалност:

Објављивање монографије финансијски је омогућило
Министарство просвете и науке Републике Србије.

ПРЕДГОВОР

Рудник мрког угља "БОГОВИНА", Боговина - РМУ
БОГОВИНА (у склопу Јавног предузећа за подземну
експлоатацију угља "РЕСАВИЦА", Ресавица - ЈП ПЕУ
РЕСАВИЦА)

Боговински басен са рудником мрког угља "Боговина" и
јединим активним јамским копом "Источно поље", налази се у
унутрашњости карпатско-балканског појаса источне Србије,
између Парафина и Зајечара, на око 12 km северно од Бољевца.



Географски положај РМУ "БОГОВИНА"

Са источне, северне и јужне стране, басен је ограничен
горњо-кредним вулканогено-седиментним наслагама тимочког
сруптивног комплекса, док му западну и југозападну страну чине
стене мезозојских карбонатних наслага јужног Кучаја. У
морфолошком погледу, басен је у ствари тектонска потоплина
правца северисток-југозапад, која је под утицајем радијалних
покрета спуштена унутар старијег палеорељефа и генерално је
нагнута према северо-истоку. Површина басена је благо
заталасана и испресецана бројним потоцима. Надморска висина
рељефа се креће у границама од 176 m до 306 m. У хидролошком
смислу, басен у целини припада сливу реке Црни Тимок, односно

ПОГЛАВЉЕ 3

БЕНТОНИТИ МОДИФИКОВАНИ КВАТЕРНЕРНИМ АЛКИЛ АМОНИЈУМ ЈОНИМА – ОРГАНОБЕНТОНИТИ

Наташа П. Јовић-Јовичић, Марија Ј. Жуњић

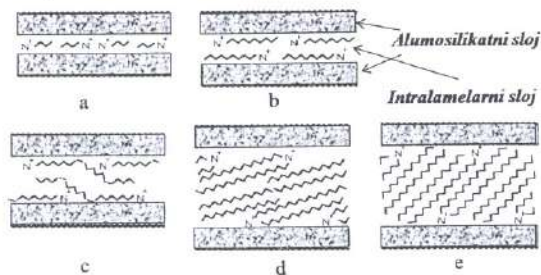
3.1. Увод

Најширу примену у процесу органске модификације глиненых минерала нашли су пре свега *кватернерни алкиламонијум катјони* (КААК), а ако је алкил низ ових катјона дугачак, онда они представљају катјонске сурфактанте. За процес органске модификације значајно је поменути и катјонске боје, катјонске комплексе и полимерна једињења (укључујући и биополимере: полипептиде и протеине)[1].

Модификација се заснива на томе што *органски* или *органометални катјони*, реакцијом јонске измене, замењују неорганске катјоне унутар међуслоја смектита. Реакције катјонске измене се најчешће изводе мешањем водене суспензије глинеог минерала и раствора оргацо-амонијум соли [2-4]. Да би се обезбедила квантитативна замена измењивог катјона смектита, потребно је да количина КААК којим се врши модификација превазилази вредност катјонског капацитета измене (Cation Exchange Capacity – СЕС) у значајном вишку [1]. Распоред и оријентација интеркалираних алифатичних катјона у великој мери зависи од Ван дер Валсове енергије између алкил низова. Оријентација КААК са кратким алкил низом углавном је одређена интеракцијама поларне групе са силикатним слојем, док код КААК дугачких алкил низова, Ван дер Валсове интеракције између низова могу да буду толико јаке да помере поларне групе изван оптималне позиције за везивање [1]. Поред дужине алкил низа КААК, органске структуре које се образују при интеркалацији зависе и од количине некомпенованог наелектрисања алумосиликатних слојева. Структура формирање органске фазе унутар међуслоја смектита често је изведена на основу величине и облика интеркалираног јона и међураванског растојања одређеног реиндено-дифракционом анализом.

КААК кратког низа су распоређени у виду монослоја (слика 3.1.а). Поред тога, у литератури је познато да кратколанчани катјони формирају „пиларе” у интраламеларном слоју глине што доводи до настанка пора [1]. КААК дужих

низова могу да се нађу и у формацији двоструких слојева, са таквом оријентацијом при којој су слојеви смектита паралелни алкил низовима интеркалираних катјона (слика 3.1.б). Међураванско растојање за монослој је ~ 1,4 nm, док је за двослој ~ 1,8 nm. Монослој може да се преоријентисе у двоструки слој када је површина коју заузима КААК (који је хоризонтално оријентисан) већа од доступне. Структура псеудо-тримолекулског слоја је примећена код високо наелектрисаних смектита и/или код КААК дугачког алкил низа. Овакав псеудо-тримолекулски распоред захтева међураванско растојање ~ 2 nm. Термин *pseudo* се користи јер позитивно наелектрисане групе



Слика 3.1: Схематски приказ утицаја количине алкиламонијум јона на њихов распоред у простору међуслоја смектита (а) монослој (б) двослој (в) псеудо-тримолекулски слој (д,е) распоред парафинског типа диалкиламонијум јона са различитим угловима између алкил низова.

алкиламонијум катјона су у интеракцији са силикатним слојем, док је алкил низ у увијеној формацији, придружен низовима других катјона (слика 3.1.ц). Распоред парафинског типа је представљен на слици 3.1.д, а претпоставља се да је међураванско растојање > 2,2 nm. До овакве оријентације долази у два случаја: (а) када је количина КААК дугачког низа вишеструко већа у односу на катјонски капацитет измене; (б) када се у простору међуслоја смектита интеркалирају алкиламонијум катјони са два дугачка алкил низа (диалкиламонијум катјони).

Оријентација и мобилност интеркалираних алиламонијум катјона проучавана је инфрацрвеном спектроскопијом [5] и ^{13}C -NMR спектроскопијом [6]. Поред тога трансмисиони електронски микроскоп високе резолуције (*High-resolution transmission electron microscopy*) јасно указује на парафински распоред КААК у монтморијонитима [7].

3.1.1. Примена модификованих глина у заштити животне средине

Потреба да се развију технологије које користе глинене минерале, а које су примењиве у процесу заштите од загађење је развијена тек у последње време [8]. Ово је резултат пораста свести о ефектима загађења на људско здравље и дуговечност, као и на крхкост земљиног екосистема. Због тога не изненађује чињеница да глине нису коришћене у ову сврху у било којем значајнијем обиму све до недавно. Можемо поменути да се користе у ситуацијама контроле загађења: приликом одлагања радиоактивног отпада и за пречишћавање вода [8-12]. Глине су примамљиве у поређењу са другим материјалима јер су широко распрострањене, углавном се до њих лако долази (у смислу ископавања) и релативно су јефтине. Глине су такође природно заступљени материјали, нетоксични и имају значајан капацитет адсорпције. Услед некомпензованог наелектривања, глине су по природи хидрофилне, па ипак, њихова висока специфична површина и порозна структура, омогућавају адсорпцију и органских супстанци. Међутим, у свом природном окружењу – у присуству воде, глине у малој мери адсорбују органска једињења. Велики број скорашњих истраживања је усмерен у правцу модификације глина како би се добили материјали хидрофобне површине, примењиви у процесима пречишћавања, али и у области медицине и фармације.

Као катјонски измењивачи, глинене минерали су ефикасни адсорбенти тешких и токсичних метала. Када адсорпција подразумева механизам измене катјона унутар међуламеларног слоја, ефикасност је условљена постизањем равнотеже измене између јона из раствора и оних у међуламеларном слоју. Услед тога, највећи степен уклањања јона токсичних метала из раствора се постиже када механизам адсорпције не обухвата само катјонску измену него и друге

физичко хемијске процесе везивања, нпр. површинску комплексацију [13,14]. Способност глина да адсорбују органске супстанце повећава се у великој мери када се глинести минерали модификују органским катјонима, постижући на тај начин хидрофобност и органофилност. Замена неорганских катјона међуслоја смектита катјонским сурфактантима мења хидрофилну силикатну површину глинe у хидрофобну. Хидрофилно/хидрофобни баланс зависи од дужине и густине паковања алкил ланца [1]. Степен постигнуте хидрофобности органоглина је кључан за ефикасност уклањања органских супстанци, а зависи од количине и природе КААК употребљеног за модификацију. Овако добијени адсорбенти имају висок адсорпциони капацитет према органским једињењима, о чему говори и велики број научних публикација [15,16]. Са друге стране, адсорпција метала на органо-бентонитима је веома мало испитивана. V.A. Oyanedel-Craver и J.A. Smith [16] су проучавали адсорпцију четири тешка метала: Pb, Cd, Zn и Hg на Са-бентониту и бентонитима модификованим хексадецилтриметиламонијум и бензилтриметиламонијум јонима. Ова група аутора је дошла до закључка да модификовани бентонити могу ефикасно да адсорбују јоне тешких метала, иако адсорпциони капацитет за Pb, Cd и Zn опада са порастом количине катјона, док адсорпциони капацитет Hg расте. V.A. Oyanedel-Craver и сарадници [17] извели су и низ адсорпционих студија које обухватају симултану адсорпцију бензена и једног од четири испитана метала (Pb, Cd, Zn и Hg) на бентониту модификованом хексадецилтриметиламонијум и бензилтриметиламонијум јонима. J.J. Lee и сарадници [18] су утврдили да у процесу симултане адсорпције олова и хлорбензена на органо-бентонитима различитог степена органофилности, количина адсорбованог хлорбензена расте, а количина адсорбованог олова опада са повећањем органофилности. И поред ових навода, изузетно ограничен број публикација се бави испитивањем адсорпције метала на органо-модификованим бентонитима и проучавањем симултане адсорпције органских загађивача и јона тешких метала.

Са друге стране, отпадне воде многих индустријских грана (текстилне и кожарске индустрије) су изузетно комплексног састава. Карактеристични параметри загађења су: висока температура, велика количина суспендованих материја

(текстилна влакна), слабо биодеграбилне супстанце (боје, адитиви, детергенти, сурфактанти, киселине и базе), тешки метали (Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Cr), сулфиди, феноли, уља, масти...). Због присуства киселина и база, pH вредност ових отпадних вода флукутира. Поред тога, постоји и озбиљан проблем проналажења одговарајућег метода за пречишћавање отпадних вода које садрже боје, јер су многе боје резистентне према аеробној дигестији, утипају светлости и топлоте, али и према оксидујућим агенсима [19,20]. Адсорпционе методе су супериорне у односу на остале технике из неколико разлога: приступачне цене, једноставно руковање адсорпционим системом, неосетљивост на присуство токсичних загађивача, као и чињеница да у адсорпционом процесу не долази до продукције штетних и загађујућих супстанци. Међутим, главна препрека лежи у недостатаку постојања и примене материјала који би представљао мултифункционални адсорбент, односно, на којим би у току адсорпционог процеса симултане долазило до адсорпције и органских и неорганских супстанци. У оквиру представљених резултата истраживања, посебна пажња је посвећена симултане адсорпције одабраних боја у смеши са оловом у функцији од количине и дужине алифатичног низа КААК којим је изведена модификација полазног бентонита, као и симултане адсорпције комплексних смеша адсорбата различите хемијске природе.

3.2. Експериментални део

3.2.1. Материјал

Полазни материјал за синтезу органо-бентонита је бентонитна глина богата смектитом из лежишта Источно поље при Руднику мрког угља „Боговина“ у Источној Србији. Бентонитна глина је сушена на 60 °C и млевена у кугличном млину. Просејавањем кроз сито са величином отвора 74 µm издвојена је фракција глинe мања од 74µm. Она представља 47 % од сировог глиненог материјала. Ова бентонитна глина коришћена је као полазни материјал за органо-модификацију и у даљем тексту назива се „природни бентонит“.

За органо-модификацију природног бентонита употребљени су КААК у облику бромидне соли: хексадецилтриметиламонијум (HDTMA) бромид

$[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}]$, чистоће 98%, произвођача Alfa-Aeser; додецилтриметиламонијум (DDTMA) бромид $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}]$, чистоће 99%, произвођача Alfa-Aeser; и тетраметиламонијум (TMA) бромид $[(\text{CH}_3)_4\text{NBr}]$ чистоће 98% произвођача Astos Organic.

За проверу адсорпционих својстава модификованих бентонита коришћене су следеће текстилне боје: кисела боја – Acid Orange 10 (AO 10), хемијске чистоће >80%; хромна боја – Acid Yellow 99 (AY 99), хемијске чистоће >40%; реактивна боја-Reactiv Black 5 (RBS), хемијске чистоће >55%.

Поред боја, за утврђивање адсорпционих својстава модификованих бентонита, испитана је и адсорпција јона токсичних метала, за шта су коришћене следеће неорганске соли: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, произвођача V/O SOJUZCHIMEXPORT, чистоће 98,5%; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, произвођача Carlo Erba, чистоће *pro analysis* >99%; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чистоће *pro analysis* 99,8 %, произвођача Кемика.

Ефикасност модификованих бентонита према адсорпцији боја је упоређена са ефикасношћу комерцијалних адсорбенса, при чему су као референтни адсорбенси коришћени активни угљеви два произвођача: Vulcan XC72 (Cabot Corp.) и Кемика.

3.2.2. Модификација

3.2.2.1. Натријумска измена бентонита

Натријумски измењен бентонит (Na-B) добијен је мешањем узорка природног бентонита фракције <74 μm са 1mol dm^{-3} раствором NaCl у току 24 h [21,22,23]. Након тога, суспензија је процеђена кроз Бихнеров левак, а поступак измене катјона је поновљен још два пута. Филтрациона погача је затим испирана дестилованом водом до негативне реакције на хлоридне јоне. Тест на хлориде је урађен помоћу $0,1\text{mol dm}^{-3}$ раствора AgNO_3 . Добијени узорак је означен као Na-B. Помоћу амонијум-ацетатне методе [23,24] одређен је катјонски капацитет измене (Cation Exchange Capacity – CEC) који је износио 63,3 $\text{mmol}/100\text{g}$ глине.

3.2.2.2. Органо-модификација бентонита

За оргоно-модификацију сваког узорка коришћено је 5,00 g Na-B, који је суспендован у $100,0\text{cm}^3$ дестиловане воде, стављен на магнетну мешалицу и мешан 24 h на собној температури. У суспензију су перисталтичком пумпом укапавани одговарајући раствори КААК, који су добијени растварањем одређене количине катјона у $50,0\text{cm}^3$ дестиловане воде [25-27]. Након укапавања раствора КААК, суспензија је мешана на магнетној мешалици 24 h, а затим је процеђена кроз Бихнеров левак и на крају испирана водом до негативне реакције на бромидне јоне (тест са $0,1\text{mol dm}^{-3}$ раствором AgNO_3) [23]. Овако добијени адсорбенси, сушени су до константне масе на температури од 80 °C.

Количине КААК које су коришћене за сваки појединачни узорак дефинисане су у односу на вредности за CEC. У те сврхе уведена је нова ознака – K_{izm} , која је названа *коэффициент измене* и може се дефинисати као:

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

На овај начин синтетисане су две серије органобентонита. Код прве серије, коришћен је исти амонијум катјон – НДТМА, а K_{izm} има вредности: 0,2; 0,5, 1,0 и 2,0. Узорци унутар ове серије означени су као 0,2 НДТМА-В, 0,5 НДТМА-В, 1,0 НДТМА-В и 2,0 НДТМА-В. Друга серија је добијена тако што је вредност K_{izm} за све синтетисане адсорбенте иста и износи 2,0, али су употребљени КААК који имају различит број атома угљеника ($No(C)$) у једном алифатичном ланцу: хексадецилтриметил-амонијум катјон ($No(C)=16$), додецилтриметил-амонијум катјон ($No(C)=12$) и тетраметил-амонијум катјон ($No(C)=1$). Узорци друге серије имају ознаке 2,0 ТМА-В; 2,0 DDTMA-В и 2,0 НДТМА-В.

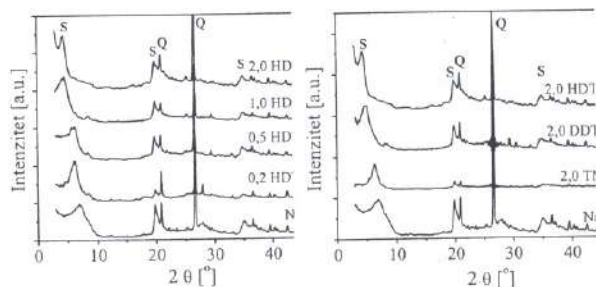
3.3. Карактеризација органобентонита

Na-B и синтетисани органобентонити карактерисани су следећим методама: *рендгено-дифракционом анализом, инфрацрвеном спектроскопијом и методом физисорпције N_2* .

3.3.1. Резултати рендгено-дифракционе (XRD) анализе

Снимањем дифрактограма праха на инструменту PHILIPS PW 1710, коришћењем $\text{CuK}\alpha$ зрачења ($\lambda=0,154178$ nm) одређен је фазни састав Na-B као и органски модификованих бентонита [28-33].

XRD анализом прахова неоријентисаних модификованих узорака утврђено је присуство истих кристалних фаза као и код полазног узорка – Na-B. На слици 3.2а представљени су дифрактограми Na-B и серије органобентонита добијене модификацијом HDTMA бромидом, али са различитом K_{int} (0,2-2,0), док су на слици 3.2б дати дифрактограми серије са променљивим $\text{No}(C)$.



Слика 3.2: Дифрактограми серије са а) променљивом K_{int} , б) променљивим $\text{No}(C)$ S-сметит, Q-кварц.

Са слике 3.2. уочено је да модификација изазива померање дифракционог пика који одговара d_{001} равни смектита. Ова појава условљена је променом међураванског растојања (d_{001}). У табели 3.1 приказана су утврђена међураванска растојања d_{001} равни органо-модификованих бентонита. Код природног бентонита најзаступљенији катјон је Ca^{2+} , а међураванско растојање износи $d_{001}=1,53$ nm. Замена Ca^{2+} и других катјона, јонима Na^+ , d_{001} се смањује на 1,27 nm. Иако ова два катјона имају приближно исти јонски радијус, до смањења долази услед тога што јони Na^+ имају мању хидратациону сферу у односу на јоне Ca^{2+} [35].

Табела 3.1: Утицај K_{int} и дужине алифатичног низа КААК на међураванско растојање 001 равни смектита [23,34]

Узорак	Међураванско растојање d_{001} равни смектита [nm]
Полазни бентонит	1,53
Na-B	1,28
0,2 HDTMA-B	1,44
0,5 HDTMA-B	1,52
1,0 HDTMA-B	2,03
2,0 HDTMA-B	2,00
2,0 DDTMA-B	1,81
2,0 TMA-B	1,40

На основу резултата приказаних у табели 3.1, уочено је да замена натријумових јона КАА катјонима доводи до повећања међураванског растојања [23,34,35]. Када се ради о HDTMA-серији органобентонита, d_{001} растојање се повећава од 0,2 HDTMA-B за који износи 1,44 nm до 2,00 nm за све узорке HDTMA-B код којих је $K_{\text{int}} > 1,0$. На основу литературних података [31-33], органобентонити код којих је вредност $0 < K_{\text{int}} \leq 1,0$ имају само један дифракциони пик који се налази између вредности угла 2θ од $4,3 - 6,9^\circ$ и одговара d_{001} равни од 2,05 до 1,28 nm. Вредности d_{001} међураванског растојања које су добијене за 0,2, 0,5 и 1,0 HDTMA-B одговарају литературним вредностима [1] које се добијају када унутар међууслоја долази до формирања монослоја, биелоја и псеудотримолекулског слоја HDTMA јона [7,36] (слика 3.1).

Даљим повећањем вредности K_{int} експериментално добијено међураванско растојање остаје исто као и код 1,0 HDTMA-B и износи $\sim 2,00$ nm, што се јасно види са дифрактограма овог узорка (слика 3.2а). Дифракциони пик који потиче од смектита и одговара d_{001} равни, за узорак 2,0 HDTMA-B је на приближно истој вредности 2θ ($4,4^\circ$). Међутим, Nuntiya и сарадници [7] снимали су дифрактограме при условима снимања од 1 до $35^\circ 2\theta$. На тај начин поред пика на $\sim 4,4^\circ$ којем одговара међураванско растојање од ~ 2 nm, утврдили су постојање још једног дифракционог пика смектита, који такође одговара d_{001} равни, а који указује на постојање великих међураванских растојања

(3,58 и 3,65 nm за узорке 2,0 HDTMA-B и 3,0 HDTMA-B). Овај резултат указује да је поред наведеног псеудотримолекулског слоја HDTMA унутар межуламеларног слоја смектита долази и до формирања парафинске структуре КААК [7].

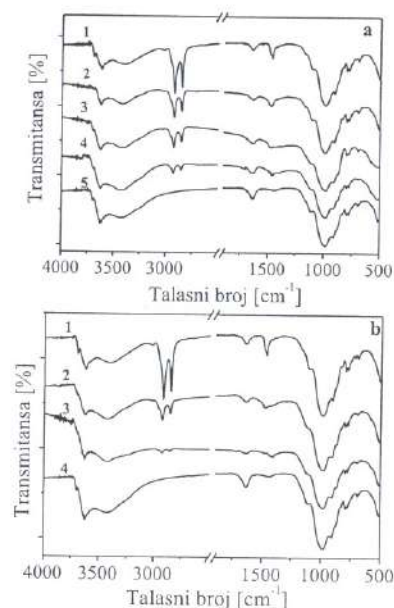
Ако посматрамо серију органобентонита са променљивим $No(C)$ (слика 3.26, табела 3.1) уочавамо да межураванско растојање расте од Na-B, преко 2,0 TMA-B и 2,0 DDTMA-B, па све до 2,0 HDTMA-B, који има највећу вредност од 2,0 nm. Повећање межураванског растојања је у овом случају директно условљено повећањем броја атома угљеника алифатичног низа идући од TMA до HDTMA.

3.3.2. Инфрацрвена (IR) спектроскопија

IR спектри бентонитних узорака добијени су коришћењем KBr пастила, а снимљени су на спектрофотометру Thermo Nicolet 6700 FT-IR Spectrophotometer [23, 34]. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR) је метода која има широку примену у анализи глиених минерала и комплементарна је XRD анализи.

На слици 3.3 дат је упоредни приказ IR спектра органобентонита обе серије. За сваку уочену траку извршена је асигнација [34,37-39].

Низ вибрационих трака карактеристичних за смектитну фазу може се уочити у свим добијеним IR спектрима, што потврђује њено присуство у свим узорцима и у складу је са резултатима XRD анализе. Оштар дублет на 799 cm^{-1} и 777 cm^{-1} потврђује присуство кварца, док траке мањег интензитета уочене на око 670 и 420 cm^{-1} могу се приписати фелдспату. На IR спектру Na-B (слика 3.3а – крива 5) присутна је и трака карактеристична за калцит, што је такође у складу са резултатима XRD анализе. Та трака се не може уочити на спектрима органомодификованих узорака јер је преклопљена интензивном траком која потиче деформационих $-CH_2$ вибрација које леже на таласним бројевима од $1450\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$. На блиским вредностима таласног броја $1430\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ би требао бити уочљив синглет средњег интензитета који потиче од $-CH_3$ деформационе вибрације, а који је такође преклопљен траком деформационих $-CH_2$ вибрација [38,39].



Слика 3.3: FTIR спектри: а) (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 1,0 HDTMA-B; (3) 0,5 HDTMA-B; (4) 0,2 HDTMA-B; (5) Na-B; б) (1) 2,0 HDTMA-B; (2) 2,0 DDTMA-B; (3) 2,0 TMA-B и (4) Na-B.

У IR спектрима свих органобентонита приказаним на слици 3.3 траке на 2917 и 2849 cm^{-1} приписане су симетричним и асиметричним валенционим вибрацијама метилenske групе, док је апсорпциона трака на 1467 cm^{-1} приписана деформационим вибрацијама ове исте групе [34,39]. У IR спектрима серије са променљивом $K_{\text{изм}}$ (слика 3а.) интензитет апсорпционих трака које су приписане метилским групама се смањује од 2,0 HDTMA-B до 0,2 HDTMA-B, услед смањења количине алкиламонијум катјона. Код серије органобентонита са

променљивим $No(C)$ (слика 3.36), интензитет трака које потичу од симетричних и асиметричних валенционих вибрација метилenske групе се смањује са смањењем броја C-атома унутар алифатичног низа кватернерног алкиламонијум катјона [34].

Појава три нове траке које потичу од вибрација метилениских група потврђују да су се КААК уградиле у структуру глине и да је органомодификација успешна. Такође се може констатовати да се положај трака које потичу од пратећих минерала (кварц и калцит) не мења. Насупрот томе, њихов интензитет се мења и различит је код различитих узорака, што указује на нехомогеност природног материјала и на варирање садржаја пратећих минерала у односу на основни минерал у бентониту, а то је смектит.

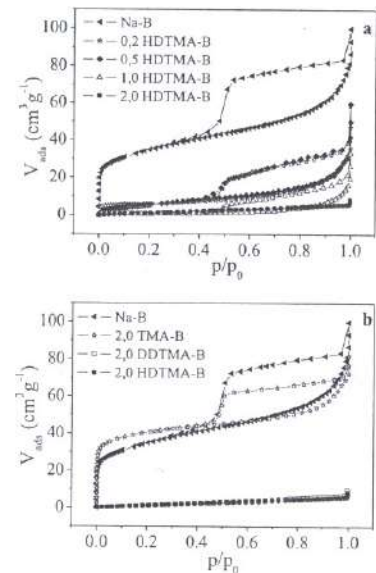
3.3.3. Резултати одређивања текстуалних својстава

Braunauer – Emmett – Teller (BET) метод за одређивање специфичне површине заснива се на снимању адсорпционо-десорпционих изотерми азота на $-196\text{ }^\circ\text{C}$ [40,41]. У раду је коришћен Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan. Пре снимања изотерми, узорци су дегазирани 12 h, на $80\text{ }^\circ\text{C}$ и притиску 1 mPa. На основу адсорпционо-десорпционих изотерми одређена је: специфична површина узорака (S_{BET}), укупна запремина пора (V_p), запремина микропора (V_{mic}). На основу расподеле запремине пора по пречницима, одређени су најзаступљенија вредност пречника пора (D_{max}) и средња вредност пречника пора (D_{med}).

На основу адсорпционо-десорпционих кривих снимљених узорака, на основу метода описаних у литератури [41], индиректно су одређене текстуалне особине узорака.

На слици 3.4 дате су адсорпционо-десорпционе изотерме азота за Na-B и узорке органомодификованих бентонита серије са променљивом K_{zm} (слика 3.4a)[42], као и серије са променљивим $No(C)$ (слика 3.4б). Изотерме за Na-B, 0,2 HDTMA-B и 2,0 TMA-B (слика 3.4) спадају у изотерме типа II према IUPAC класификацији [40]. Изотерме овог типа су конкавне, према оси p/p_0 и указују на постојање монослојне и вишеслојне адсорпције на површини чврстог материјала. Појава превојне тачке на адсорпционој изотерми показује да је потпуно образован монослој. Ова три узорка имају хистерезисну петљу типа H3 која

је карактеристична за мезопорозне материјале код којих долази до капиларне кондензације. Овакав облик изотерми је карактеристичан и очекиван за глине. Уочава се да се са порастом K_{zm} у потпуности губе микропоре ($< 2\text{ nm}$).



Слика 3.4: Адсорпционо-десорпционе изотерме азота: а) серије са променљивом K_{zm} ; б) серије са променљивим $No(C)$.

Код 0,2 HDTMA-B (слика 3.4а) постоји минимална заступљеност микропора што се види као благи пораст криве у области $p/p_0 \rightarrow 0$. Уколико би се ова појава занемарила, тада би се изотерма за 0,2 HDTMA-B могла окарактерисати и типом III, коме припадају изотерме свих HDTMA-бентонита са $0,2 < K_{\text{zm}} \leq 2,0$ као и изотерма 2,0 DDTMA-B.

Изотерме типа III према IUPAC класификацији [40] су карактеристичне за системе у којима су интеракције адсорбат-адсорбент слабе.

Најважнија текстурална својства анализираних узорака адсорбентна израчуната су коришћењем софтверског пакета WinADP [40]: специфична површина (S_{BET}), укупна запремина пора ($V_{0,98}$), запремина микропора (V_{μ}), најзаступљенија вредност пречника пора у мезопорозној области (D_{max}) и средња вредност пречника пора (D_{mean}). Ове величине су дате у табели 3.2.

На основу приказаних резултата у табели 3.2 може се констатовати да органомодификација доводи до смањења специфичне површине узорака са повећањем количине КААК употребљеног за модификацију. Значајно смањење специфичне површине, запремине микро и мезопора је уочено већ код 0,2 HDTMA-B у поређењу са Na-B.

Табела 3.2: Текстурална својства Na-B и добијених органобентонита [42,43]

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

Даље повећање удела HDTMA катјона доводи до смањења вредности свих параметара текстуралних својстава. Смањење иде у низу Na-B \gg 0,2HDTMA-B \approx 0,5 HDTMA-B $>$ 1,0 HDTMA-B $>$ 2,0 HDTMA-B [42,43]. Повећање K_{Lm} подразумева присуство веће количине органских катјона са дугачким алифатичним низом (HDTMA) који омогућавају гушће паковање тактоида, честица и агрегата честица, што резултира блокирањем пора и долази до инхибиције физисорпције азота. На основу вредности D_{max} констатује се да са порастом K_{Lm} долази до мањег померања расподеле мезопора ка већим пречницима пора. Разлике између D_{max} и D_{mean} такође расту са порастом K_{Lm} што указује на смањење

униформности расподеле по пора по пречницима пора са порастом K_{Lm} .

Вредности текстуралних својстава опадају по следећем низу 2,0 TMA-B $>$ Na-B \gg 2,0 DDTMA-B $>$ 2,0 HDTMA-B. Интеркалација КААК који се разликују у дужини алифатичног низа резултује различитим утицајем на вредности текстуралних својстава. Уградња КААК са дугачким низом (HDTMA и DDTMA) доводи до смањења вредности специфичне површине и запремине пора у односу на Na-B, при чему, са порастом дужине низа долази до опадања вредности текстуралних својстава органобентонита. С друге стране уградња TMA у међуламеларни слој смектита има сасвим другачији ефекат. Као што је у теоријском делу рада истакнуто, кратколанчани КААК формирају „пиларе“ у интраламеларном слоју глине, при чему настају микропоре [1]. Пораст специфичне површине код 2,0 TMA-B углавном је последица стварања микропора [43].

3.4. Адсорпција

Адсорпциони експерименти су вршени под истим експерименталним условима за све испитиване адсорбенте: Na-B и органомодификоване бентоните обе серије. У свим експериментима коришћена је запремина раствора адсорбата $v=50,0 \text{ cm}^3$, почетна концентрација адсорбата $C_0=50 \text{ mg dm}^{-3}$, маса адсорбенса $m_{\text{adsorb}}=10,0 \text{ mg}$, а температура је била 25°C . Експерименти су извођени у термостатираним воденом купатилу Memmert WNE 14 који је опремљен делом за мућкање. Након адсорпције, адсорбент је одвајан од супернатанта центрифугирањем на 17000 obrt/min у трајању од 10 минута. Током експеримента, праћена је количина адсорбованог загађивача у зависности од времена контакта (10, 20, 60, 120, 180 и 1440 минута). Као равнотежно време за све адсорпционе системе је узето 1440 мин, иако је у неким експериментима равнотежа успостављена пре тог времена.

UV-Vis спектрофотометријским поступком одређене су концентрације текстилних боја пре и након адсорпције. Коришћени апарат је Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-VIS, који је повезан са рачунаром и има софтвер којим је омогућено непосредно праћење промене апсорбанце са таласном

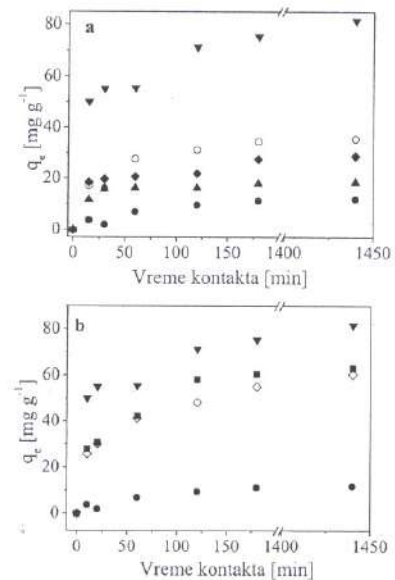
3.4.1. Адсорпција загађивача из једнокомпонентних и двокомпонентних раствора

Адсорпциона испитивања у овој студији односила су се на следеће адсорбате: 1) једнокомпонентни раствори: а) неорганског загађивача – јона Pb^{2+} ; б) органских загађивача – одабраних текстилних боја: АО 10 (кисела боја), АУ 99 (кисела боја која садржи координисан тровалентни хром) и RB 5 (реактивна боја); 2) двокомпонентне смеше сваке испитане боје и јона Pb^{2+} .

Адсорпциона способност адсорбенса серије са променљивом K_{izm} ($0,2 \leq K_{izm} \leq 2,0$) и серије са променљивом дужином алифатичног низа КААК (2,0 HDTMA-B, 2,0 DDTMA-B и 2,0 TMA-B) је упоређена са ефикасношћу Na-B.

На слици 3.5а приказана је адсорпција Pb^{2+} јона на адсорбентима серије са променљивом K_{izm} , док је на слици 3.5б приказана адсорпција Pb^{2+} јона на адсорбентима серије са променљивим $No(C)$. Са слике 3.5а уочава се да повећање K_{izm} доводи до смањења адсорпционог капацитета адсорбенса према Pb^{2+} јонима. Овакво понашање је последица постепене промене особина површине бентонита из хидрофилне у органофилну. Na-B има хидрофилну површину: унутар међуслоја налазе се Na^+ јони, које у процесу адсорпције замењују јони Pb^{2+} , тако да катјонски измењива места представљају адсорпциона места за јоне Pb^{2+} . Повећањем удела КААК унутар међуламеларног слоја, долази до постепене замене Na^+ јона КАА катјонима, а последица тога је формирање органске фазе унутар међуслоја, која је састављена од монослоја, двослоја, псеудо-тримолекулских и парафинских слојева КААК. На тај начин долази до смањења адсорпционих места доступних за адсорпцију Pb^{2+} , па је количина адсорбованог олова највећа код Na-B, а опада са порастом K_{izm} , односно идући од 0,2–2,0 HDTMA-B. Такође се може уочити да се код ефикасног адсорбенса, као што је Na-B адсорпција дешава релативно брзо, јер након 10 min адсорпција Pb^{2+} јона достиже више од половине равнотежне концентрације, односно више од половине у односу на максималну количину адсорбоване супстанце при испитиваним експерименталним условима.

Међутим и поред изразито органофилне површине 2,0 HDTMA-B на овом адсорбенту ипак долази до адсорпције Pb^{2+} , а његов равнотежни адсорпциони капацитет износи $q_e = 11,07 \text{ mg g}^{-1}$, што је у складу са литературним подацима [17].



Слика 3.5: Адсорпција Pb^{2+} јона на адсорбентима (▼ - Na-B; ○ - 0,2 HDTMA-B; ◆ - 0,5 HDTMA-B; ▲ - 1,0 HDTMA-B; ■ - 2,0 HDTMA-B; ■ - 2,0 TMA-B; ○ - 2,0 DDTMA-B) серије са променљивом а) K_{izm} ; б) $No(C)$.

Адсорпција јона олова на Na-B и серији OB који се разликују у дужини алифатичног низа амонијум јона – $No(C)$ (слика 3.5б) указује да је Na-B најефикаснији адсорбент, при чему количина адсорбованих јона Pb^{2+} опада од 2,0 TMA-B до 2,0 HDTMA-B. Повећање алифатичног низа КААК доводи до мање ефикасности испитаних адсорбенса према адсорпцији јона Pb^{2+} . Адсорпциона способност 2,0 TMA-B ($q_e = 63,27 \text{ mg g}^{-1}$) и 2,0 DDTMA-B ($q_e = 60,42 \text{ mg g}^{-1}$) је врло блиска иако разлика у

дужином, аквизиција, чување и обрада резултата мерења. Брзина скена је подешена на 120 nm min^{-1} .

За праћење промене концентрације боја пре и након адсорпције коришћен је њихов карактеристични апсорпциони пик на таласној дужини максимума апсорпције. За боју АО 10 карактеристичан је $\lambda_{\text{max}}=478 \text{ nm}$; за АУ 99 утврђено је да пик лежи на $\lambda_{\text{max}}=449 \text{ nm}$, док је за RB 5 $\lambda_{\text{max}}=549 \text{ nm}$.

Приликом одређивања концентрација боја из раствора смеше са металима, претходно је утврђено да присуство метала не утиче на интензитет и положај апсорпционог пика у UV-Vis спектру боје.

Методом ICP-OES индукционо спрегнуте плазме на спектрометру *uCAP 6500 Duo ICP, Thermo SCIENTIFIC Spectrometer* одређивана је концентрација јона тешких метала након адсорпције. Таласна дужина на којој је анализирано олово је $\lambda_{\text{Pb}}=220,4 \text{ nm}$, док су таласне дужине за јоне кадмијума и никла: $\lambda_{\text{Cd}}=228,8 \text{ nm}$ и $\lambda_{\text{Ni}}=231,6 \text{ nm}$.

Да би се утврдио утицај степена измене и дужине алифатичног низа КААК испитана су адсорпциона својства модификованих бентонита. У првој серији испитивања вариран је K_{Lm} у опсегу 0,2–2,0 а КААК употребљен за модификацију је био НДТМА. У другој серији испитивања K_{Lm} је било константно и износило 2,0, а мењан је КААК којим је модификација извршена: коришћени су ТМА, DDTMA и НДТМА. Сви добијени бентонити модификовани КААК коришћени су као адсорбенти и њихова адсорпциона својства су упоређивана са Na-B.

Адсорпциона испитивања односила су се на следеће системе [35]:

- једнокомпонентни системи које чине тест модели органских и неорганских загађивача – одабраних текстилних боја и јона Pb^{2+} . Тестиране су азо боје: АО 10 (кисела боја), АУ 99 (кисела боја која садржи координисан тровалентни хром) и RB 5 (реактивна боја);
- двокомпонентне смеше сваке испитане боје и јона олова;
- сложена смеша све три одабране боје;
- сложена смеша јона три одабрана токсична метала: олова, кадмијума и никла, иначе присутна у отпадним водама текстилне индустрије.
- комплексна смеша у чији састав улазе све испитане боје и метални јони (АО 10, АУ 99, RB 5, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}).

За сваки испитан систем израчунат је ред реакције и одређени су карактеристични кинетички параметри.

Поред тога, извршено је упоређење ефикасности модификованих бентонита са ефикасношћу комерцијалних адсорбената коришћењем два активна угља, различитих произвођача.

Десорпциона студија изведена је на систему адсорбат/адсорбент: једнокомпонентни раствор боја (АО 10, АУ 99, RB 5)/2,0 НДТМА–В. Десорпција је за сваки појединачни адсорпциони систем вршена из раствора који се међусобно разликују у јачини јонске силе и рН вредности.

Пре почетка извођења адсорпционих експеримената конструисане су калибрационе криве раствора боја и метала, које ће бити употребљене као адсорбати. На основу изгледа UV-Vis спектра боја, утврђено је да максимуми адсорпције за сваку појединачну боју леже на следећим таласним дужинама: АО 10 – 478 nm, АУ 99 – 449 nm и RB 5 – 599 nm. У адсорпционим студијама у којима је адсорпција вршена из двокомпонентних раствора смеше боје утврђено је да присуство олова не утиче на положај и интензитет апсорпционог максимума у UV-Vis спектру боја, као и да присуство боја не омета одређивање олова ICP методом. Услед оваквог понашања боја и олова, концентрација сваког загађивача је одређивана на идентичан начин као и у њиховим једнокомпонентним растворима.

На основу снимљених спектра смеша боја констатовано је да спектар смеше представља збир појединачних спектра боја. Такође је констатовано да услед присуства више боја не долази до померања појединих пикова, односно нема хипсохромног и батохромног ефекта. Услед оваквог изгледа спектра смеше боја, било је могуће тачно утврдити како се мења концентрација сваке од појединих испитиваних боја у оквиру смеше, јер је апсорбанца адитивна величина [44,45].

Количина адсорбованог загађивача за неко време – q_t (mg g^{-1}), израчуната је на основу следеће једначине:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_{\text{ads}}} V_{\text{total}} \quad (1)$$

где је C_t равнотежна концентрација раствора боје (mg dm^{-3}).

дужини алифатичног низа ова два јона није занемарљива: разликују се за 11 C атома. Смањење адсорпционе моћи уочава се даљим продужавањем алифатичног низа: најмањи је код 2,0 HDTMA-B, иако равнотежна количина адсорбованог олова ни у овом случају није занемарљива.

Ради лакшег прегледа даљих резултата, као и прегледнијег поређења ефикасности адсорпције из једнокомпонентних и двокомпонентних раствора, количина адсорбованих јона Pb^{2+} равнотежном времену q_e је приказана у табели 3.3.

Табела 3.3: Количина адсорбованих јона Pb^{2+} (q_e) из једнокомпонентног и двокомпонентних раствора са одабраним бојама у равнотежном времену

Адсорбат Адсорбент	Количина адсорбоване супстанце – q_e [$mg\ g^{-1}$]			
	Pb^{2+}	Pb^{2+}_{AO10}	Pb^{2+}_{AY99}	Pb^{2+}_{RB5}
2,0 HDTMA-B	11,49	7,59	22,65	10,45
1,0 HDTMA-B	18,48	23,36	21,64	21,07
0,5 HDTMA-B	28,65	37,52	39,95	39,11
0,2 HDTMA-B	35,41	55,25	49,40	54,58
2,0 DDTMA-B	60,42	42,50	47,85	40,98
2,0 TMA-B	63,27	64,30	66,99	57,23
Na-B	81,63	78,40	77,88	79,49

Адсорпција јона Pb^{2+} из једнокомпонентног раствора и из двокомпонентног раствора са бојом AO10 (табела 3.3) на Na-B је скоро подједнако добра и износи $\sim 80\ mg\ g^{-1}$. Када се ради о 0,2 HDTMA-B и 0,5 HDTMA-B адсорпција је успешнија из двокомпонентног раствора у односу на адсорпцију из једнокомпонентног раствора олова, а сличан тренд постоји и код 1,0 HDTMA-B. Додатна адсорпција је највероватније проузрокована интеракцијом сулфонских група боје AO10 адсорбоване на органофилне центре и јона Pb^{2+} . Поред тога, адсорпција јона Pb^{2+} на 2,0 HDTMA-B се ипак одиграва упркос органофилности адсорбенса, било да се ради о једнокомпонентном или двокомпонентном раствору и приближно је иста у оба испитана раствора,

Адсорпција Pb^{2+} јона из двокомпонентних раствора боја AY 99 и RB5 (табела 3.3) такође прати утврђени карактеристичан тренд, по којем количина адсорбованих јона опада са повећањем органофилности адсорбенса: од 0,2 HDTMA-B до 2,0 HDTMA-B и од 2,0 TMA-B до 2,0 HDTMA-B. Поредени количину адсорбованих јона Pb^{2+} из једнокомпонентног и двокомпонентних раствора уочавамо да је адсорпција незнатно ефикаснија из двокомпонентног раствора са AY 99 када се ради о серији са променљивом K_{izm} , што највероватније можемо да објаснимо електростатичком интеракцијом сулфонских група адсорбоване боје са јонима Pb^{2+} . Адсорпција јона Pb^{2+} из двокомпонентног раствора са AY 99 на серији органобенитонита променљиве дужине алкил низа не показује одређени тренд у односу на адсорпцију из једнокомпонентног раствора Pb^{2+} јона на истој серији. Са друге стране, уочено је да нема битније разлике у количини адсорбованих јона Pb^{2+} између адсорпције из једнокомпонентног раствора Pb^{2+} јона и двокомпонентних раствора са RB5 бојом, што значи да RB5 и јони Pb^{2+} не конкуришу за иста адсорпциона места, односно да се адсорпција боје врши на органофилним центрима, а адсорпција неорганских јона на хидрофилним центрима.

У табели 3.4 представљени су адсорпциони капацитети у равнотежном времену (q_e) за сваку испитану боју из њеног једнокомпонентног раствора и из двокомпонентног раствора са јонима Pb^{2+} .

Модификација мења адсорпциони афинитет адсорбенса према испитиваним бојама (табела 3.4). Услед хидрофилности површине адсорбенса Na-B, количина адсорбованих боја је незнатна за све једнокомпонентне системе, где q_e има вредност $1,75\ mg\ g^{-1}$ за AO10, $2,06\ mg\ g^{-1}$ за AY99 и $0,39\ mg\ g^{-1}$ за RB5. Повећањем K_{izm} код адсорпције свих испитаних боја најпре уочавамо постепено повећање адсорпционог капацитета када K_{izm} расте од 0,2 – 0,5, благи скок када је $K_{izm}=1,0$, а затим долази до наглог повећања количине адсорбоване боје код адсорбенса код којег је $K_{izm}=2,0$ [23,34,46].

Побољшање адсорпционих особина несумњиво је последица промене површине глинне из хидрофилне у органофилну. На основу дискусије из уводног дела овог поглавља унутар међуслоја глиненог минерала долази до формирања

органиске фазе која је сачињена од алкиламонијум јона на којој долази до адсорпције органиских једињења – боја.

Табела 3.4: Количина адсорбованих боја (q_e) из једнокомпонентних и двокомпонентних раствора са јонима Pb^{2+} у равнотежном времену

Адсорбат Адсорбент	Количина адсорбоване супстанце – q_e [$mg \cdot g^{-1}$]					
	АО10	АО10/ b ²⁺	АУ99	АУ99/ Pb ²⁺	RB5	RB5/ Pb ²⁺
2,0 НДТМА-В	89,23	119,52	253,07	243,55	193,59	228,96
1,0 НДТМА-В	27,20	46,45	142,25	219,23	54,67	91,34
0,5 НДТМА-В	7,89	11,38	103,53	90,00	11,90	25,92
0,2 НДТМА-В	2,22	2,57	18,34	37,21	2,67	8,74
2,0 ДДТМА-В	10,91	32,61	88,88	195,73	39,52	55,77
2,0 ТМА-В	1,49	2,67	17,82	30,67	0,82	2,60
Na-В	1,75	1,77	2,06	46,31	0,39	3,50

Код 0,2 НДТМА-В органиска фаза представља монослој, а код 0,5 НДТМА-В – двослој. Унутар монослоја алкиламонијум јона не долази до значајније адсорпције ни једне испитане боје, док унутар двослоја извесни скок у капацитету адсорпције показује само АУ99 боја. Код 1,0 НДТМА-В измењиви катјони у межуламеларном слоју глине у потпуности су замењени алкил амонијум катјонима, при чему долази до формирања псеудо-тримолекулског слоја, што је праћено даљим порастом адсорпције боја. Код адсорбенса код којег $K_{изм}$ превазилази СЕС вредност: 2,0 НДТМА-В на основу литературних података [1,7] долази до формирања парафинских слојева. Код овог адсорбенса, органиска фаза унутар глиненог минерала на којој долази до адсорпције истовремено обухвата и псеудо-тримолекулске слојеве и парафинске слојеве, па је адсорпција на овом адсорбенту најефикаснија код свих испитаних боја.

Органофиљност има доминантан утицај на адсорпцију боја и унутар серије адсорбенаса са променљивом дужином алкил низа КААК. Адсорпциона способност Na-В према свим бојама изузетно је ниска чак и у равнотежном времену - 1440 минута, а количина адсорбоване боје не превазилази $2,06 \text{ mg g}^{-1}$. 2,0 ТМА-В показује скоро идентични адсорпциони капацитет за боје АО10 и RB5, док адсорпција АУ99 остварује благи скок, те на овом адсорбенту износи $17,82 \text{ mg g}^{-1}$ – табела 4. Дакле, органомодификација ТМА катјоном не доводи до значајније

промене адсорпционих особина према испитаним бојама у односу на Na-В, што указује на то да бенитони модификовани КААК, који имају једну метил групу у алифатичном низу, немају довољно органофиљну површину за адсорпцију испитане боје, иако количина амонијум катјона двоструко превазилази СЕС вредност. ТМА катјон се у межуламеларни слој бенитона уграђује као „пилар”, како је већ описано у уводном делу, што доприноси развоју површине адсорбенаса и формирању микропора, али не и органофиљности. Овако добијен резултат указује да је за адсорпцију органиских супстанци од пресудног значаја степен *органопилности* површине а не њена развијеност. Код свих испитаних боја значајнији пораст адсорпционог капацитета уочен је на 2,0 ДДТМА-В, док код 2,0 НДТМА-В постоји нагли пораст q_e вредности (табела 3.4) [23,34,35]. Овакве разлике у адсорпционој моћи испитаних адсорбенаса према текстилним бојама у директној су зависности од дужине алифатичног низа алкиламонијум јона употребљеног за модификацију. Како је већ дискутовано, резултати рендгеноструктурне анализе указују да код 2,0 ТМА-В долази до формирања монослоја молекула ($d_{001}=1,40$), код 2,0 ДДТМА-В ($d_{001}=1,81$) до формирања двослоја, а код 2,0 НДТМА-В ($d_{001}=2,00$) долази до формирања псеудо-тримолекулског слоја, уз претпоставку формирања и парафинског слоја [1,7]. На основу овако добијених резултата јасно је да дужина алифатичног низа алкиламонијум јона мора да превазиђе одређену *критичну дужину* да би дошло до формирања молекулских слојева одређене дебљине, услед чега се адсорпција органиских супстанци значајно успешује.

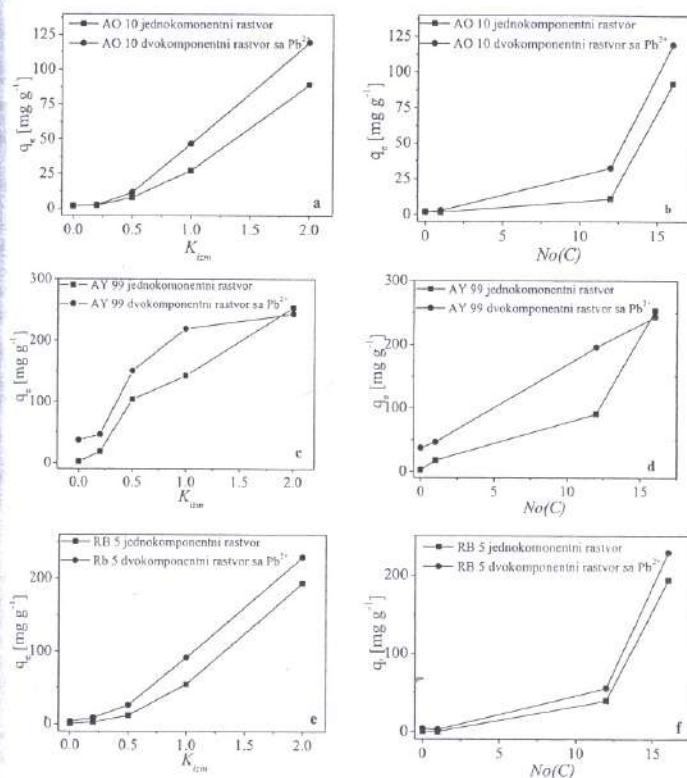
Адсорпција испитаних боја из двокомпонентних раствора са јонима Pb^{2+} на исти начин зависи од $K_{изм}$ и дужине алкил низа као и када се ради о адсорпцији ових супстанци из њихових једнокомпонентних раствора. Адсорпциони капацитети боја расту са повећањем $K_{изм}$ и са повећањем дужине алкил низа КААК, односно са повећањем органофиљности адсорбенаса (табела 3.4).

Поређећи вредности адсорпционих капацитета боја из једнокомпонентних раствора и раствора са јонима Pb^{2+} , у свим испитаним случајевима уочавају се веће вредности q_e које прате адсорпцију из двокомпонентних раствора. Како је већ дискутовано, симултана адсорпција оваквих типова органиског и

неорганског загађувача значајно утиче на количину адсорбоване супстанце у равнотежном времену. Додатна адсорпција боја је нарочито изражена на органофилним адсорбентима (табела 3.4), односно разлика у вредностима q_e из једнокомпонентних и двокомпонентних раствора исте боје највећа је на 2.0 НДТМА-В. Овакво побољшање адсорпције није уочено само за адсорпцију боје АУ99 на 2,0 НДТМА-В, јер је на овом адсорбенту адсорбована целокупна количина боје из раствора. Претпоставка је да све испитане боје поред адсорпције унутар органске фазе формирају међуслоју бентонита, електростатички интерагују и са адсорбованим јонима Pb^{2+} , те и на тај начин долази до адсорпције додатне количине боје.

3.4.2. Утицај K_{izm} и $No(C)$ на адсорпцију органских и неорганских загађивача

Сумирањем резултата добијених из адсорпционе студије за једнокомпонентне и двокомпонентне растворе анализиран је утицај K_{izm} и дужине алифатичног низа КААК на количину адсорбоване боје у равнотежном времену – q_e на адсорпцију боја АО 10, АУ 99 и РВ 5 и јона Pb^{2+} из једнокомпонентних раствора и двокомпонентних раствора сваке испитане боје и јона Pb^{2+} . На слици 3.6 представљен је утицај K_{izm} и $No(C)$ на адсорпцију боја АО10 (3.6 - а и б), АУ 99 (3.6 - ц и д) и РВ 5 (3.6 - е и ф) из њихових једнокомпонентних раствора и двокомпонентних раствора, док је на слици 3.7, представљен утицај истих параметара на адсорпцију јона Pb^{2+} из једнокомпонентног и двокомпонентних раствора са испитаним бојама (3.7 - а и б). Са слике 3.6, јасно се уочава да количина адсорбоване боје у равнотежном времену (q_e) расте са повећањем K_{izm} (слика 3.6 а, ц и е), као и са повећањем дужине алифатичног низа КААК (слика 3.6 б, д и ф). Овакав тренд је уочљив у свим наведеним адсорпционим системима, како из једнокомпонентних, тако и из двокомпонентних раствора. Сходно томе, несумњиво је да је органофилност површине од пресудног значаја када се ради о адсорпцији органских једињења. Поред тога адсорпција је успешнија из двокомпонентних раствора испитних боја са јонима Pb^{2+} у односу на адсорпцију из једнокомпонентних раствора самих боја, што је нарочито изражено када је $K_{izm} > 0,5$ и $No(C) > 1C$ атома.



Слика 3.6: Утицај K_{izm} и $No(C)$ на адсорпцију боја АО 10, АУ 99 и РВ 5 из једнокомпонентног раствора и двокомпонентног раствора са Pb^{2+} .

Са слике 3.6, може да се уочи да је изглед кривих за боје АО 10 (слика 3.6 а и б) и РВ5 (3.6 е и ф) врло сличан, док се

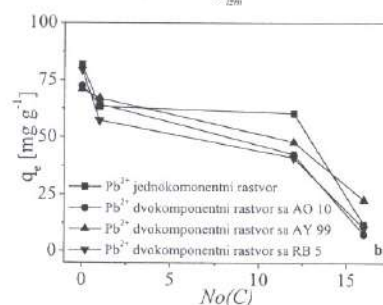
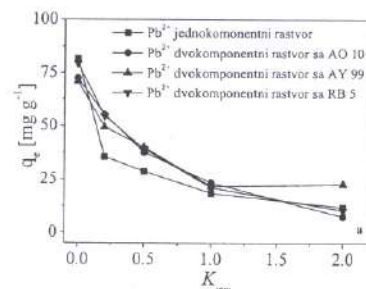
облик кривих за АУ 99 разликују (слика 3.6 ц и д). Претпоставка је да овакав резултат указује на различитост механизма адсорпције боја АО 10 и RB 5 са једне стране и АУ 99 са друге. Код боја АО 10 и RB 5 азо група спаја бензенов прстен и нафталенску структуру супституисану са сулфонским групама, док код АУ 99 азо група има и улогу електрон-донора у комплексу са тровалентним хромом. Испитане боје се разликују и у поларности којој у највећој мери доприносе сулфонске групе. Боја АУ99 има само једну сулфонску групу, што њен молекул чини најмање поларном.

На основу q_e^{exp} вредности за сваку испитану боју из њеног једнокомпонентног и двокомпонентног раствора (слика 3.6 а, ц и е) уочавамо да највећу вредност има управо боја АУ99, највероватније услед најмање поларности. На основу кинетичких студија, које ће накнадно бити објашњене, јасно је да се ради о хемисорпцији боја, али детаљан механизам који би указао на начин стварање хемијске везе, као и на то које функционалне групе боја имају највећи удео у везивању на адсорбенту није у потпуности разјашњен, нити је описан у литератури.

Слика 3.7 а и б указује да адсорпција јона Pb^{2+} показује супротан тренд у односу на адсорпцију боја: са повећањем K_{zm} и дужине алифатичног низа КААК адсорпција Pb^{2+} опада. Овакав тренд је и очекиван јер јони Pb^{2+} замењују јоне Na^+ унутар међуламеларног слоја, а како количина Na^+ јона опада са порастом органофилности адсорбенса, опада и количина адсорбованих неорганских јона. Поред тога, код адсорпције јона Pb^{2+} нема битније разлике у количини адсорбованих јона, било да се ради о адсорпцији из једнокомпонентног раствора или из раствора који садржи неку од испитиваних боја. Овакав резултат указује на то да се испитане боје и јони Pb^{2+} адсорбују на различита адсорпциона места за која међусобно нису конкурентни. Када се адсорпција боје и јона Pb^{2+} одвија симултано, боја се додатно адсорбује, што се највероватније остварује електростатичком интеракцијом сулфонских група боја са претходно адсорбованим јонима Pb^{2+} .

Резултати добијени у адсорпционим студијама увршћени су у једначине псеудо-првог и псеудо-другог реда [47,48]. Добијени резултати за сваки систем адсорбат/адсорбент фитовани су линеарном зависношћу и одређени су корелациони коефицијенти (R), а кинетички модел код којег R има вредност

најближу 1 узет је за опис система. Сви испитани системи једнокомпонентних раствора загађивача: АО10, АУ99, RB5, Pb^{2+} и двокомпонентних раствора сваке боје и јона Pb^{2+} следе кинетику псеудо-другог реда [11,23,47], што указује да се ради о хемисорпцији адсорбата [49].



Слика 3.7: Утицај K_{zm} и $No(C)$ на адсорпцију Pb^{2+} јона из једнокомпонентног раствора и двокомпонентног раствора са бојама.

3.4.2.1. Корелација степена органофилности и количине адсорбоване супстанце (q_e)

На примеру адсорпције боје RB5 из њеног једнокомпонентног и двокомпонентног раствора, величина q_e је

корелисана помоћу математичких модела описаних у табели 5, са величинама које изражавају органофилност адсорбенса – K_{izm} и $No(C)$. Поред математичких модела, табела 3.5 садржи и коефицијенте детерминације (R^2) за све корелисане системе.

Табела 3.5: Испитани математички модели за зависност q_e од K_{izm} и $No(C)$.

Математички модел	Коефицијенти детерминације			
	$R^2(RB5_j)$		$R^2(RB5_d)$	
	K_{izm}	$No(C)$	K_{izm}	$No(C)$
I $q_e = a \cdot x + b$	0,9219	0,5833	0,9678	0,6295
II $q_e = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$	0,9989	0,9723	0,9920	0,9758
III $q_e = A_1 \cdot e^{\frac{-x}{n}} + y_0$	0,9956	0,9999	0,9956	1
IV $q_e = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}}$	0,9999	1	0,9999	1

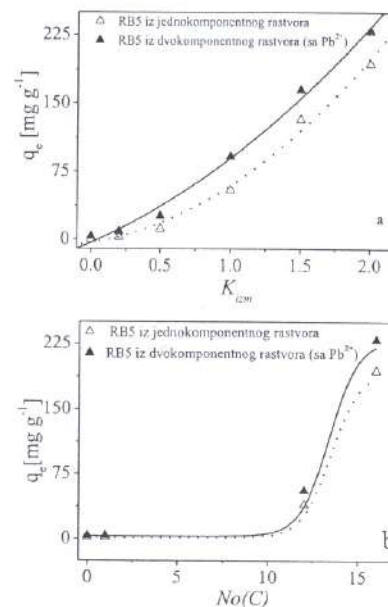
Математички модел	Коефицијенти детерминације			
	$R^2(Pb^{2+}_j)$		$R^2(Pb^{2+}_d)$	
	K_{izm}	$No(C)$	K_{izm}	$No(C)$
I $q_e = a \cdot x + b$	0,4327	0,5498	0,7547	0,5498
II $q_e = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$	0,6523	0,6598	0,9625	0,6598
III $q_e = A_1 \cdot e^{\frac{-x}{n}} + y_0$	0,9399	0,0996	0,9911	0,0996
IV $q_e = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{dx}}}$	0,8779	1	0,9822	1

Где су: $RB5_j$, $RB5_d$, Pb^{2+}_j , Pb^{2+}_d адсорбати из једнокомпонентних и двокомпонентних раствора; x – је или K_{izm} или $No(C)$.

У табели 3.5 величине a , b , c , A_1 , A_2 , y_0 , x_0 и dx су параметри линеарне једначине (I), полиномске једначине другог реда (II), експоненцијалне (III) и Болцманове једначине (IV).

На сликама 3.8 и 3.9 су дате криве фитоване помоћу математичких модела описаних у табели 3.5 који су дали највише

вредности R^2 за боју RB5 и јоне Pb^{2+} из њихових једнокомпонентних и двокомпонентних раствора.



Слика 3.8: Болцманова зависност величине q_e од а) K_{izm} б) $No(C)$ за адсорпцију боје RB5 из једнокомпонентног и двокомпонентног раствора.

Утврђено је да Болцманова једначина најбоље описује адсорпцију RB5 путем зависности: а) q_e од K_{izm} (једначине 2 – из једнокомпонентног и 3 – из двокомпонентног раствора) и б) q_e од $No(C)$ (једначине: 4 – из једнокомпонентног и 5 – из двокомпонентног раствора) (слика 3.8).

$$q_e = 216,0715 \frac{219,0087}{1 + e^{\frac{K_{izm} - 1,3221}{0,3127}}} \quad (2)$$

$$q_e = 247,2754 \frac{243,4506}{1 + e^{\frac{K_{izm} - 1,1626}{0,3294}}} \quad (3)$$

$$q_e = 193,5933 \frac{192,1006}{1 + e^{\frac{K_{izm} - 13,5073}{0,8}}} \quad (4)$$

$$q_e = 228,9564 \frac{225,4234}{1 + e^{\frac{K_{izm} - 13,4008}{0,8}}} \quad (5)$$

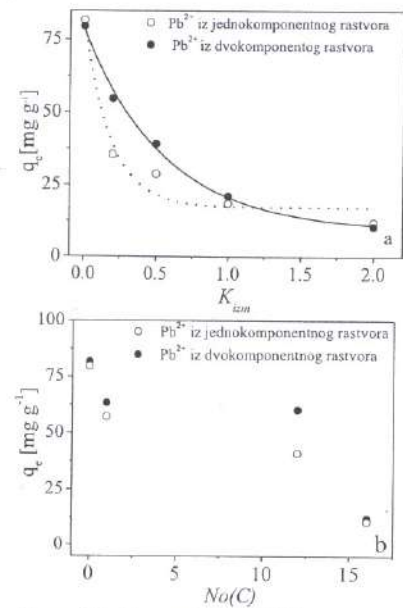
Са друге стране, зависност q_e од K_{izm} код адсорпције јона Pb^{2+} из једнокомпонентног (једначина 6) и двокомпонентног раствора (једначина 7) са бојом RB5 најбоље описује експоненцијална једначина (слика 3.9а), док зависност q_e од $No(C)$ показује изузетно ниске вредности за коефицијенте детерминације (R^2) за све испитане математичке моделе (слика 3.9б).

$$q_e = 63,7075 \cdot e^{\frac{-K_{izm}}{0,1869}} + 17,1765 \quad (6)$$

$$q_e = 69,1866 \cdot e^{\frac{-K_{izm}}{0,5590}} + 9,0684 \quad (7)$$

3.4.3. Адсорпција из раствора трокомпонентних смеша

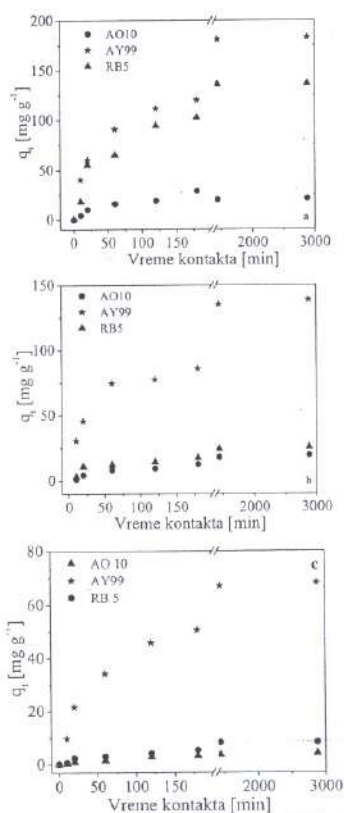
Како би се потпуније испитала селективност адсорбенса који је у претходним адсорпционим студијама показао да има највећи адсорпциони капацитет према испитаним бојама, односно јонима Pb^{2+} , у овој адсорпционој студији изведена су два експеримента. У првом, испитана је симултана адсорпција смеше боја АО 10, АУ 99 и RB 5 на адсорбенсу који је показао највећи адсорпциони капацитет према бојама (2,0 НДТМА-В), али и на онима за које се претпоставља да представљају и мултифункционалне адсорбенте: 1,0 НДТМА-В и 0,5 НДТМА-В.



Слика 3.9: Адсорпција јона Pb^{2+} а) описана експоненцијалном зависношћу величине q_e од K_{izm} , б) не подлеже ни једном од испитаних математичких модела.

Зависност количине адсорбованих боја из раствора трокомпонентне смеше на 2,0 НДТМА-В, 1,0 НДТМА-В и 0,5 НДТМА-В од времена контакта приказана је на слици 3.10.

Поређећи адсорпције трокомпонентне смеше боја на адсорбенсима 2,0 НДТМА-В, 1,0 НДТМА-В и 0,5 НДТМА-В (слика 3.10) количина адсорбоване боје из раствора трокомпонентне смеше такође прати утавржени тренд по којем се адсорпција боја повећава са повећањем степена органофилности адсорбенса, како је претходно дискутовано у поглављу 3.4.2.



Слика 3.10: Адсорпција смеше боја АО10, АУ99 и РБ5 на а) 2,0 НДТМА-В б) 1,0 НДТМА-В и) 0,5 НДТМА-В.

Директно поређење адсорпционих капацитета једног адсорбенса према различитим бојама није могуће урадити због тога што степен чистоће различитих боја није прецизно дефинисан од

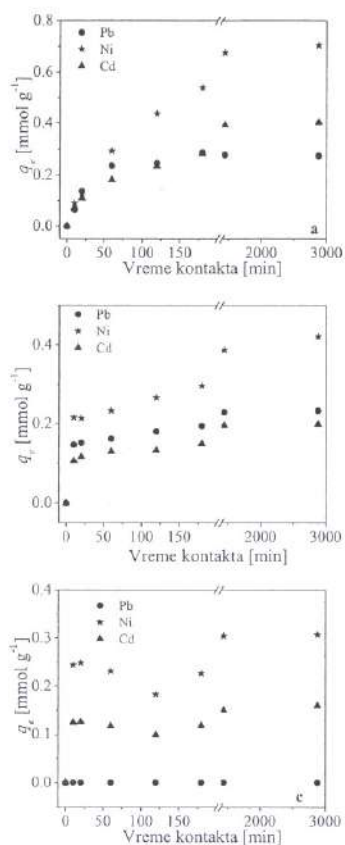
стране произвођача (назначен је минималан проценат боје). Могуће је утврдити само афинитет испитаних адсорбенса према појединим бојама из смеше. Може се констатовати да се свака боја боље адсорбује из једнокомпонентног система него из трокомпонентне смеше боја (што је нарочито изражено код адсорпције боје АО 10 на 2,0 НДТМА-В). Овакво понашање је и очекивано јер из раствора смеше више боја конкурише за исте адсорпционе - органофилне центре. Сва три испитана адсорбенса показују највећи афинитет према боји АУ 99 (слика 3.10 а-ц). Овакво понашање адсорбенса највероватније се може објаснити јачом интеракцијом хидрофобног парафинског слоја КААК унутар 2,0 ХДТМА-В са бојом која има најмању поларност – АУ 99.

На 2,0 НДТМА-В (слика 3.8а) након 180 минута за боје АУ 99 и РВ 5 количина адсорбоване боје нагло расте, па се равнотежа успоставља тек након 1440 минута, што код обе боје указује на то да се адсорпција одвија помоћу два механизма. Након 180 минута код боје АО 10 долази до десорпције, а нова равнотежа се успоставља тек након 2880 мин. Могуће објашњење за појаву делимичне мање десорпције АО 10 налази се у већем афинитету 2,0 НДТМА-В према АУ 99 и РВ 5.

У другом експерименту, испитана је симултана адсорпција смеше тешких метала Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} на адсорбенту који је показао највећи адсорпциони капацитет према неорганским загађивачима (Na-B), али и на оним за које се претпоставља да би могли да представљају и мултифункционалне адсорбенте: 1,0 НДТМА-В и 0,5 НДТМА-В. Зависност количине адсорбованих јона метала (q_e) из раствора смеше на Na-B, 1,0 НДТМА-В и 0,5 НДТМА-В, од времена контакта приказана је на слици 3.11.

У овој студији, ради тачнијег поређења количине адсорбованих јона метала, величина q_e је изражена у mmol g^{-1} . Овакво представљање количине адсорбованих јона је могуће јер се ради о хемикалијама познатог састава и високог степена чистоће -p.a.

Адсорпција јона метала Pb^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} прати утврђен тренд (слика 3.11 а-ц) по којем адсорпција неорганских јона расте са опадањем степена органофилности адсорбенса, тако да је најуспешнија на Na-B. Код свих испитаних адсорбенса у овој студији селективност према металима је иста: $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \geq \text{Cd}^{2+}$, што је и очекивано, с обзиром да сва три испитана катјона имају



Слика 3.11.: Адсорпција мешаве јона Pb^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} на
а) Na-B б) 0,5 HDTMA-B в) 1,0 HDTMA-B.

исто наелектрисање, али катјон Ni^{2+} има најмањи јонски радијус [50]. С друге стране у литератури је описано да смектити, поготово они монтморијонитског типа, имају нешто већи афинитет према Pb^{2+} катјону [1].

1,0 HDTMA-B такође показује највећи афинитет према Ni^{2+} , док је за првих 180 минута афинитет према јонима Pb^{2+} и Cd^{2+} исти. Након 180 минута долази до благог скока у адсорпцији Ni^{2+} и Cd^{2+} , као и до десорпције јона Pb^{2+} . Претпоставка је да се додатна адсорпција јона Ni^{2+} и Cd^{2+} делом одиграва на адсорционим местима која су постала доступна десорпцијом Pb^{2+} (слика 3.11в). Код лошијих адсорбенса: 0,5 HDTMA-B и 1,0 HDTMA-B (слике 3.11б и 3.11ц) након 180 минута долази до наглог скока у количини адсорбованих јона што указује на додатни механизам адсорпције, а равнотежа се успоставља након 1440 минута.

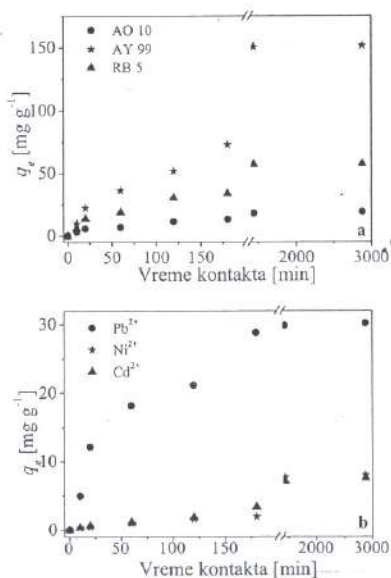
3.4.4. Адсорпција из раствора шестокомпонентне мешаве боја и метала

На основу претходно изведених адсорпционих студија јасно је да адсорбенси 0,5 HDTMA-B и 1,0 HDTMA-B имају особине мултифункционалних адсорбенса на којима истовремено долази до адсорпције и органских и неорганских једињења. Међутим, како 1,0 HDTMA-B има органофилнију површину он је ефикаснији у адсорпцији боја, док је 0,5 HDTMA-B ефикаснији у адсорпцији јона метала. Како су отпадне воде текстилних индустрија у већој мери оптерећене текстилним бојама, док количина јона метала може да варира [51], као мултифункционалан адсорбент је тестиран 1,0 HDTMA-B.

Адсорпција је изведена из шестокомпонентног раствора који садржи јоне метала Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и боје AO 10, AY 99 и RB 5, а полазна концентрација сваког појединачног загађивача износи 50 mg dm^{-3} . Услови при којима је извођена адсорпција су претходно описани у поглављу 3.4.

На слици 3.12а приказана је адсорпција боја из шестокомпонентног раствора на 1,0 HDTMA-B, док је на слици 3.12б приказана адсорпција метала на истом адсорбенту. На основу резултата приказаних на сликама 3.12 а и б, уочавамо да је афинитет адсорбенса 1,0 HDTMA-B према адсорпцији боја из трокомпонентног раствора остао исти и када се ради о адсорпцији

боја из шестокомпонентног раствора са металним јонима. Најбоље се адсорбује АУ 99 највероватније услед, како је већ дискутовано, најмање поларности. Поређећи количине адсорбованих боја из трокомпонентног и шестокомпонентног раствора видимо да је адсорпција боја далеко успешнија у присуству металних јона.



Слика 3.12: Адсорпција из шестокомпонентног раствора на 1,0 HDTMA-B:

a) боја АО10, АУ99 и РБ5 б) јона метала Pb²⁺, Ni²⁺ и Cd²⁺

Овакав резултат указује на присуство нових адсорпционих места за везивање боја – то су адсорбовани метални јони на које се боја додатно везује електростатичком интеракцијом.

Са друге стране, од метала из шестокомпонентне смеше најбоље се адсорбују јони Pb²⁺ (слика 3.12б), за разлику од трокомпонентне смеше (слика 3.10а) из које се најбоље адсорбују јони Ni²⁺. Овакви резултати су још један доказ да долази до интеракције јона Pb²⁺ са сулфонским групама боје, према којима ови јони имају много већи афинитет од Ni²⁺ јона.

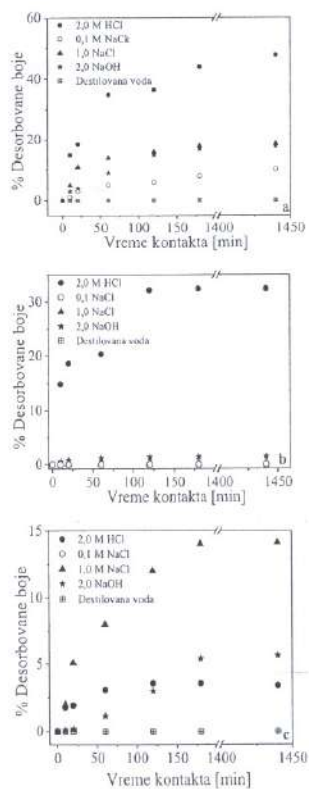
3.5. Десорпциона студија

Једно од важних својстава адсорбенса је могућност његове регенерације, односно способност да се изврши десорпција претходно адсорбованог загађивача. Због тога је извршена серија испитивања могућности десорпције боја АО 10, АУ 99 и РБ 5, претходно адсорбованих на адсорбенсу са највишим адсорпционим капацитетом према испитаним бојама (2,0 HDTMA-B). Десорпција је изведена из раствора са променљивом јонском јачином и рН вредношћу. Испитани су следећи раствори: дестилована вода; 0,1 М NaCl; 1,0 М NaCl; 2,0 М HCl; 2,0 М NaOH. Резултати испитивања за сваку испитану боју приказани су на слици 3.13.

Са слика 3.13а–ц, уочава се да је десорпција за боје АО 10 и АУ 99 боје најуспешнија из 2,0 М раствора HCl, за РБ 5 из 1,0 М раствора NaCl, док у присуству дестиловане воде не долази до десорпције ниједне испитане боје.

Десорпција АО 10 боје (слика 3.13а) из 1,0 М NaCl износи 17 %, а из 2,0 М раствора NaOH 19 %. Десорпција из 0,1 М NaCl је нешто мање успешна и износи 10 %. Десорпција АУ 99 боје је значајна само из 2,0 М раствора HCl (слика 3.13б), док вода и раствори NaCl имају занемарљиво десорпционо дејство на АУ 99. Тек раствори јаких база и киселина имају неки ефекат, при чему је раствор киселине знатно ефикаснији од раствора базе. На десорпцију РБ 5 из 1,0 М раствора NaCl слично десорпционо дејство имају NaOH и HCl (5,6 % и 3,4%), док у присуству 0,1 М раствора NaCl и дестиловане воде уопште не долази до десорпције. Ни у једном од испитаних случајева десорпција не прелази 50 %, што указује да је интеракција боје и адсорбенса веома јака, те да би регенерација адсорбенса могла да се постигне само вишеструким понављањем десорпционог процеса, што би у технолошком смислу највероватније било недопустиво. Ово представља недостатак коришћења HDTMA-B као

адсорбенса, а алтернативно уклањање органских загађивача је могуће другим методама, на пример, спаљивањем.



Слика 3.13: Десорпција боја претходно адсорбованих на 2,0 HDTMA-B а) AO10 б) AY99 ц) RB5.

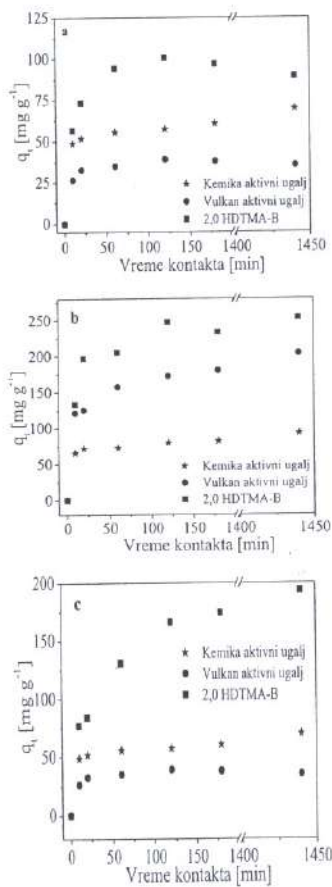
3.6. Поређење ефикасности модификованих бентонита са комерцијалним адсорбенсима

На основу претходно изнетих резултата, уочава се да код отпадних вода истовремено оптерећених бојама и јонима тешких метала као мултифункционални адсорбент може да се користи 1,0 HDTMA-B. Са друге стране, за отпадне воде текстилне индустрије које садрже незнатну количину тешких метала ефикасност адсорбенса расте са повећањем количине уграђене органске фазе, односно K_{izm} . У овој адсорпционој студији изведен је експеримент којим се утврђује ефикасност оргонофилног адсорбенса 2,0 HDTMA-B са комерцијалним адсорбентима два произвођача према адсорпцији боја AO 10, AY 99 и RB 5 из њихових једнокомпонентних раствора. Америчка агенција за заштиту животне средине предлаже активни угља као најефикаснији адсорбент за пречишћавање отпадних вода текстилне индустрије [52].

На слици 3.14 је приказано поређење ефикасности 2,0 HDTMA-B са два комерцијална активна угља (названи по произвођачима *Кемика* и *Вулкан*) када се ради о адсорпцији AO 10 (слика 3.14а), AY 99 (слика 3.14б) и RB 5 боја (слика 3.14ц). Експериментални подаци за AO10 боју указују да равнотежна количина адсорбоване боје на 2,0 HDTMA-B износи 90 mg g^{-1} , на *Кемика* активном угљу 70 mg g^{-1} , а на *Вулкан* активном угљу 35 mg g^{-1} слика (слика 3.14а). На основу ових резултата 2,0 HDTMA-B представља најефикаснији адсорбент за испитану боју.

Адсорпција AY99 је најефикаснија на сва три адсорбента у поређењу са адсорпцијом друге две боје. Количина адсорбоване боје AY 99 (слика 3.14б) на 2,0 HDTMA-B износи 253 mg g^{-1} , на *Вулкан* активном угљу 203 mg g^{-1} , а на *Кемика* активном угљу 93 mg g^{-1} . AY 99 за разлику од боја AO 10 и RB 5 показује већи адсорпциони афинитет ка активном угљу *Вулкан* у односу на *Кемика*. Код RB5 количина адсорбоване боје опада у низу (слика 3.14ц): 2,0 HDTMA-B ($q_e=194 \text{ mg g}^{-1}$), *Кемика* активни угљ ($q_e=70 \text{ mg g}^{-1}$), а затим следи *Вулкан* активни угљ ($q_e=35 \text{ mg g}^{-1}$).

На основу резултата добијених у овој адсорпционој студији јасно је да је 2,0 HDTMA-B у свим испитаним случајевима најефикаснији адсорбент чији адсорпциони



Слика 3.14: Поређење адсорпције боја а) AO10; б) AY99 и ц) RB5 на 2,0 HDTMA-B и два комерцијална активна угља.

капацитет према сва три типа боја је већи у односу на комерцијално испитане адсорбенте, што се највероватније може објаснити потпуно различитим механизмом адсорпције боја на активним угљевима и 2,0 HDTMA-B. Претпоставка је да до адсорпције на активном угљу долази услед њихове изузетно развијене површине, док је интеракција боја и 2,0 HDTMA-B се заснива на хемисорпцији боје на парафинском слоју који је формиран унутар међуламеларног простора 2,0 HDTMA-B.

Закључак

Урађена је модификација бентонитне глине из Рудника мрког угља „Боговина“ орџанским КААК. Модификација се одвијала у два правца: (1) употребљен је HDTMA бромид, а његова количина одговарала је $K_{izm}=0,2-3,0$; (2) употребљени су КААК са различитим бројем С атома – $No(C)$. HDTMA, (16 С атома), DDTMA (12 С атома) и TMA (1 С атом), при чему је $K_{izm}=2,0$.

На основу рендгено-структурне и инфрацрвене анализе утврђено је да модификација доводи искључиво до измене катјона у међуламеларном слоју смектита, при чему не делује на друге пратеће минерале у бентониту (кварц, калцит, фелдспат). На основу дифрактограма је уочено да модификација доводи до промене међураванског растојања d_{001} смектита, које се унутар прве серије органобентонита повећава од 0,2 HDTMA-B за који износи 1,44 nm до 2,00 nm за све узорке HDTMA-B код којих је $K_{izm} > 1,0$. Код серије OB са променљивим $No(C)$, међураванско растојање расте од Na-B, преко 2,0 TMA-B и 2,0 DDTMA-B, па све до 2,0 HDTMA-B, који има највећу вредност од 2,00 nm, а повећање међураванског растојања је директна последица повећања броја С атома.

У анализираним IR спектрима узорака органобентонита утврђено је постојање трака које потичу од вибрација метилениских група, чији интензитет се смањује са опадањем K_{izm} унутар прве серије и опадањем броја С атома алкил низа унутар друге серије органобентонита.

Код органобентонита HDTMA-серије, са повећањем садржаја сурфактанта у бентониту, долази до пада специфичне површине материјала и прелазак микро и мезопорозног материјала у готово потпуно непорозан. Повећање удела HDTMA

катиона доводи до смањења вредности свих параметара текстуралних својстава. Унутар друге серије органобентонита, са порастом дужине низа такође долази до опадања вредности текстуралних својстава у односу на Na-B. Уградњом краткочлањаног TMA настају микропоре, те је специфична површина код узорка 2,0 TMA-B већа у односу на Na-B.

Испитане су адсорпције из једнокомпонентних раствора: јона Pb^{2+} и боја – AO10, AY99 и RB5, и из двокомпонентних раствора сваке појединачне боје и јона Pb^{2+} , како би се утврдио међусобни утицај адсорбата на адсорпцију. Уочено је да се количина адсорбоване боје повећава са повећањем K_{izm} и $No(C)$, односно са повећањем степена органофилности адсорбенса, док адсорпција јона Pb^{2+} прати супротан тренд. Количина адсорбоване боје за све испитане системе већа је из раствора двокомпонентне смеше у односу на адсорпцију из једнокомпонентног раствора боје, док нема битније разлике у количини адсорбованог Pb^{2+} , било да се ради о адсорпцији из једнокомпонентног раствора или из раствора смеше. Претпоставка је да се адсорпција боја одвија на органофилним, а адсорпција јона метала одвија на хидрофилним адсорпционим местима, при чему боје могу додатно да се адсорбују, највероватније путем електростатичке интеракције – SO_3 група са претходно адсорбованим јонима Pb^{2+} . Поред тога, за сваки наведени адсорпциони систем је испитан кинетички модел и утврђено је да сви прате кинетику псеудо-другог реда, што указује на хемисорпцију адсорбата.

Адсорпција из трокомпонентног раствора смеше боја AO10, AY99 и RB5 на адсорбенсама 2,0 HDTMA-B, 1,0 HDTMA-B и 0,5 HDTMA-B је показала да испитани адсорбенси највећи афинитет имају према боји AY99. Све три боје из смеше истовремено конкуришу за иста адсорпциона места, те је количина адсорбованих боја мања у поређењу са адсорпцијом из једнокомпонентних раствора боја. Са друге стране, утврђено је да адсорбенси Na-B, 0,5 HDTMA-B и 1,0 HDTMA-B показују највећи афинитет према јонима Ni^{2+} када се ради о адсорпцији из трокомпонентне смеше тешких метала Pb^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} . На основу резултата ове две адсорпционе студије утврђено је и да 0,5 HDTMA-B и 1,0 HDTMA-B имају особине мултифункционалних адсорбенса на којима истовремено долази до адсорпције и органских и неорганских загађивача. Међутим, услед веће

оптерећености отпадних вода текстилних индустрија бојама у поређењу са тешким металима, као мултифункционалан адсорбент је тестиран 1,0 HDTMA-B. Адсорпција изведена из комплексне смеше боја и јона тешких метала (AO10, A 99, RB5, Pb^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+}). Овај експеримент је показао да је афинитет адсорбенса према адсорпцији из трокомпонентних смеса боја остао исти и када је у питању адсорпција из комплексне смеше: од боја најбоље се адсорбује AY99. Када су метали у питању, највећи афинитет 1,0 HDTMA-B сада показује према јонима Pb^{2+} . Поред тога, адсорпција боја је далеко успешнија у присуству метала, што највероватније указује на додатни механизам везивања боја на адсорбент интеракцијом са металним јонима.

Десорпциона студија изведена је у циљу проналажења услова при којима може доћи до регенерације адсорбенса. Утврђено је да је интеракција боје и адсорбенса веома јака, те да би регенерација адсорбенса могла да се постигне само вишеструким понављањем десорпционог процеса. Алтернативно уклањање органских загађивача је могуће другим методама, на пример жарењем.

Извршено је упоређење адсорпционе ефикасности 2,0 HDTMA-B са два комерцијална активна угља (Кемика и Вулкан) према бојама AO10, AY99 и RB5. У свим испитаним случајевима најфикаснији адсорбент је био 2,0 HDTMA-B, чији је адсорпциони капацитет према сва три типа боја знатно већи у односу на комерцијално испитане адсорбенте.

Овом истраживањима потврђено је да се домаћа бентонитна глина из налазишта Боговина делимичном органском модификацијом хексадецилтриметилмонијум-бромидом може превести у мултифункционални адсорбент киселих и реактивних боја и јона тешких метала који се налазе у отпадним водама текстилне индустрије.

Литература

1. F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (2006).
2. Z. Klapueta, T. Fujita, N. Iyi. Appl. Clay Sci. 19 (2001) 5–10.
3. S. Y. Lee, S. J. Kim. Clays Clay Miner. 50 (2001) 435–445.
4. M. Janek, G. Lagaly. Colloid Polym. Sci. 281 (2003) 293–301.

5. S. Yariv. *Thermochimica Acta* 274 (1996) 1–35.
6. T.K. Pratum. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4567–4571.
7. A. Nyntya, S. Sompech, S. Aukkaravittayapumn, J. Pumchasak. *Chang. Mai, J. Sci.* (2008) 35, 199–205.
8. R.E. Grim. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw–Hill, New York (1962).
9. P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Žunić, V. Dondur, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* 58 (2012), 73.
10. S. Marinović, Z. Vuković, A. Nastasović, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, *Mater. Chem. Phys.* 128 (2011) 291–297.
11. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, I. Gržetić, D. Jovanović. *Chem. Eng. Technol* 31 (2008) 1–9.
12. Predrag Banković, Aleksandra Milutinović-Nikolić, Zorica Mojović, Nataša Jović-Jovičić, Marija Žunić, Vera Dondur, Dušan Jovanović, „Al,Fe-Pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions“, *Applied Clay Science*, 58 (2012), 73–78.
13. T.A. Jackson. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer–Verlag, Berlin (1998).
14. R.S. Swift, R.G. McLaren. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. Kluwer, Dordrecht (1991).
15. S.A. Boyd, M.M. Mortland, C.T. Chiou. *Soil Sc. Soc. Am. J.* 52 (1988) 652–657.
16. J.A. Smith, P.R. Jaffe', C.T. Chiou. *Environ. Sc. Technol.* 24 (1990) 1167–1172.
17. V.A. Oyanedel-Craver, J. A. Smith. *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1102–1114.
18. J.J. Lee, J. Choi, J.W. Park. *Chemosphere* 49 (2002) 1309–1315.
19. Q. Sun, L. Yung. *Water Res.* 37 (2003) 1535–1544.
20. Danish Environmental Protection Agency. <http://glwwww.mst.dk/udgiv/publications/> (17.11.2010).
21. P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan. *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 138–144.

22. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, B. Marković, I. Gržetić, D. Jovanović. *Hemijska industrija* 62 (2008) 131–137.
23. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, M. Žunić, I. Gržetić, D. Jovanović. *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 452–456.
24. Environmental Protection Agency, 1986. Method 9080 – Cation exchange capacity of soils (ammonium acetate).
25. N. Jović-Jovičić. *Sinteza, karakterizacija i primena organobentonita kao sorbenata tekstilnih boja*. Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, 2008.
26. N. Jović, A. Milutinović-Nikolić, I. Gržetić, D. Jovanović, Abstracts of “YUCOMAT 2007”, Herceg Novi, Montenegro, 2007, 135.
27. N. Jović, A. Milutinović-Nikolić, I. Gržetić, D. Jovanović, Book of Abstracts „1st Symposium of Chemistry and Environment“, Miločer-Budva, Montenegro, 2007, 110.
28. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, B. Marković, I. Gržetić, D. Jovanović, Zbornik izvoda VI konferencija mladih istraživača–Nauka i inženjerstvo materijala, 2007, 24.
29. D. M. Moore, C. Reynolds. *X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals 2nd Ed.*, Oxford University Press, Oxford, (1997).
30. D.M.C MacEwan, M.J. Wilson. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society, London (1980).
31. International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 1990, Swarthmore, USA.
32. R. Jenkins, M. Holomany. *Powder Diffr.* 2 (1987) 215–219.
33. D.M.C MacEwan, M.J. Wilson. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society, London (1980).
34. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, B. Dojčinović, B. Nedić, I. Gržetić, D. Jovanović. *Acta Phys. Pol. A.* 117 (2010) 849–854.
35. N. Jović-Jovičić. *Sinteza, karakterizacija i sorpciona svojstva bentonita modifikovanih tetraalkilamonijum jonima*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, 2010.

36. E.A.V. Ebsworth, N. Sheppard. *Spectrochim. Acta* 13 (1959) 261-270.
37. P. S. Nayak, B. K. Singh, *Mater. Sci.* 30 (2007) 235-238.
38. J. Madejová, P. Komádel, B. Čížek. *Clay Miner.* 29 (1994) 319-326.
39. A.S.Özcan, B. Erdem, A.Özcan. *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 44-54.
40. F. Rouquerol, J.Rouquerol, K. Sing. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London (1999).
41. K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Perolti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
42. Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, A. Abu Rabi-Stanković, D. Jovanović, *J. Hazard. Mater.* 194 (2011) 178-184.
43. Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, M. Žunić, A. Abu Rabi-Stanković, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 331-335.
44. M. Todorović, P. Đurđević, V. Antonijević. *Optičke metode instrumentalne analize*. Hemjski fakultet, Beograd (1997).
45. S. Azizian, *J. Coll. Inter. Sci.* 276 (2004) 47-52.
46. N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, B. Nedić, D. Jovanović. Abstracts of "XIV International Clay Conference", Castellana Marina, Italy June 14-20, 2009, Vol. II, 163.
47. N. Jović-Jovičić, M. Žunić, P. Banković, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, B. Dojčinović, I. Gržetić. *Proc. X International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry*, Beograd, Serbia, September 21 - 24, 2010, 173-175.
48. A.A. Frost, G.R. Pearson. *Kinetics and Mechanism - A study of Homogenous Chemical Reaction*, New York, 1961.
49. Z. Eren, F. N. Acar. *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 226-232.
50. D.S. Veselinović, I.A. Gržetić, Š.A. Darmati, D.A. Marković. *Stanja i procesi u zivonoj sredini - knjiga prva*. Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1995.
51. N. Halimoon, R.G. SooYin. *Environment Asia* 3 (2010), 124-130.
52. F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullon, E. Grulke, *Carbon Materials in Environmental applications*, New York, 2001, 1-66.

ПОГЛАВЉЕ 4

ПИЛАРЕНА СМЕКТИТНА ГЛИНА КАО КАТАЛИЗАТОР У ЗАШТИТИ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

Предраг Т. Банковић, Александра Д. Милутиновић-Николић

4.1. Увод

Током нафтне кризе 1973. године јавила се потреба за повећањем ефикасности прераде сирове нафте, коришћењем катализатора са релативно великим пречницима пора, у поређењу са постојећим молекулским ситима, које би одликовала и значајна хидротермичка стабилност [1]. Жарење филосиликатних материјала интеркалираних хидратисаним полиоксо катјонима доводи до дехидратације и дехидроксилације што за последицу има стварање стубова металних оксида који су хемијски везани за алумосиликатне ламеле између којих се налазе. Они фиксирају растојање између ламела и доводе до стабилизације структуре филосиликата. Тако је добијена нова класа дводимензионалних микропорозних материјала који су, захваљујући својој великој специфичној површини и перманентној порозности, постали значајни у адсорпционим и каталитичким процесима. Пошто расподела пречника пора код филосиликата модификованих полиоксо катјонима обухвата ширу микропорозну област, они су материјал који у смислу порозности представља мост између микропорозних зеолита и неорганских мезо- и макропорозних материјала као што су Al_2O_3 и SiO_2 [2].

Према IUPAC-у [3] пиларење (енгл. pillaring) је процес којим се слојевито једињење трансформише у термички стабилан микро- и/или мезопорозни материјал уз очување структуре слојева. Агенс коришћен за овај тип модификације је, према истој номенклатури, свако једињење које, после уклањања растварача, одржава растојање између суседних слојева и које обезбеђује порозност у интерламеларном простору која се може експериментално одредити, што значи да је тај простор доступан молекулима чије најмање димензије одговарају N_2 молекулу. Уређеност у распореду пилара или пора нису услови који се морају испунити [2].