PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU

Interakcija elektrohemijski aktivnih, mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozita, na bazi alumosilikatne matrice, sa jonskim i koloidnim vrstama pojedinih štetnih sastojaka u sintetičkim vodama

Doktorska disertacija

Marjan Randelović

2012

UNIVERZITET U NIŠU

Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju

Doktorska disertacija

Interakcija elektrohemijski aktivnih, mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozita, na bazi alumosilikatne matrice, sa jonskim i koloidnim vrstama pojedinih štetnih sastojaka u sintetičkim vodama

Marjan S. Ranđelović

Univerzitet u Nišu

Niš, 2012.

Прилог 4/1

ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, **РБР**:	
Идентификациони број, **ИБР**:	
Тип документације, **ТД**:	монографска
Тип записа, **ТЗ**:	текстуални / графички
Врста рада, **ВР**:	докторска дисертација
Аутор, **АУ**:	Марјан С. Ранђеловић
Ментор, **МН**:	Милован М. Пуреновић
Наслов рада, **НР**:	**Интеракција електрохемијски активних, микролегираних и структурно модификованих композита, на бази алумосиликатне матрице, са јонским и колоидним врстама појединих штетних састојака у синтетичким водама**
Језик публикације, **ЈП**:	српски
Језик извода, **ЈИ**:	енглески
Земља публиковања, **ЗП**:	Србија
Уже географско подручје, **УГП**:	Србија
Година, **ГО**:	2012.
Издавач, **ИЗ**:	ауторски репринт
Место и адреса, **МА**:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, **ФО**: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	9 поглавља; 160 страна; 135 цитата; 21 табела; 80 слика
Научна област, **НО**:	Хемија
Научна дисциплина, **НД**:	Примењена и индустријска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, **ПО**:	Композитни материјали, бентонит, манган, водоник-сулфид, олово, јонско и колоидно стање, вода
УДК	621.35 + 553.67 : 628.3.03.034.2
Чува се, **ЧУ**:	библиотека
Важна напомена, **ВН**:	Истраживања су финансирана од стране Министарства за науку и технолошки развој Републике Србије, у оквиру развојног пројекта ИП19031 под називом: “Развој електрохемијски активних, микролегираних и структурно модификованих композитних материјала”.

Извод, **ИЗ**:	Особине сваког материјала зависе од његовог хемијског састава и структуре, која се може постићи само контролисаним и тачно дефинисаним поступком добијања. У овој дисертацији су представљени оригинални поступци добијања три нова композитна порозна материјала, на бази алумосиликатне матрице (бентонита). Дакле, добијањем нових материјала микролегирањем и наслојавањем одређених оксихидроксида, као и испитивањем њихове интеракције са јонским и колоидним врстама у води, остварен је потпуно нов приступ решавању проблема уклањања Mn^{2+} и колоидног MnO_2; S^{2-} и колоидног S; и јонских, односно колоидних форми Pb(II) из водених система. Према томе, главни допринос ове дисертације су три нова композитна материјала са ознакама *KPM1*, *KPM2* и *KPM3*, који имају своју употребну вредност у пречишћавању вода од Mn, S и Pb у јонском и колоидном стању, као и расветљавање бројних процеса који се дешавају у току синтезе сваког од композита и приликом њихове интеракције са јонским и колоидним врстама у води. Структура композита *KPM1* и *KPM2* је специфично уређена и садржи кристалне и аморфне области, међусобно одвојене границама фаза. Електрохемијске, адсорпционо-сорпционе и друге карактеристике композита *KPM1* се испољавају у контакту са синтетичком водом која садржи манган у јонском стању (Mn^{2+}) или колоидни манган (MnO_2), при чему долази до ефикасног уклањањања обе форме мангана из воде. Резултати истраживања су показали да композит *KPM2* поседује дефинисане електрохемијске, хемијске и адсорпционе карактеристике, захваљујући којима долази до оксидације S^{2-} јона из синтетичке воде до колоидног сумпора, који потом бива задржан у порозној структури композита *KPM2*. Такође, процесу ефикасног уклањања S^{2-} доприноси његово хемијско везивање за површинске центре композита. Резултати XRD анализе композита *KPM3* су показали да је у току синтезе дошло до структурних промена монтморилонита, као основне компоненте бентонитне матрице, што је допринело значајном повећању микро- и мезопорозности материјала, а тиме и повећању специфичне површине. Материјал је показао веома високу сорпциону активност према јонским и колоидним врстама Pb(II).
Датум прихватања теме, **ДП**:	
Датум одбране, **ДО**:	
Чланови комисије, **КО**: Председник:	
Члан:	
Члан, ментор:	

Прилог 4/2

ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, **ANO**:	
Identification number, **INO**:	
Document type, **DT**:	monograph
Type of record, **TR**:	textual / graphic
Contents code, **CC**:	doctoral dissertation
Author, **AU**:	Marjan S. Ranđelović
Mentor, **MN**:	Milovan M. Purenović
Title, **TI**:	**Interaction of electrochemicaly active, microalloyed and structurally modified composites, based on alumosilicate matrix, with certain ionic and colloidal species of harmful ingredients in synthetic waters**
Language of text, **LT**:	Serbian
Language of abstract, **LA**:	English
Country of publication, **CP**:	Serbia
Locality of publication, **LP**:	Serbia
Publication year, **PY**:	2012
Publisher, **PB**:	author's reprint
Publication place, **PP**:	Niš, Višegradska 33.
Physical description, **PD**: (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	9 chapters;160 pages; 135 citations; 80 figures; 21 tables.
Scientific field, **SF**:	Chemistry
Scientific discipline, **SD**:	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, **S/KW**:	Composite materials, bentonite, manganese, hydrogen sufide, lead, ionic and colloidal state, water
UC	621.35 + 553.67 : 628.3.03.034.2
Holding data, **HD**:	library
Note, **N**:	Research was funded by the Ministry of Science and Technological Development of Serbia, in the scope of development project IP19031 entitled "Development of electrochemically active, microalloyed and structurally modified composites".

Abstract, **AB**:		The properties of each material depend on its chemical composition and structure, which can only be achieved by precisely defined and controlled process of materials processing. This dissertation presents original procedures for obtaining three new porous composite materials, based on aluminosilicate matrix (bentonite), by microralloying and certain (hydr)oxides layering. Thus, by obtaining new materials and examining their interactions with ionic and colloidal species in the synthetic water, it is achieved a whole new approach to the removal of Mn^{2+} and colloidal MnO_2; S^{2-} and colloidal S and ionic or colloidal form of Pb(II) from aqueous systems. Therefore, the main contribution of this dissertation are three new composite materials denoted as *KPM1*, *KPM2* and *KPM3*, which have a practical value in the purification of water from Mn, Pb and S in the ionic and colloidal state, as well as revealing a number of processes that occur during synthesis of each composite and in their interaction with ionic and colloidal species in the water. The structure of composites *KPM1* and *KPM2* is specifically arranged and contains crystalline and amorphous areas, separated by phase boundaries. Electrochemical, sorption and other characteristics of the composite *KPM1* are manifested in contact with synthetic water containing manganese in the ionic state (Mn^{2+}) or colloidal manganese (MnO_2), leading to effective removal of both forms of manganese from the water. The results of research showed that composite *KPM2* has defined electrochemical, chemical and adsorption characteristics, which provide the oxidation of S^{2-} ions from synthetic water resulting in formation of colloidal sulfur that is retained in the porous structure of composite *KPM2*. Moreover, chemical bonding to the surface sites of the composite contributes to the effective S^{2-} removal. The results of XRD analysis of composite *KPM3* indicate structural changes of montmorillonite as a basic component of bentonite matrix. Achieved structural changes contribute to a significant increase in micro- and mezoporosty of composite, and thus increasing the specific surface area. The material showed very high sorption activity for ionic and colloidal species Pb(II).
Accepted by the Scientific Board on, **ASB**:		
Defended on, **DE**:		
Defended Board, **DB**:	President:	
	Member:	
	Member, Mentor:	

Zahvalnica

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije je urađen u Laboratoriji za industrijsku i primenjenu hemiju na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu, pod mentorstvom Prof. dr Milovana Purenovića. Ovom prilikom mu se srdačno zahvaljujem na savetima koji su mi pomogli u istraživanju, kao i na pomoći pri pisanju disertacije. Njegov izvanredan metodološki pristup mi je pokazao put ka vizionarstvu, kreativnosti i inventivnosti u nauci, na čemu sam mu neizmerno zahvalan.

Tehnike karakterizacije materijala i kvantitativne analize vodenih rastvora koje nisu mogle biti urađene na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu su vršene u sledećim institucijama: Medicinski fakultet u Nišu (SEM i EDS), Tehnološki fakultet u Leskovcu (FTIR), Institut za nuklearne nauke "Vinča" Beograd (XRD), Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Beograd (specifična površina materijala), JKP "Naissus" Niš (određivanje S^{2-}). Želeo bih da se zahvalim stručnom osoblju i profesorima upošljenim u navedenim institucijama, posebno dr Branku Matoviću, na saradnji i ljubaznosti.

Veliku zahvalnost dugujem dr Aleksandri Zarubici na korisnim sugestijama i odličnoj saradnji, kao i dr Snežani Tošić i dr Aleksandri Pavlović koje su mi pomogle u kvantitativnom određivanju Mn i Pb u vodi.

Značajnu pomoć sam dobio i od svojih prijatelja i kolega dr Milana Momčilovića i dr Novice Stankovića, kojima se isto tako, najiskrenije zahvaljujem.

Posebnu zahvalnost želim da izrazim svojim roditeljima, Slaviši i Jasmini Ranđelović, kao i široj porodici, na neizrecivoj ljubavi i stalnoj podršci. Njima u čast je od srca posvećena ova doktorska disertacija.

Autor

Sadržaj

1.Uvod _____ *1*

2. Teorijski deo _____ *5*

2.1. Fizičko-hemijski aspekti kristalnog i amorfnog stanja _____ 6

2.1.1. Materijali sa periodičnom kristalnom strukturom _____ 8

2.1.2. Materijali sa neperiodičnom uređenom strukturom _____ 9

2.1.3. Realni kristali _____ 12

2.1.3.1. Defekti strukture kristala _____ 13

2.1.3.2. Defekti po Frenkelu i Šotkiju _____ 14

2.1.4. Nestehiometrijske čvrste materije _____ 15

2.1.5. Domeni - oblasti hemijske stabilnosti oksida _____ 16

2.1.6. Površinska stanja i aktivni površinski centri _____ 17

2.1.7. Polikristalni materijali _____ 19

2.1.8. Nanokristalni i nanoamorfni materijali _____ 20

2.2. Amorfni materijali _____ 23

2.3. Koncept mikrolegiranja _____ 24

2.4. Silikati i alumosilikati _____ 25

2.4.1. Glineni minerali i gline _____ 26

2.4.2. Struktura glinenih minerala _____ 27

2.4.3. 2:1 glineni minerali, grupa smektita _____ 30

2.4.4. Katjonski izmenjivački kapacitet i svojstva površine glinenih minerala _____ 32

2.4.5. Interakcija između međuslojnih katjona i površine slojeva _____ 32

2.4.6. Postojeći postupci modifikacije glinenih minerala _____ 33

2.4.6.1. Dehidratacija i dehidroksilacija _____ 34

2.4.6.2. Pilarenje glina _____ 35

2.5. Kompozitni materijali _____ 36

2.5.1. Struktura kompozitnih materijala _____ 36

2.5.2. Procesiranje kompozitnih materijala _____ 36

2.6. Materijali u prečišćavanju vode 37
2.7. Koncept koloidnih sistema 40
2.8. Adsorpcija na granici faza čvrsto-tečno 42
2.8.1. Teorijski modeli adsorpcionih izotermi 43
2.9 Struktura tečne vode 45
2.9.1. Acido-bazna svojstva jona u vodenom rastvoru 47
2.10. Hemija Mn, H_2S i Pb u vodenom rastvoru 48
3.Eksperimentalni deo *54*
3.1. Predmet, polazne hipoteze, program i metodologija doktorske disertacije 55
3.1.1. Predmet doktorske disertacije 55
3.1.2. Polazne hipoteze dokstorske disertacije 56
3.1.3. Ciljevi disertacije 57
3.1.4. Program i metodologija disertacije 58
3.2. Materijali i metode 58
3.3. Karakterizacija alumosilikatnog prekursora 59
3.3.1. Hemijski sastav bentonita 59
3.3.2. Kapacitet katjonske izmene 59
3.3.3. Rentgenostrukturna analiza (XRD) 60
3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona spektroskopija (EDS) 60
3.3.5. ATR-FTIR analiza 60
3.3.6. Specifična površina gline 60
3.3.7. Određivanje sadržaja vlage i gubitka mase žarenjem 61
3.3.8. Potenciometrijska titracija suspenzije bentonita 61
3.3.8.1. Određivanje PZSE 61
3.3.8.2. Granova metoda 61
3.3.9. Indeks bubrenja gline 62

3.4. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija elektrohemijski aktivnog kompozita na bazi alumosilikatne matrice za uklanjanje Mn^{2+} i koloidne forme mangana - MnO_2 – kompozit *KPM1* 62

3.4.1. Sinteza i sinterovanje materijala KPM1 62

3.4.2. XRD, SEM i FTIR karakterizacija kompozitnog materijala 63

3.4.3. Uticaj aktivne keramike na redoks svojstva deoksigenisane vode 63

3.4.4. Uklanjanje jonske i koloidne forme Mn 64

3.5. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija kompozita za uklanjanje S^{2-} i koloidnog S iz vode na bazi bentonita, obogaćenog u sadržaju gvožđa i mikrolegiranog bakrom – kompozit *KPM2* 64

3.5.1. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija materijala 64

3.5.2. Interakcija kompozita sa vodenim rastvorom S^{2-} 65

3.6. Sinteza, naslojavanje i karakterizacija kompozit sa prevlakama od mešovitih (hidr)oksida gvožđa i magnezijuma preko čestica bentonita za uklanjanje Pb^{2+} i koloidnih formi Pb(II) – kompozit *KPM3* 65

3.6.1. Sinteza materijala KPM3 65

3.6.2. Karakterizacija materijala 66

3.6.3. Postupak uklanjanja Pb^{2+} i koloidnih formi Pb(II) 66

4.Rezultati i diskusija *68*

4.1. Karakterizacija bentonita 69

4.2. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija elektrohemijski aktivnog kompozita na bazi alumosilikatne matrice za uklanjanje Mn^{2+} i koloidne forme mangana - MnO_2 – kompozit *KPM1* 84

4.2.1. Karakteristike kompozitnog materijala 84

4.2.2. Interakcija kompozitnog materijala sa jonskim i koloidnim formama mangana u sintetičkim vodama 90

4.3. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija kompozita za uklanjanje S^{2-}, derivata jona sumopra i koloidnog S iz vode na bazi matrica bentonita i grafita, legiranjem i mikrolegiranjem sa gvožđem i mikrolegiran bakrom – kompozit *KPM2* 98

4.3.1. Elektrohemijski i hemijski model interakcije mikrolegirane keramike sa sintetičkom vodom koja sadrži S^{2-} jone 102

4.4. Prikaz dobijenih rezultata karakterizacije kompozita *KPM3* i uklanjanja Pb(II) jona i koloidnih formi Pb(II) 105

4.4.1. XRD i SEM rezultati 105

4.4.2. ATR-FTIR spektroskopski podaci, površinsko naelektrisanje i katjonoizmenjivačka svojstva 107

4.4.3. Specifična površina kompozita određena BET metodom 108

4.4.4 Adsorpcija Pb(II) 116

5. Zaključak 122

6. Literatura 126

7. Prilog 137

8. Sažetak/Abstract 150

9. Biografija i bibliografija 156

1.Uvod

1. Uvod

Razvoj novih tehnologija je gotovo uvek neraskidivo povezan sa dobijanjem novih materijala. Koliki je značaj materijala za prosperitet čovečanstva svedoče i velike društvene i kulturne promene koje su bile podstaknute ili uslovljene dobijanjem novih materijala. Tako, na primer, čitava razdoblja u istoriji čovečanstva su nazivana po materijalu koji je obeležio tu epohu (npr. kameno, bronzano i gvozdeno doba u praistoriji itd.), dok je u modernom društvu dobijanje poluprovodnika omogućilo proizvodnju mikročipova i računara. Na savremenom nivou razvoja nauke o materijalima, moguće je kontrolisanim postupkom dobijanja napraviti materijal sa tačno definisanim karakteristikama. Ovakva mogućnost da se predvide i projektuju odgovarajuće željene karakteristike materijala, rezultovala je pojavom novih poluprovodnika, superprovodnika, polimera, raznih kompozitnih i drugih materijala, bez kojih savremeni način života ne bi bio zamisliv. Značajno mesto među materijalima zauzimaju tzv. nanomaterijali koji, zbog svoje strukture na nanometarskom nivou, pokazuju specifične karakteristike, što ih čini nezamenljivim u različitim oblastima primene, a sve više i u prečišćavanju voda i očuvanju, odnosno zaštiti životne sredine (*Savage i Diallo, 2005; Simon i sar., 2011*). Poslednjih godina veliku pažnju naučnika privlače i kompozitni materijali. Usled svog višefaznog heterogenog sastava, koji uključuje dve ili više hemijski raznorodne komponene i faze, kompoziti poseduju bolja svojstva od samih pojedinačnih komponenti (*Mileiko, 1997; De Bors i Sadowski, 2008; Daniel i sar., 2009*). Njihova upotreba postaje sve češća u konstrukciji satelita, raketa, helikoptera, kosmičkih letelica, nosećih konstrukcija, automobila, sportskih rekvizita, plovnih objekata, mašinskih delova, kao i za razne druge specifične namene.

S obzirom da je svaki materijal konačnih dimenzija, on ima i određenu površinu koja ga odvaja od okolnih faza. Prisustvo nekompenzovanih valentnih veza na površini uzrokuje da ona ispoljava kvalitativno drugačija hemijska i fizička svojstva od onih koje poseduje materijal u svojoj unutrašnjosti. Osim toga, postojanje sopstvene i primesne neuređenosti u kristalnim materijalima dovodi do stvaranja diskretnih ili trakastih nivoa u zabranjenoj zoni (*Purenović, 1994*). Razmenom elektrona iz valentne ili provodne zone sa površinskim zonama donorsko-akceptorskog tipa, javlja se velika aktivnost površine i primetna elektronska provodljivost čvrstih tela, koja inače imaju široku zabranjenu zonu. Poseban značaj imaju granične faze između amorfnih i kristalnih oblasti u materijalu, na kojima se odvijaju procesi razmene elektrona. Stoga, površina materijala predstavlja "arenu" gde se dešavaju brojni elektronsko-jonski procesi, adsorpcija, kataliza, kiselinsko-bazne reakcije itd. Postojanje ovako raznovrsnih interakcija površinskih centara sa drugim jonima, atomima, molekulima ili koloidnim česticama otvara mogućnost da se određenim postupcima dobiju materijali sa vrlo razvijenom i aktivnom površinom, sa ciljem da selektivno ili neselektivno uklanjaju određene hemijske vrste iz vodenih sistema. Izazivanje razvijene i reaktivne površine sa velikim brojem centara je od velikog značaja kod dobijanja katalizatora, adsorbenasa, reaktivnih membrana

itd. Takođe, treba imati u vidu da je kod nekih materijala, zavisno od njihove namene, potrebno dobiti pasivnu površinu, kako bi se u tom slučaju izbegli štetni efekti korozije.

Postupak mikrolegiranja kaolinitno-bentonitne keramike magnezijumom prvi je uveo Purenović i saradnici, pri čemu je dobijen materijal izraženih elektrohemijskih redoks karakteristika, koje se ispoljavaju pri kontaktu sa vodom i vodenim rastvorima elektrolita, odnosno sa štetnim jonima teških metala [*Cvetković i sar., 2009; Purenović (Cvetković) i sar., 2008, 2010)*]. Na ovaj način, u toku interakcije između mikrolegirane keramike i vodenih rastvora teških metala, dolazi do redukcije istih do elementarnog oblika, koji zatim biva deponovan i zadržan u poroznoj strukturi mikrolegirane keramike. Takođe, Purenović u svojoj doktorskoj disertaciji, brojnim studijama i naučnim radovima referiše o uticaju mikrolegirajućih dodataka na elektrohemijsko ponašanje aluminijuma, odnosno na strukturu i morfologiju oksidnog sloja na aluminijumu (sistem Al-Al_2O_3-elektrolit) (*Despić i sar., 1974, 1976; Purenović i sar., 1976, Purenović, 1978*). U objavljenim radovima pokazuje da mikrolegirani aluminijum, zbog svoje izražene elektrohemijske aktivnosti (vrlo negativan stacionarni elektrodni potencijal), može lako da redukuje jone teških metala iz vode, kao što su Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} i drugi, a velika efikasnost je zapažena i u uklanjanju organskih zagađivača iz vode, gde spadaju sintetičke tekstilne boje, pesticidi, poliaromatični ugljovodonici itd. [*Purenović (Bojić) i sar., 2004, 2007*].

Predmet ove disertacije su originalni i novi mikrolegirani strukturno modifikovani kompozitni materijali, u kojima se bitno modifikuje struktura bentonita, kao polazne alumosilikatne matrice i stvara višefazni sistem čvrsto-čvrsto. Postupcima dobijanja ovih novih kompozitnih materijala obuhvaćen je proces sinteze, sinterovanja, kao i molekulskog naslojavanja određenih aktivnih komponenti na odgovarajuću matricu. Pošto se radi o izrazitoj strukturnoj i hemijskoj modifikaciji kompozita, veoma je važna karakterizacija alumosilikatnog prekursora (bentonita), a potom i karakterizacija koja obuhvata praćenje osobina ovih složenih kompozita pri njihovoj interakciji sa sintetičkim vodama, koje sadrže određene štetne sastojke u jonskom, koloidnom i suspendovanom mikroheterogenom stanju. Postavljeni su i odgovarajući ciljevi ove disertacije, pri čemu je osnovni cilj da se određenim postupkom dobijanja postignu, pre svega, izražene elektrohemijske, adsorpcione i druge fizičko-hemijske karakteristike kompozita, koje će se manifestovati u interakciji sa ispitivanim sintetičkim vodama, selektivno prema pojedinim štetnim hemijskim sastojcima, iako ovako složeni materijali nisu po prirodi strogo selektivni, ali preferentno uklanjaju pojedine sastojke iz vode. Pored fizičkih metoda karakterizacije samih materijala, kao što su SEM, EDS i XRD, analizirani su i uticaji različitih faktora na uklanjanje određenih sastojaka iz sintetičke vode, uključujući pH vrednost rastvora, koncentraciju indiferentnog elektrolita (jonska sila rastvora) itd. *Cilj* je, dakle, da se izvrši detaljna karakterizacija tri nova kompozitna materijala

na bazi alumosilikatne matrice, a to su: kompozit za uklanjanje Mn^{2+} i koloidnog MnO_2, kompozit za uklanjanje S^{2-} i koloidne forme sumpora i kompozit za uklanjanje jonskih i koloidnih formi Pb(II). Prema tome, postavljeni su ciljevi uklanjanja jonskog, koloidnog i suspendovanog stanja određenih štetnih sastojaka u vodi, što predstavlja jedan od do sada neprevaziđenih problema u najsavremenijim tehnologijama prečišćavanja pitkih i drugih voda od arsena, sumpora, mangana i drugih sastojaka, koji sa vodom grade složene jonske vrste, koloide i suspendovane mikročestice.

Dobijanje navedenih kompozita uključuje postupke strukturne i hemijske modifikacije bentonita, kao polazne komponente (prekursora), uz dodavanje drugih mikrolegirajućih komponenti i aktivnih jedinjenja u vidu rastvora, čestica ili prevlaka preko postojećeih čestica bentonita, a potom se vrši termijski tretman prema određenom režimu zagrevanja i hlađenja. Postupcima sinteze, sinterovanjem i naknadnim procesima, obezbeđuje se površinska amorfizacija kristala alumosilikata, dobijaju se adsorpcioni filmovi preko granica subzrna i zrna, što omogućuje rasprostiranje određene mase aktivnih metala i oksida na veću površinu i pojavu nanostrukturnihh faza, sprečavajći tako njihovu aglomeraciju. Dakle, strukturne promene koje se dešavaju u toku dobijanja kompozita, javljaju se na nanometarskom nivou i uslovljavaju promenu poroznosti, elektrohemijskih, adsorpcionih i drugih strukturno osetljivih karakteristika polaznih komponenti. Prema tome, procesima sinteze kompozitnog nanostrukturnog materijala, na određenim temperaturama i uz dodatak hemijskih aditiva, izvršeno je mikrolegiranje i modifikacija sturkture kompozita. Naravno, pored praćenja elektrohemijske aktivnosti materijala u kontaktu sa vodenim rastvorima elektrolita, praćene su i ostale osobine kompozitnih materijala u vidu kompaktnih strukturnih oblika, kao i u vidu prahova različitih dimenzija, s ciljem da se najsavremenijim metodama utvrdi stanje površine i aktivnost ovih heterogenih nanostrukturnih materijala.

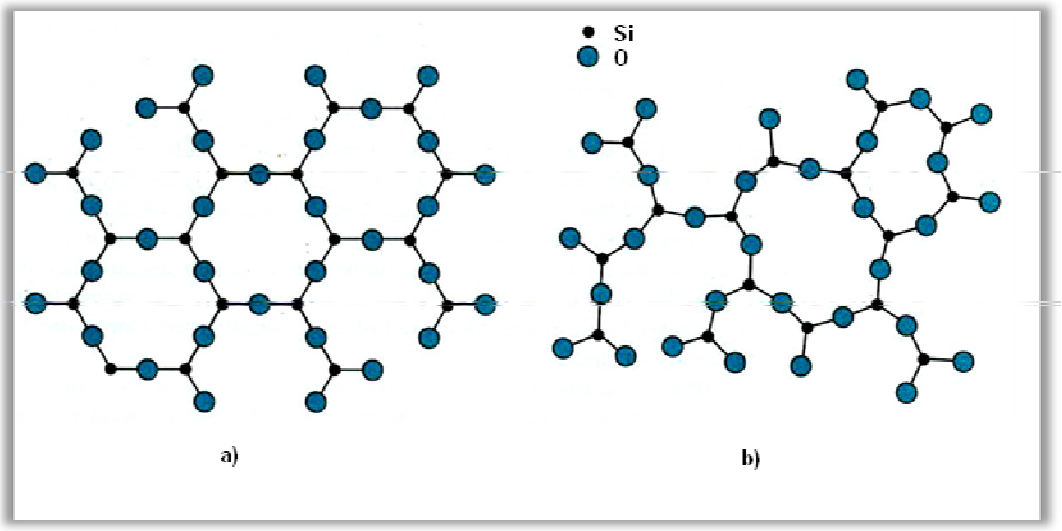
U disertaciji je izložen originalan pristup u rešavanju problema uklanjanja štetnih sastojaka iz vode, posebno koloidnih formi koje su često prisutne u prirodnim vodenim sistemima, a čije je prisustvo često neopravdano zanemarivano. Za svaki materijal predložen je odgovarajući model interakcije sa komponentom iz vode, pri čemu su rasvetljeni i brojni fenomeni koji se dešavaju u ovim složenim heterogenim, odnosno mikroheterogenim sistemima. Prikazom, analizom i diskusijom dobijenih rezultata u disertaciji se došlo do zaključaka teorijskog i praktičnog karaktera.

2. Teorijski deo

2.1. Fizičko-hemijski aspekti kristalnog i amorfnog stanja

Karakteristika svih materijala je svakako njihova unutrašnja simetrija i uređenje, tj. raspored susednih jona, atoma ili molekula u trodimenzionalnom prostoru, ili skraćeno struktura. Prema strukturnom uređenju, materijale delimo na dve velike osnovne grupe, na kristalne i amorfne materijale. U najvećem broju slučajeva čvsta tela su kristalna i mogu se sastojati od jednog kristala tzv. *monokristala* ili biti *polikristalna* kada se sastoje se od velikog broja različito orijentisanih monokristala (kristalna zrna ili kristaliti) koji su međusobno odvojeni granicama zrna (*Gersten i Smith, 2001; Mercier i Zambelli, 2002; Graef i McHenry, 2007*). Zavisno od veličine kristalnih zrna, polikristale dalje delimo u dve grupe, na mikrokristale i na nanokristale.

Amorfni materijali nemaju visok stepen uređenja kao kristali ili ukoliko postoji izvestan stepen uređenja onda je on kratkog dometa i ograničen je na usko područje uređenja atoma u prostoru (*Martienssen i Warlimont, 2005; Simon i sar., 2011*). Drugim rečima, amorfno stanje obavezno uključuje mikrokristale definisane kristalne rešetke, koji praktično slede genetsku kristalnu strukturu određene materije, bez obzira što se ona sada nalazi u amorfnom stanju i za to stanje nije moguće primeniti XRD analizu. Dakle, amorfno stanje je po prirodi termodinamički nestabilno, jer predstavlja stanje više energije, zbog nastalog haosa u strukturnoj simetriji kristala. Nasuprot amorfnom stanju, postoji kristalno stanje, koje pokazuje idealnu uređenost dugog dometa i izraženu periodičnost. Međutim, postoje i intermedijerna stanja gde se ne može povući oštra granica između kristalnog i amorfnog stanja, odnosno postoje i šire oblasti kristala koje nemaju izrazitu periodičnost, a koje su po strukturi bliže kristalnim, nego amorfnim stanjima. Zato je normalno očekivati da će određene morfološke promene i procesi, kroz određeno vreme, usloviti postepeni prirodni prelaz amorfnog u kristalno stanje. Dakle, samo je pitanje brzine transformacije amorfnog stanja i trenutka detektovanja, kada će se uhvatiti dominantno kristalno stanje. Ovi procesi ukazuju da je proces sređivanja kristalnog stanja uslovljen, ne samo parametrima temperature, pritiska i koncentracije, nego i vremenom relaksacije i sređivanja – stabilizacije kristalne strukture, na koje najviše utiču primese i defekti. Poznato je da i najčistiji kristal poseduje 10^{12} – 10^{16} atoma ili defekata po 1 cm^3 materijala. Naravno, te koncentracije su daleko veće u mikrolegiranim materijalima, gde donja kritična granična koncentracija mikrolegirajućih elemenata iznosi 10^{19}atoma/cm^3 (*Purenović, 1978*). Na **Sl. 2.1** je dat dvodimenzionalni šematski prikaz amorfne i kristalne strukture na primeru SiO_2.



Sl. 2.1. a) Kristalna i b) amorfna struktura SiO_2

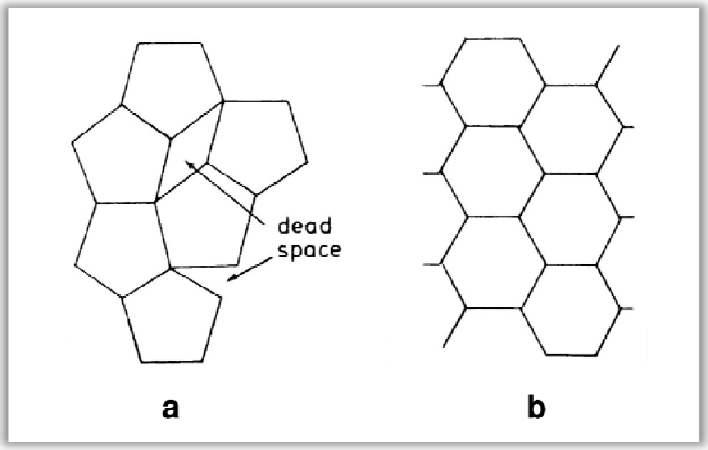
Uočavaju se dve vrste uređenja, uređenje dugog dometa (**Sl. 2.1a**), karakteristično za kristalne materijale i uređenje kratkog dometa (**Sl. 2.1b**), tipično za amorfne materijale. Iako su u obe strukture oko svakog Si atoma uvek tri kioseonikova, odnosno oko svakog kiseonikovog dva silicijumova atoma (uređenje kratkog dometa), pravilnu kristalnu strukturu vidimo samo na **Sl. 2.1a** (uređenje dugog dometa). Znači, osnovna bitna razlika između kristalnih i amorfnih materijala je u stepenu prostorne uređenosti atoma. Za amorfne materijale, umesto Euklidove simetrije, prema savremenim shvatanjima, važi fraktalna simetrija (*Purenović, 2009*).

Značajnija istraživanja kristalnog stanja su započela nakon otkrića X-zraka od strane Rentgena (Röntgen), kada je Laue proučavajući kristale 1912. uočio interferenciju X-zraka, koja je bila uzrokovana periodično uređenim rasporedom atoma. Egzaktno objašnjenje ove pojave dao je Bragg, pretpostavljajući da se kristalne ravni ponašaju kao polupropusna "ogledala" za rendgenske zrake, što je dovelo do poznate Bragg-ove relacije. Godinu dana kasnije Bragg je odredio i kristalnu strukturu halida uz pomoć difrakcije X-zraka. Prekretnica u shvatanju kristala se dogodila 1984. godine kad je izraelski naučnik Dan Shechtman sa saradnicima I. Blech, D. Gratias, i J. W. Cahn objavio članak o materijalu s uređenjem u dugom dometu, ali bez translacione simetrije (*Shechtman i sar., 1984*). Samo otkriće se dogodilo dve godine ranije, u okviru programa istraživanja metalurških svojstava legura aluminijuma i gvožđa i legura aluminijuma i mangana, koje je finansirano od strane "U.S. Air Force". Danas znamo da je kristal trodimenzionalni raspored atoma, molekula ili jona sa različitim vrstama uređenja u širokom dometu. Tako, najsavremenija definicija kristalnog stanja, prema Međunarodnom udruženju kristalografa (*International Union of Crystallography*), je da su kristalni materijali oni koji pokazuju oštre difrakcione pikove. Na taj način, materijali sa periodičnom strukturom, kao i neperiodični ili kvazikristalni materijali

se takođe ubrajaju u kristale. Treba imati u vidu da realni kristal nije nikada idealno uređen. Naime, postoje brojni defekti u formi vakancija, dislokacija, nečistoća i drugih nesavršenosti, koje su veoma važne za hemijska i fizička svojstva kristala (*Purenović, 1994*).

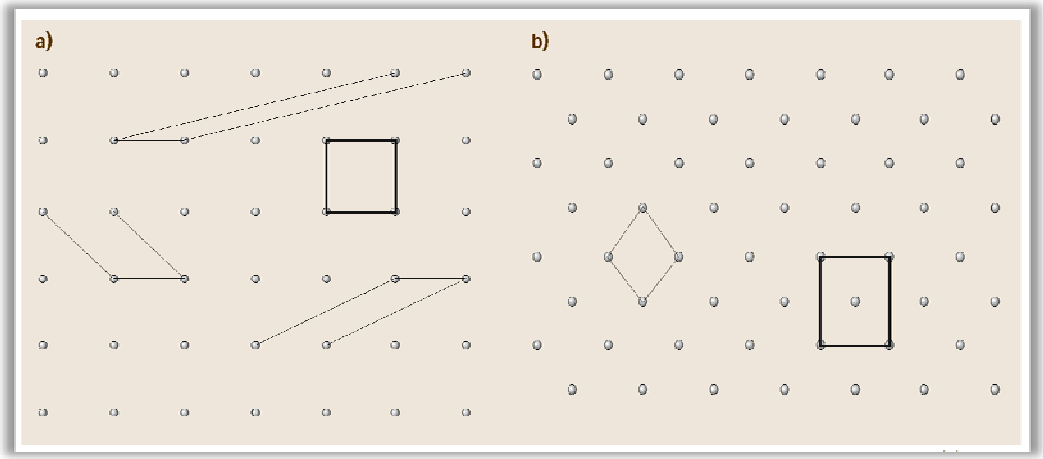
2.1.1. Materijali sa periodičnom kristalnom strukturom

Kad se razmatraju svojstva kristalne rešetke sa translacionom simetrijom, uzima se u obzir idealna konstrukcija napravljena slaganjem takvih osnovnih jediničnih (elementarnih) ćelija da se popuni prostor a da se ne pojavi prazno mesto – "dead space" (**Sl. 2.2a**). Struktura na **Sl. 2.2b** bi odgovarala idealnom kristalu odnosno idealnoj kristalnoj rešetki.



Sl. 2.2. a) Prostor je nemoguće popuniti slaganjem dvodimenzionalne elementarne ćelije u obliku petougla jer se pojavljuje nepopunjen prostor ("dead space"); b) Potpuno popunjen prostor slaganjem dvodimenzionalne elementarne ćelije u obliku šestougla

Struktura svakog kristala se može opisati pomoću proste periodične rešetke (matematički pojam) i grupe atoma ili molekula koja se pridružuje svakom čvoru rešetke ili postavlja u svaki elementarni paralelopiped (*Holcljtner-Antunović, 2000; Martienssen i Warlimont, 2005*).



Sl. 2.3. Primeri mogućih elementarnih ćelija u 2D rešetkama označenim sa a) i b)

Rešetka sa translacionom periodičnošću se može matematički posmatrati kao periodični geometrijski niz tačaka/čvorova, pri čemu su sve tačke u rešetci ekvivalentne i imaju isto okruženje (**Sl. 2.3**). Pomoću jediničnih ili osnovnih vektora ***a*** i ***b*** moguće je definisati razne strukturne jedinice, koje nazivamo jedinične ili elementarne ćelije ("unit cell"), čijim se mnogobrojnim ponavljanjem, odnosno slaganjem, izgrađuje beskonačna periodična rešetka. U trodimenzionalnom prostoru elementarna ćelija je opisana pomoću tri nekomplanarna vektora ***a, b*** i ***c*** koji međusobno zaklapaju uglove α, β i γ. Elementarnu ćeliju najmanje zapremine, maksimalne simetrije i maksimalnog broja pravih uglova zovemo *primitivna ćelija*, a vektore primitivnim vektorima (*Holclajtner-Antunović, 2000*). Idealni kristal možemo, dakle, zamisliti kao tvorevinu dobijenu beskonačnim ponavljanjem elementarnih ćelija u prostoru. Ako ćelija ne zadovoljava taj uslov, onda ona nije elementarna ćelija. Tako definisanim nekomplanarnim vektorima definisan je i vektor translacije ***R***. Polazeći od proizvoljno izabranog početka rešetke, bilo koja tačka se može dosegnuti vektorom translacije ***R***, koji zadovoljava uslov:

$$\boldsymbol{R} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c} \qquad (2.1)$$

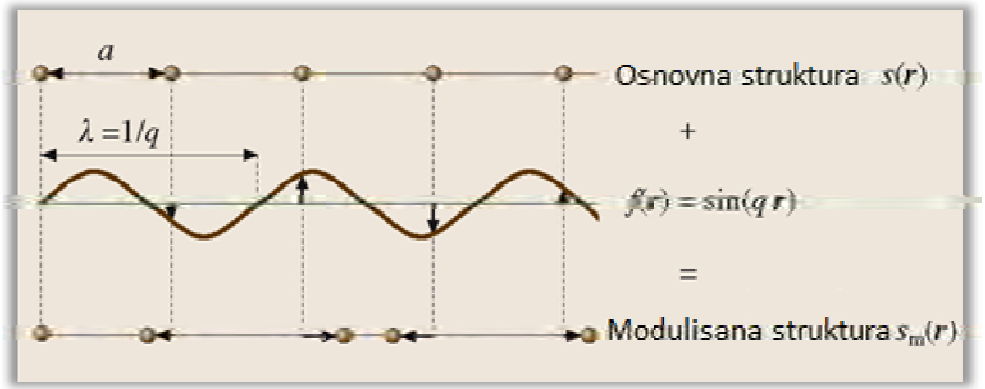
pri čemu su *u*, *v*, *w* koeficijenti.

Vektor translacije ***R*** ima svojstvo da se pomakom za ***R*** dođe uvek do nekog čvora rešetke čija je okolina potpuno jednaka onoj od koje smo krenuli; kao da se nismo uopšte pomakli. Vektor ***R*** nam na taj način definiše osnovno svojstvo simetrije idealne periodične rešetke, a to je translaciona invarijantnost. Tačke u koje dolaze vrhovi vektora ***a, b*** i ***c*** translacijom predstavljaju tzv. čvorove date rešetke. Kristalna struktura, kao fizička realnost, se dobija kada se strukturni motiv (atom, grupe atoma ili molekula) pridruži svakom čvoru ove rešetke na isti način.

2.1.2. Materijali sa neperiodičnom uređenom strukturom

Pored kristalnog stanja materije koje, kao što je već navedeno, podrazumeva periodičnu strukturu, postoji i grupa materijala koji nemaju trodimenzionalnu translatornu simetriju i nazivaju se neperiodičnim materijalima. Takvi materijali se ne mogu opisati ni sa jednom od postojećih prostornih grupa simetrije. Uprkos tome, oni pokazuju drugačiji tip uređenosti na širem prostoru (dužem dometu), pa zbog toga pripadaju kristalima. Dakle, neperiodični materijali nemaju trodimenzionalnu translacionu simetriju. Mogu se razlikovati tri tipa neperiodičnog uređenja: **nesamerljive modulisane strukture, nesamerljivi kompozitni kristali** i **kvazikristali** (*Martienssen i Warlimont, 2005; Van Smaalen, 2007*). Sve navedene neperiodične strukture pokazuju diskretne difrakcione pikove.

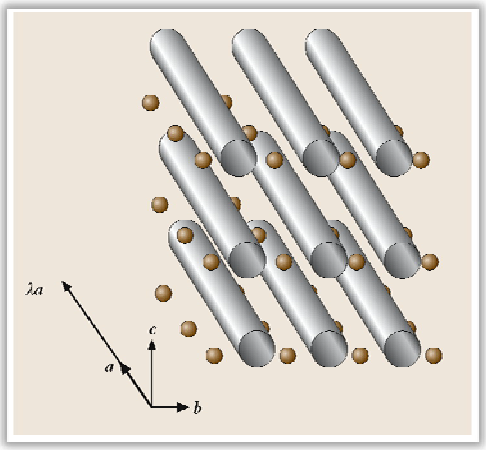
U *modulisanim strukturama*, postoji periodična devijacija atomskih parametara od referentne ili osnovne strukture. Osnovna struktura se može razumeti kao periodična struktura opisana u prethodnom tekstu. Periodična devijacija jednog ili nekoliko atomskih parametara/veličina kao što su spin, naelektrisanje, koordinate atoma, zaposednutost čvorova, atomski pomeraji, orijentacije atomskih magnetnih momenta itd. koja je opisana nekom periodičnom funkcijom (npr. $f(\boldsymbol{r}) = sin(q\,\boldsymbol{r})$), superponira se na osnovnu strukturu (**Sl. 2.4**). Uzmimo da je period osnovne strukture $\boldsymbol{a}$ i da je talasna dužina modulacije $\boldsymbol{\lambda}$, pri čemu odnos $\boldsymbol{a/\lambda}$ može biti racionalan ili iracionalan broj. U prvom slučaju struktura je *samerljivo* modulisana, pri čemu se može uočiti $\boldsymbol{qa}$ superstruktura, gde je $q=1/\lambda$. Ova superstruktura je periodična. U drugom slučaju struktura je *nesamerljivo* modulisana. Kako je sinusna funkcija periodična, ali sa iracionalnom periodom, modulisana rešetka je *nesamerljiva* s početnom, tj. parametar jedinične ćelije modulisane strukture nije racionalni umnožak odgovarajućeg parametra početne rešetke. Takav tip rešetke je stvarno nađen u nekim materijalima.



Sl. 2.4. Jednodimenzionalna nesamerljivo modulisana struktura $s_m(r)$, koja predstavlja sumu osnovne strukture $s(r)$ i modulacione funkcije $f(r)$ njenih atomskih koordinata. Kružićima su predstavljeni atomi.

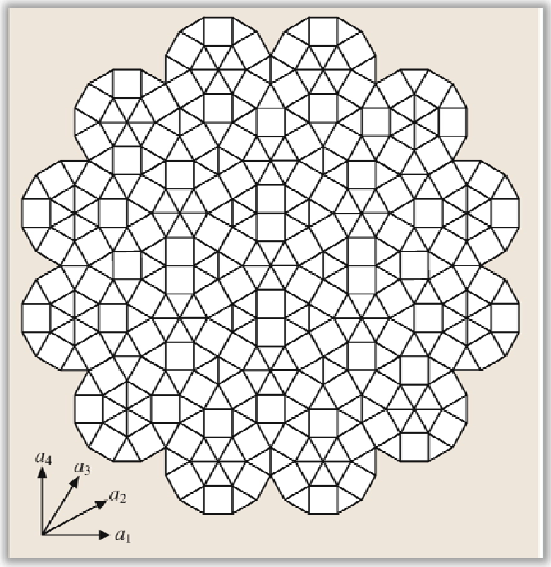
Modulacije se mogu javiti u jednom, dva ili tri pravca osnovne strukture, dajući jedno-, dvo- i trodimenzionalne modulisane strukture.

Nesamerljivi kompozitni kristali su kristalne strukture koje se sastoje od dve ili više periodičnih podstruktura, od kojih svaka ima sopstvenu trodimenzionalnu periodičnost. Simetrija svake podstrukture je okarakterisana jednom od prostornih simetrijskih grupa. Međutim, zbog njihovih međusobnih interakcija, stvarna struktura se sastoji od više nesamerljivo modulisanih podsistema. Sve poznate kompozitne strukture do danas imaju najmanje jedan zajednički pravac rešetke i sastoje se od maksimalno tri podstruktura. Postoje tri glavne grupe: kanalne strukture; strukture pakovane u kolonama i slojevite strukture. Ove kompozitne strukture su poznate i kao domaćin-gost strukture. **Sl. 2.5** ilustruje primer strukture domaćina sa kanalima duž ose $\boldsymbol{a}$, gde su atomi podstrukture sa periodom $\lambda\boldsymbol{a}$ kao gosti.



Sl. 2.5. Domaćin – gost kanalne strukture. Atomi gosta su raspoređeni paralelno vektoru ***a***, sa periodičnošću ***a***λ

Kvazikristali predstavljaju treći tip neperiodičnih materijala sa uređenom strukturom. Kvaziperiodičnost može postojati u jednoj, dve ili tri dimenzije i povezana je sa određenim iracionalnim brojevima kao što je zlatni presek (~1,618). Najznačajnija karakteristika kvazikristala je pojava nekristalografske simetrije grupe tačke. Naime, kvazikristali pokazuju neobičnu rotacionu simetriju npr. petog reda, što je potpuno neodgovarajuće osnovnim kristalografskim svojstvima i simetrijama. Generalno, takva kompleksna struktura je nađena kod pojedinih intermetalnih jedinjenja. Prvi put ih je otkrio D. Shechtman 1984. g. u vrlo brzo kaljenoj leguri Al i Mn (*Shechtman, 1984*). Ta faza je čak prozvana "Shechtmanite". Za ovo otkriće Shechtman je 2011. godine dobio Nobelovu nagradu za hemiju.



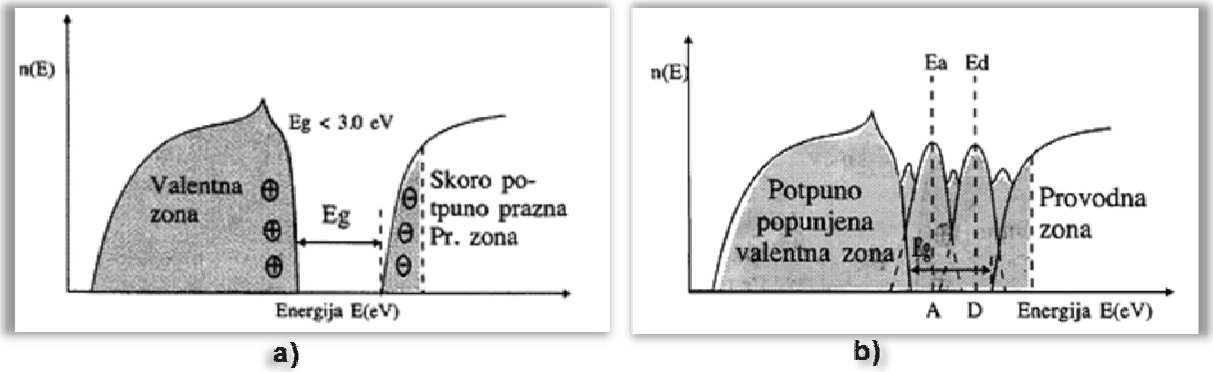
Sl. 2.6. Primer dvodimenzionalne kvaziperiodične strukture sa četiri osnovna vektora čijom linearnom kombinacijom se može dosegnuti svaka tačka

2.1.3. Realni kristali

U realnim kristalima, idealna uređenost strukture je ostvarena samo delimično, sa elementima nereda (defektima rešetke), koje je vrlo lako objasniti kinetičkim i termodinamičkim razmatranjem. Stvaranje defekta u kristalu odstranjivanjem jednog atoma iz rešetke zahteva određenu pozitivnu promenu entalpije ΔH, ali istovremeno se znatno povećava entropija ΔS, usled velikog broja mogućih položaja (za 1 mol materijala $\approx 6 \cdot 10^{23}$) gde možemo stvoriti prazninu (*Tecilazić – Stevanović, 1990*). Kao posljedica toga promena slobodne (Gibbs-ove) energije izračunata po dobro poznatoj jednačini (2.2) je negativna (*Stolen i sar., 2004*).

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (2.2)$$

Nepravilnosti koje se javljaju u elektronskoj strukturi kristalne rešetke poluprovodnika je moguće shvatiti preko zonskog modela strukture čvrste materije. Na **Sl. 2.7a** je dat zonski model strukture kristala na kome se uočavaju valentna zona, provodna zona i zabranjena zona (*Purenović, 1994; Kaxiaras, 2003*). Pored uticaja temperature, primese mogu isto tako izazvati pojavu provodnih elektrona i elektronskih šupljina što dovodi do nastajanja dodatnih elektronskih energetskih nivoa u zabranjenoj zoni poluprovodnika (**Sl. 2.7b**). Akceptorski i donorski nivo su sasvim blizu najvišeg nivoa valentne zone i najnižeg nivoa provodne zone. Dodatkom viševalentnih elemenata u monokristal formirtaju se donorski nivoi, a niževalentnih elemenata akceptorski nivoi.



Sl. 2.7. a) Energetske zone elektrona kod poluprovodnika; b)Primesni nivoi unutar zabranjene zone energije

Narušavanje periodičnosti kristala ima za posledicu stvaranje dovoljno dubokih potencijalnih jama na osnovnom periodičnom potencijalu. Stanje elektrona zahvaćenog ovakvom potencijalnom barijerom naziva se lokalno stanje (*Gubanov, 1968*). Lokalni nivoi su vrlo često povezani sa primesama, pa se stoga nazivaju i primesnim.

2.1.3.1. Defekti strukture kristala

Reaktivnost čvrste materije je gotovo isključivo rezultat postojanja defekata strukture kristala. Prisustvo defekata i primesa u strukturi kristala omogućava atomsku i jonsku pokretvljivost materije u čvrstom stanju, a fizičko-hemijske osobine kristala su direktna funkcija koncentracije defekata - primesa (*Jaros, 1985; Tecilazić – Stevanović, 1990*). Sa defektima su neposredno povezane strukturno osetljive osobine materijala kao što su: jonska i električna provodljivost, elektrodni potencijal, mehanička svojstva, optička svojstva, boja, luminiscencija, poluproodnička svojstva i električna superprovodljivost. Kod kristala može da nastupi više različitih vrsta nepravilnosti, odnosno defekata, koji se klasifikuju na različite načine. Polazeći od geometrijskog pristupa, defekti se mogu klasifikovati u 4 grupe:

1. Defekti tačke, nultodimenzioni;
    a. defekti toplotnih oscilacija,
    b. defekti elektronskih stanja,
    c. atomski defekti,
2. Linijski defekti, jednodimenzioni;
    a. linearne dislokacije,
    b. ivice zrna,
3. Dvodimenzioni defekti;
    a. međupovršine zrna,
    b. površine kristala,
4. Trodimenzioni defekti;
    a. inkluzije stranih materija,
    b. intergranularni prostori,
    c. pore.

Prva i druga grupa defekata se nazivaju još i strukturni defekti. Defekti tačke su jedini koji su prisutni u kristalima u termodinamičkoj ravnoteži. Defekti grupe 2, 3 i 4 zavise od prdistorije sistema, načina na koji su defekti uvedeni u kristal i postupka dobijanja polikristalnog materijala, a strukture sa ovim defektima su termodinamički zamrznuta stanja. Defekti obuhvaćeni 3. i 4. grupom nazivaju se makroskopskim nepravilnostima i vidljivi su u mikrostrukturi.

U jonskom kristalu opšteg tipa K^+A^- mogući su sledeći tačkasti defekti (*Purenović, 1994*):

1. Katjon u intersticijskom položaju $K_O^{\bullet}$;
2. Praznina u podrešetci katjona $K\square^{'}$;
3. Anjoni u intersticijskom položaju $A_O^{'}$;
4. Praznina u podrešetci anjona $A\square^{\bullet}$;

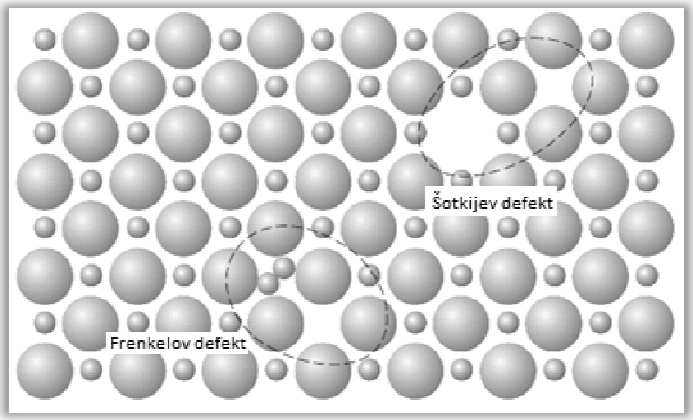
2.1.3.2. Defekti po Frenkelu i Šotkiju

Defekti kristalne rešetke po Frenkelu ("Frenkel defects") nastaju kada atomi ili joni napuste čvor rešetke i pređu u intersticijska mesta koja u datoj strukturi ne bi trebala da budu popunjena, kao je to šematski prikazano na **Sl. 2.8**. U slučaju pojave defekata po Frenkelu, u kristalnoj rešetki uvek je prisutan jednak broj atomskih praznina (n_v) i intersticijskih atoma (n_i). Sa porastom broja defekata po Frenkelu raste i unutrašnja energija strukture, a istovremeno raste i entropija sistema usled povećanja neuređenosti strukture. Na visokim temperaturama biće favorizovani oblici strukture sa većom entropijom, jer je tako slobodna energija niža i stabilnost veća. Ovo se uočava i analizom jednačine (2.2) za promenu slobodne energije sistema. Član u jednačini koji obuhvata entropiju sistema postaje sve značajniji sa porastom temperatutre i povećanjem defekata strukture. Za svaku datu temperaturu postoji određena ravnotežna koncentracija defekata u strukturi koja je termodinamički stabilna i određena energijom nastajanja defekta - jdnačina (2.3).

$$n/N \text{ (koncentracija defekata)} \sim \exp(-E/2kT) \qquad (2.3)$$

Čisti Frenkelovi defekti, kod kojih je $n_i=n_v$, javljaju se u stehiometrijskim kristalima, a retki su kod oksidnih sistema i kod kristala sa kovalentnom vezom (*Tecilazić – Stevanović, 1990*).

U toku hlađenja dolazi do kretanja praznina prema ivicama zrna i površini kristala. Ukoliko je brzina hlađenja mala postići će se praktično ravnotežna koncentracija praznina. Ukoliko se pak sistem naglo hladi i "zamrzne", vreme za kretanje praznina biće nedovoljno, a koncentracija praznina neće odgovarati ravnotežnoj vrednosti, odnosno sistem će zadržati neravnotežnu koncentraciju praznina. Dakle, postupkom zamrzavanja zadržava se velika koncentracija defekata postignuta na visokim temperaturama.



Sl. 2.8. Šematski prikaz Frenkelovog i Šotkijevog tipa sopstvene neuređenosti kristala. (Veći kružići odgovaraju anjonima, a manji katjonima)

Šotkijevim defektima ("Schottky defect") se nazivaju strukturne nepravilnosti u jonskim kristalima kada je prisutan ekvivalentan broj negativnih i pozitivnih praznina (katjonskih i anjonskih praznina), kao što se vidi sa **Sl. 2.8**. Atomi koji napuštaju čvor ne smeštaju se u međuprostore već migriraju ka površini kristala, granici zrna ili linearnoj dislokaciji. Kao i kod Frenkelovih defekata, struktura sa većim brojem Šotkijevih defekata ima veću unutrašnju energiju, ali povećanje entropije favorizuje stvaranje praznina i dovodi do minimalne slobodne energije pri povećanju temperature. Ravnotežna koncentracija Šotkijevih defekata raste eksponencijalno sa temperaturom, a zavisnost je definisana jednačinom (2.3).

Razlika defekata po Frenkelu i Šotkiju je se ogleda u tome što defekti po Šotkiju zahtevaju da kristalna rešetka poseduje mesto poremećaja periodičnosti, kao što su: granica zrna, dislokacija, slobodna površina. Ova mesta predstavljaju izvore i ponore praznina, a i ponore za katjone i anjone koji migriraju ka mestu poremećaja periodičnosti. Generalno, energija za stvaranje defekta po Šotkiju je za jonske kristale niža od energije za stvaranje defekta po Frenkelu, jer se joni koji napustaju čvorove ne moraju smeštati u intersticijeske prostore već u defektnu površinu kristala. Kod oksida, defekti po Šotkiju se javljaju jedino pri vrlo visokim temperaturama. Pojava ovih defekata izaziva promenu gustine materije.

Pored Šotkijevog tipa defekta, postoji još jedan granični slučaj a to je tzv. Anti-Šotkijev tip defekata, koji se odnosi na neuređenost gde su i katjon i anjon u intersticijskom položaju. Ovaj tip neuređenosti se veoma retko sreće u praksi.

Osnovni načini povećanja koncentracije defekata u eksperimentalnoj sintezi su:

1. povišenje temperature,
2. dodaci viševalentnih katjona,
3. promena parcijalnog pritiska kiseonika u atmosferi nestehiometrijskih oksida.

Kada se sistemu dodaju viševalentni katjoni u cilju formiranja supstitucionih čvrstih rastvora, npr. Al^{3+} u MgO, dolazi do supstitucije (*Purenović, 1994*):

$$Al_2O_3 \leftrightarrows 2Al_{\bullet}^{\bullet}(Mg) + Mg_{\square}'' + 3MgO \qquad (2.4)$$

Za svaka dva Al^{3+} jona koja ulaze u oktaedarski položaj umesto magnezijuma formiraju se jedna praznina na mestu magnezijuma, jer prema jednačini dva aluminijuma zamenjuju tri magnezijuma.

2.1.4. Nestehiometrijske čvrste materije

Nestehiometrijska jedinjenja su jedinjenja kod kojih konstituenti nisu prisutni u stehiometrijskim odnosima. Atomski tip defekata u ovim materijama praćen je pojavom

defekata stanja elektrona atoma konstituenata. Postoje četiri načina odstupanja od stehiometrije i to putem nastajanja:

1. katjonskih praznina,
2. anjonskih praznina,
3. katjona u intersticijskim položajima,
4. anjona u intersticijskom položaju (ređi slučaj).

Elektroni u nestehiometrijskim strukturama obično nisu fiksirani na jednom mestu, već veoma lako menjaju lokaciju sa jednog položaja na drugi i kaže se da nisu lokalizovani. Generalno, kada se razmatraju oksidi, zapaža se da pokazuju promenljiv sastav u funkciji od parcijalnog pritiska kiseonika. Stabilni oksidi u kojima je prisutan homovalentni katjon, koji poseduje visok potencijal jonizacije, kao na primer Al_2O_3 i MgO, imaju veoma ograničenu oblast nestehiometrijskih pojava. Kod ovih materijala nestehiometrijski defekti su često povezani sa sadržajem primesa. Oksidi katjona koji imaju nizak potencijal jonizacije imaju veoma široku oblast nestehiometrijskih odnosa. Na sve reakcije nastajanja nestehiometrijskih materija može se primeniti zakon o dejstvu masa i napisati izraz za konstantu ravnoteže koji povezuje parcijalni pritisak kiseonika sa utvrđenim obimom nestehiometrije. Glavna karakteristika nestehiometrijskih jedinjenja je da menjaju sastav usled promene atmosfere i temperature.

2.1.5. Domeni - oblasti hemijske stabilnosti oksida

Domen hemijske stabilnosti jedinjenja predstavlja opseg aktiviteta ili parcijalnih pritisaka gasa u kome je dato jedinjenje stabilno. Na primer, poznato je da pod dovoljno redukcionim uslovima svi oksidi su nestabilni i redukuju se do metala. Na drugoj strani, svi metali, sa izuzetkom plemenitih metala, su nestabilni na vazduhu i grade okside koji su stabilni u tim uslovima (*Purenović, 1994; Barsoum, 2003*). Iz praktičnih razloga, važno je da se predvidi stabilnost keramičkog ili drugog materijala u nekoj sredini. Pitanje koje iz ovoga proizilazi je da se odredi koji je parcijalni pritisak kiseonika na kome oksid više neće biti stabilan. Ako posmatramo oksid MO_z, za koji postoji i viši oksid MO_y, pri čemu je y>z, domen stabilnosti se može izračunati razmatranjem sledeće hemijske reakcije:

$$\frac{z}{2}O_2 + M \leftrightarrows MO_z \qquad \Delta G_f^I \qquad (2.5)$$

i primenom jednačine $G = -RT\ln K_{eq}$, na osnovu čega se dobija jednačina (2.6):

$$lnP_{O_2} = \frac{2\Delta G_f^I}{zRT} \qquad (2.6)$$

Dalja oksidacija MO_z do MO_y se odvija po jednačini 2.7:

$$O_2 + \frac{2}{y-z} MO_z \leftrightarrows \frac{2}{y-z} MO_y \qquad G_f^{II} \qquad (2.7)$$

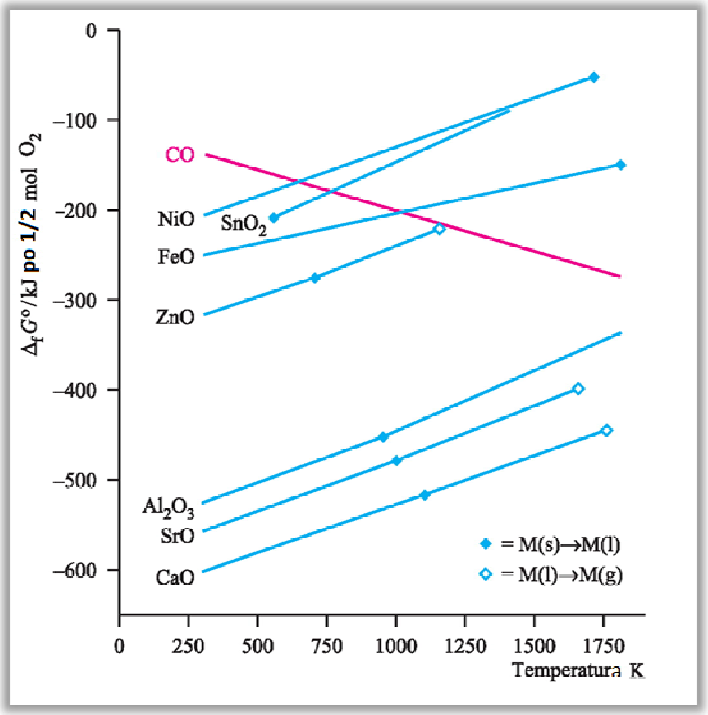
Na osnovu čega se dolazi do izraza za parcijalni pritisak kiseonika:

$$lnP_{O_2} = \frac{2\Delta G_f^{II}}{zRT} \qquad (2.8)$$

pri čemu je ΔG_f^{II}:

$$\Delta G_f^{II} = \frac{2}{y-z}\left[\Delta G_{f,MO_y} - \Delta G_f^{I}\right] \qquad (2.9)$$

Sledi da je parcijalni pritisak gde je MO_z stabilan ograničen vrednostima dobijenim iz jednačina (2.6) i (2.8). Za izvođenje proračuna neophodno je poznavanje temperaturne zavisnosti standardne slobodne energije nastajanja oksida. Na **Sl. 2.9** su dati podaci za brojne binarne okside.

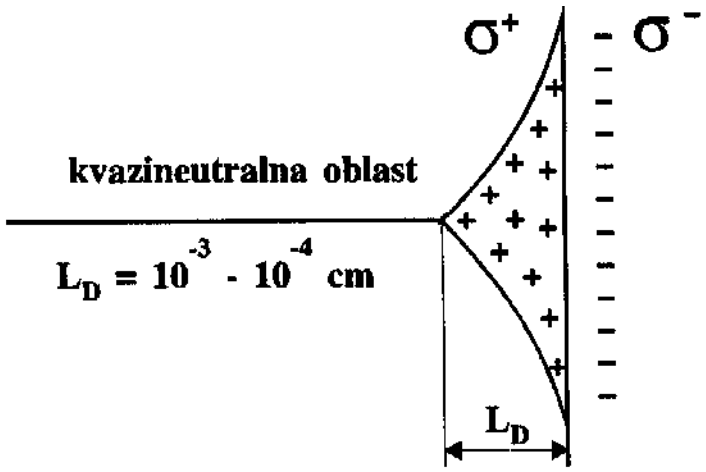


Sl. 2.9. Ellingham-ov dijagram

2.1.6. Površinska stanja i aktivni površinski centri

Kao rezultat različitih karakteristika površinskih atoma od atoma u zapremini kristala, na površini se stvaraju likalizovana stanja koja se nazivaju **sopstvenim površinskim stanjima**. Dakle, atomu na površini nedostaje najmanje jedan sused, što dovodi do stvaranja površinskog stanja udruženog sa slobodnom vezom. Za razliku od sopstvenih postoje i

primesna površinska stanja, koja se stvaraju prisutnim primesama i adsorbatom na površini dovodeći do formiranja energetskih nivoa ili površinskih centara. Termin površinski centar se odnosi na opis stanja mikroskopske grupe atoma na površini, koja je u bilo kom smislu hemijski aktivna (*Purenović, 1994*). Gustina cenatara ovog tipa dostiže vrednost 10^{15} /cm^2 tj. jedan centar po svakom površinskom atomu, odnosno po svakoj nekompenzovanoj valentnoj vezi. Međutim, stvarni broj stanja je dosta manji usled autopasivizacije i autorekonstrukcije površine i iznosi oko 10^{12}/cm^2. Na drugoj strani, centri mogu biti vezani i sa defektima površine, gde se ubrajaju kristalografske stepenice ili mesta gde dislokacije izlaze na površinu. Pošto je površina granica deoba faza gde postoji razlika u hemijskim potencijalima, između faza se uspostavlja energetska barijera, odnosno potencijalna razlika. Postojanje potencijalne razlike uzrokuje i uspostavljanje dvojnog električnog sloja. Dakle, na površini uvek postoji naelektrisanje koje je kompenzovano suprotno naelektrisanim česticama u blizini površine. Na ovaj način se u pripovršinskom sloju čvrste faze obrazuje oblast prostornog naelektrisanja čija je debljina kod metala zanemarljiva usled velike gustine nosilaca naelektrisanja. Međutim, kod poluprovodnika oblast prostornog naelektrisanja se prostire na veću ili manju Debajevu dubinu koja je reda veličine $10^{-3} - 10^{-4}$ cm, kao što se vidi sa **Sl. 2.10**.



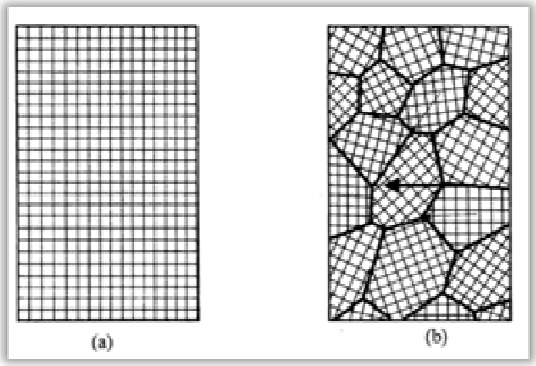
Sl. 2.10. Oblast prostornog naelektrisanja kod poluprovodnika

Usled toga, kao i pod uticajem primesa, na površini poluprovodnika dolazi do svijanja energetskih nivoa. Sa površinskim stanjima, s obzirom na njihovu fluktuaciju na površini, su u vezi i procesi rekombinacije koji se odvijau zahvatom nosilaca naelektrisanja. Zavisno od toga koliko traje relaksacija, dele se na spora i brza stanja (*Purenović, 1994*). Brza stanja imaju kratko vreme relaksacije (10^{-6}s), dok spora stanja imaju relaksaciju za duži vremenski period, koji je u opsegu od 10^{-3} s do nekoliko časova. Tam je prvi pretpostavio da se na površini nalaze lokalizovani energetski nivoi unutar područja zabranjene zone. Ukoliko je gustina ovih stanja velika ona mogu da obrazuju površinsku zonu donorskog ili akceptorskog tipa.

Površinske zone mogu biti popunjene ili prazne, pri čemu je moguća razmena elektrona sa valentnom ili provodnom zonom, kada dolazi do površinske provodljivosti.

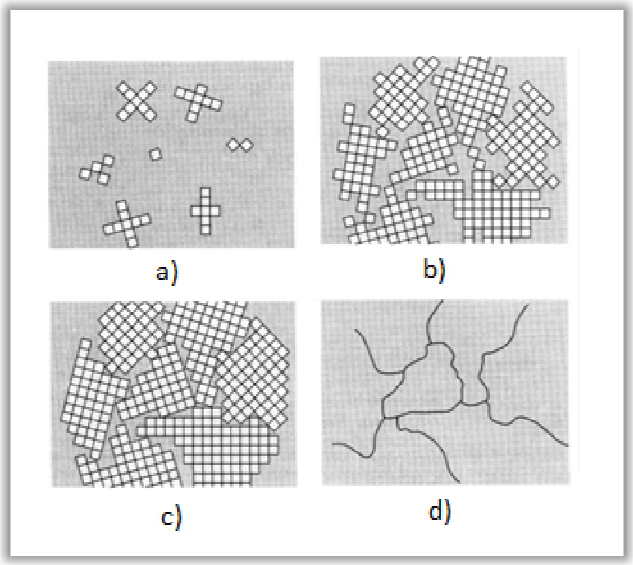
2.1.7. Polikristalni materijali

U praksi se kristalni materijali pojavljuju u obliku polikristala, koji zapravo predstavljaju mnoštvo međusobno spojenih monokristala (**Sl. 2.11**).



Sl. 2.11. Modeli a) monokristala i b) polikristala

Stvaranje polikristalnog materijala se može zamisliti procesom kristalizacije rastopa (šematski prikaz na **Sl. 2.12a-d**). Prilikom hlađenja u rastopu se pojavljuje nekoliko vrlo malih kristalita (jezgra kristalizacije), međusobno različito kristalografski orijentiranih, koji nastavljaju rast sve dok ne naiđu jedni na druge (*Gleiter, 2000; Tjong i Chen, 2004*). Nakon potpune kristalizacije pojavljuje se kristalni materijal sastavljen od mnogo međusobno spojenih malih monokristala/kristalita, kojeg nazivamo polikristal.



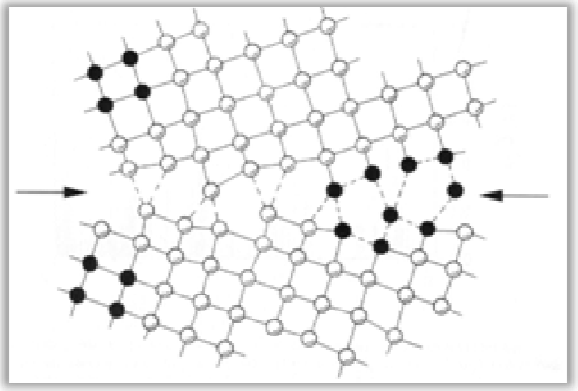
Sl. 2.12. Šematski prikaz nastajanja polikristala

Dodirna uska područja između kristalita su nepravilne strukture i nazivaju se, u slučaju iste strukture i hemijskog sastava, granice zrna ("grain boundaries"). U slučaju kristalita

različite strukture i hemijskog sastava ta granična dodirna područja zovu se fazne granice ("phase boudaries") ili međufazne granice ("interphase boundaries"). Zavisno od veličine kristalita razlikujemo dve velike podgrupe polikristalnih materijala. Ako su kristaliti reda veličine mikrometra, materijale nazivamo mikrokristalnima, a u slučaju nanometarskih veličina, materijali spadaju u nanokristalne (*Tjong i Chen, 2004*). Međutim, treba imati u vidu da neki autori predlažu podelu polikristala u tri područja: od 1 do 1000 μm mikrokristalni materijali, od 250 do 1000 nm vrlo fino zrnasti materijali ("ultra-fine grain materials"), i od 1 do 250 nm nano-kristalni materijali (*Meyers, 2006*). Bitna razlika između monokristala i polikristala su upravo međukristalitne odnosno međufazne granice, koje se sastoje u manje gustom pakovanju atoma, što naročito dolazi do izražaja kod nanostrukturnih materijala i daje posebna fizičkohemijska svojstva takvim materijalima (*Batane i sar. 2008*).

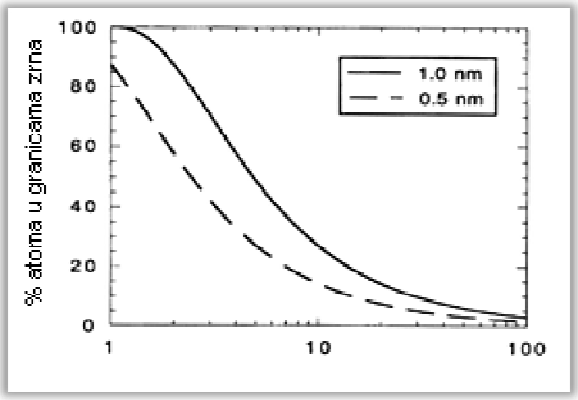
2.1.8. Nanokristalni i nanoamorfni materijali

Usvojeno je da se neki materijal može smatrati "nanomaterijalom" ako njegove relevantne dimenzije (barem jedna) moraju biti takve da se svojstva tog materijala razlikuju od onoga makroskopskih dimenzija. Fizičkohemijska svojstva polikristala nekog materijala su više-manje ista, bez obzira na veličinu kristalnih zrna, sve dok se geometrijske dimenzije ne smanje na nanometarske veličine i tada se svojstva počinju drastično menjati (*Gleiter, 2000; Tjong i Chen, 2004*). Poznato je da fizička svojstva materijala jako zavise od gustine i koordinacionog broja, dakle od najbližih suseda, odnosno od međuatomskih sila, koje su kratkog dometa, tako da je interakcija između najbližih suseda jedan od ključnih faktora. Kod nanokristala se pojavljuje brojčano veliki deo atoma koji čine granična područja između pojedinih mikrokristalnih zrna. Na **Sl. 2.13** je prikazan šematski izgled međukristalnog područja (intergranularni prostor), između kristalnih zrna kubne strukture, koji je napravljen na osnovu HRTEM slika.



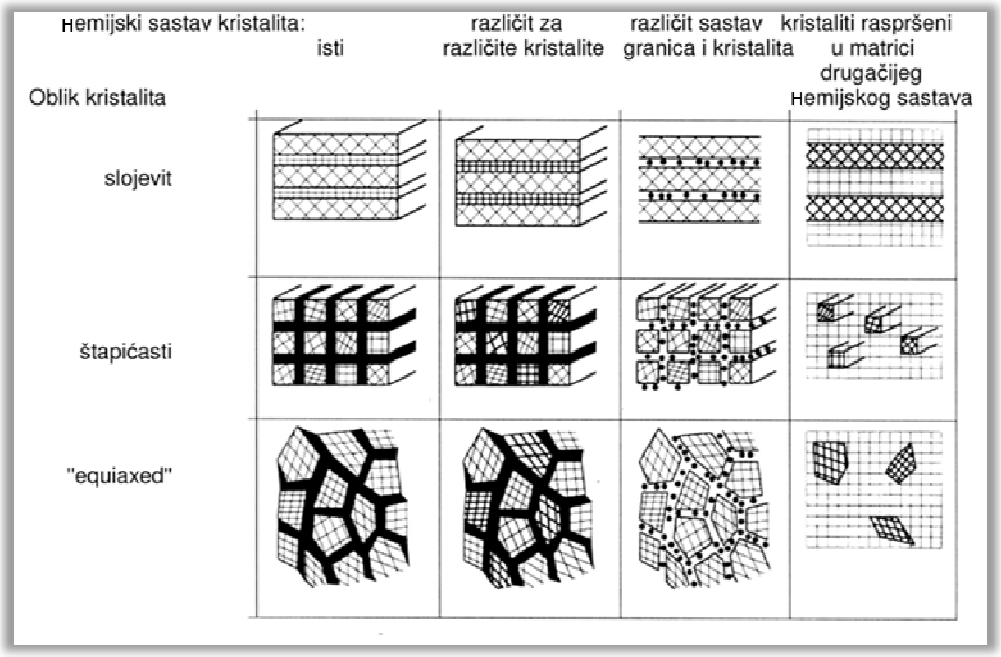
Sl. 2.13. Šematski prikaz granica između dva kristalna zrna kubne strukture. Neki atomi su označeni punim kružićima, da se bolje uoči razlika u slaganju atoma u matrici (kubna rešetka) i u graničnom području

Na slici su neki atomi označeni punim kružićima, kako bi se bolje uočila razlika u slaganju atoma u kubnoj rešetki i u graničnom području. Unutar granice se ne može naći nešto što bi se poistovetilo sa elementarnom ćelijom, a takođe, u međugraničnom području gustina i koordinacioni broj se bitno razlikuju od kristalne matrice.



Sl. 2.14. Procenat atoma u granicama zrna nanokristalnih materijala u funkciji veličine zrna, pretpostavljajući da je srednja debljina granica zrna 0,5 ili 1 nm

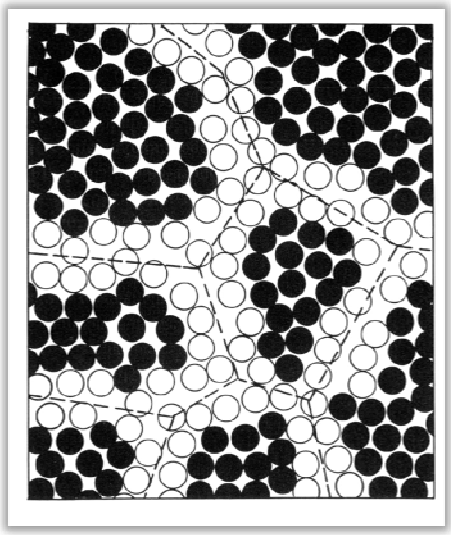
Usled toga se često kaže da je struktura graničnih područja različita i od kristalne i od amorfne strukture, čineći na određeni način treće neuređeno stanje strukture materijala kristalno-amorfne morfologije. Ako pretpostavimo da su granice široke 1 nm, onda, na primer, za materijal sa prosečnim veličinom kristalnog zrna od 5 nm imamo oko 50% atoma u intergranularnom prostoru (**Sl. 2.14**).



Sl. 2.15. Klasifikaciona šema nanokristalnih materijala prema hemijskom sastavu i obliku kristalnih zrna koje izgrađuju materijal

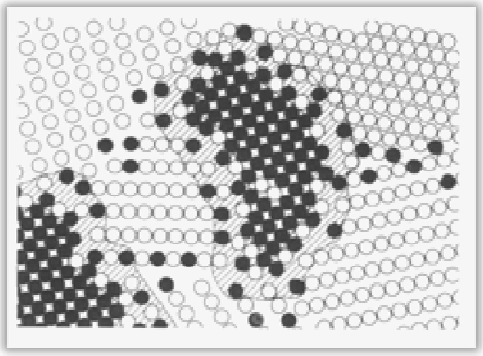
H. Gleiter je 2000. godine predložio da se nanomaterijali razvrstaju prema obliku, sastavu i raspodeli nanokristalne komponente u 12 grupa. Podela je napravljena na osnovu tri morfološka oblika, slojevi, štapići, i jednolika/ekviaksijalna ("equiaxed") mikrokristalna zrna i četiri vrste po hemijskom sastavu. Podela se vidi sa **Sl. 2.15** i nije je potrebno posebno objašnjavati.

U prvom stupcu kristaliti i granice imaju isti hemijski sastav, u drugom stupcu kristaliti su različitog hemijskog sastava, u trećem hemijski sastav kristalita i granica se razlikuje, a u četvrtom imamo nanokristalite različitih oblika raspršene u matrici različitog hemijskog sastava. Međutim, materijal u trećem redu prvog stupca može biti i nanoamorfni materijal. Stvaranje takvog materijala možemo zamisliti konsolidacijom nanočestica ili nanosfera amorfnog materijala. Šematski je takav materijal prikazan na **Sl. 2.16**. Ono što treba istaći je da je unutrašnja struktura nanočestica amorfnog materijala različita od rasporeda atoma u granicama; te granice na prvi pogled izgledaju kao granice kod nanokristalnih materijala (manja gustina i drugačija koordinacija najbližih suseda), tako da imamo dosta blisku analogiju između mikrostrukture nanokristalnog i nanoamorfnog materijala u graničnim područjima.



Sl. 2.16. Dvodimenzionalni model nanokristalnog materijala. Puni kružići predstavljaju atome koji izgrađuju kristalna zrna, a prazni kružići su atomi koji se nalaze u granicama zrna

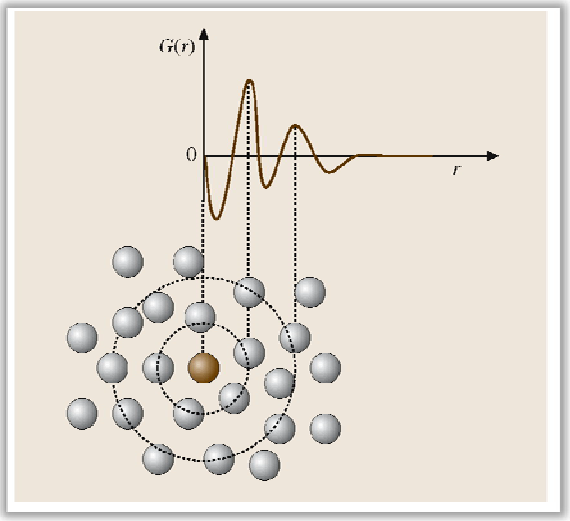
Ukoliko se radi o višefaznom materijalu može se desiti da postoji mešanje atoma u intergranularnom prostoru i na granicama zrna. Na **Sl. 2.17** puni i prazni kružići predstavljaju različite elemente faza, a sve skupa izgleda kao da se u faznim granicama pojavljuje neka vrsta čvrstog rastvora.



Sl. 2.17. Šematski model nanokristalne legure koja sadrži nanometarske kristale jedne i druge komponente legure (crni i beli kružići). Međufazni region predstavlja čvrsti rastvor iako su komponente nemešljive u tečnom stanju

2.2. Amorfni materijali

Druga vrsta kondenzovanog stanja je amorfno ili staklasto stanje, gde ne postoji uređenje dugog dometa. Atomi su manje ili više statistički raspoređeni u prostoru, ali izvesna uređenost u uskom području je prisutna. Ta uređenost na kratkom rastojanju se ogleda u određenom srednjem koordinacionom broju ili srednjoj (prosečnoj) koordinacionoj geometriji. Ako postoje jake (kovalentne) interakcije između susednih atoma, mogu da se jave slične osnovne jedinice, koje su u stvari orijentisane slučajno jedna u odnosu na drugu. SiO_4 tetraedar u silikatnim staklastim strukturama je dobro poznati primer (**Sl. 2.1**). U rentgenskim difraktogramima amorfnih materijala uočava se jedino izotropno difuziono rasejanje. Iz ovih podataka se može dobiti radijalna funkcija distribudije atomskog para. Ova funkcija *G(r)* se može interpretirati kao vreovatnoća nalaženja nekog atoma na rastojanju *r* od bilo kog drugog atoma u odnosu na relativnu gustinu **Sl. 2.18** (*Martienssen i Warlimont, 2005*).



Sl. 2.18. Radijalna distribucija atomskog para u amorfnom materijalu

Za amorfne supstance, srednja dužina slobodnog puta elektrona posmatra se klasično, kao niz preskoka sa jednog na drugo stanje. Kao rezultat preskoka, u svakom momentu vremena, elektron je lokalizovan oko jednog atoma. Takva lokalizacija, u prisustvu većeg broja jednakih (istorodnih) atoma, ne mora da postoji. Medjutim, ako se preskok vrši po primesnim atomima onda nema kontinualnih prelaza, već diskretnih, za koje je potrebna veća kinetička energija. Kao posledica ovakvog stanja elektrona imamo osetno sniženje provodljivosti u amorfnim supstancijama (*Purenović, 1978*).

Prva teorijska istraživanja o ponašanja običnih primesa tipa donora ili akceptora u amorfnim poluprovodnim materijalima uveo je Fischer (*Gubanov, 1968*). Fluktuirajući nivoi koji se javlaju kod amorfnih materijala su, na neki način, analogni defektnim nivoima kristalne rešetke, tipa atomskih praznina ili atoma u intersticijskom položaju, ali bitno se razlikuju od poslednjih u sledećem: nivo defekta u kristalu ima diskretni spektar, dok fluktuirajući ima neprekidni spektar. Uzmimo da se primesni atomi u amorfnoj supstanci nalaze u istom položaju kao u kristalu, ne izazivajući bitnije prestrojavanje okolnih atoma. Zbog toga što nema strogog reda u rasporedu atoma, mogućnost pomeranja atoma oko defekata je znatno veća nego u kristalu. Trebalo bi očekivati da će, usled većeg razdvajanja dva susedna atoma ili jona, energija odbijanja biti znatno manja, što dovodi do sniženja energetskog nivoa elektrona primesa. Verovatno da bi to moglo biti razlog za slabiju jonizaciju primesa u amorfnim poluprovodničkim supstancijama. Dakle, u strukturi amorfnog dela oksidnog sloja legirajuće komponente se, mahom, nalaze u elementarnom stanju.

2.3. Koncept mikrolegiranja

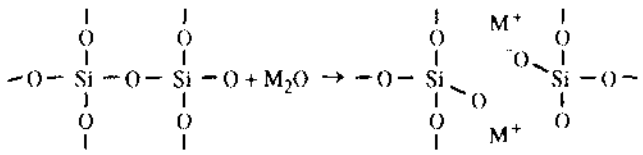
Mikrolegiranje je kao postupak najzastupljenije u mikroelektronskoj tehnologiji, naročito u tehnologijama tankog filma, gde se izvodi putem jonske implantacije, hemijskom depozicijom iz gasne faze i plazmahemijskim procesima. U drugim, konvencionalnim, tehnologijama, mikrolegiranje se najviše primenjuje kod proizvoda od čelika, bilo da se želi ostvariti otvrdnjavanje površine, da se poboljšaju određene tehnološke osobine kod čeličnih limova, ili da se poboljšaju erozivno-abrazivne osobine. Druga široka oblast primene mikrolegiranja i modifikovanja strukture se nalazi u oblasti elektrokatalize i katalize, gde se prognoziraju i poboljšavaju kiselinsko-bazne osobine i proces razmene elektrona u adsorpciono-katalitičkim procesima. Posebno je rasprostranjena primena mikrolegiranja kod elektrodnih materijala, koji služe za konverziju hemijske u električnu energiju, kao i kod najsavremenijih elektrohemijskih procesa prečišćavanja voda u elektrohemijskim reaktorima u kojima funkcionišu najsavremeniji elektrodni materijali. U poslednje vreme, mikrolegiranje zauzima značajno mesto kod nanostrukturnih materijala, keramičkih nanokristalnih prahova,

metal-keramičkih i hibridnih kompozita, kao i nanobiomaterijala za biosenzore itd. (*Caruta, 2006*). U tehnologijama prečišćavanja voda, sve su zastupljeniji redukcioni uslovi u elektrolitičkim ćelijama, a anode su prekrivene tankim aktivnim anodnim materijalima na bazi nestehiometrijskih oksidnih filmova [*Cvetković, 2009; Purenović (Cvetković), 2008, 2010*]. Pošto su slabo efikasni sopstveni defekti Frenkelovog i Šotkijevog tipa i pošto je mala elektroprovodljivost takvih materijala, putem dopiranja-mikrolegiranja sa određenim primesama dolazi do stvaranja za nekoliko redova veličine veće koncentracije tačkastih defekata gustine do $10^{19}/cm^3$ (*Purenović, 1978, 1994*). Ovi defekti u dielektričkim materijalima stvaraju isto toliki broj F ili V-centara obojenosti, kao i luminiscentni centri, koji imaju veliku ulogu u promenama strukturno osetljivih osobina, kao što su elektroprovodljivost i optičke osobine.

2.4. Silikati i alumosilikati

Silikati su najzastupljenija klasa minerala u Zemljinoj kori (sa 82,14 mas%). Osnovna strukturna jedinica silikata je izgrađena od silicijuma i kiseonika međusobno povezanih u SiO_4 *tetraedar*. Koordinacioni broj kiseonika prema silicijumu, suprotno teorijskom očekivanju, iznosi jedan ili dva, pa prema tome postoje dva krajnja slučaja u izgradnji kristalne strukture silikata. Slučaj kada je koordinacioni broj svih prisutnih atoma kiseonika prema silicijumu 1, što znači da tada ne dolazi do međusobnog povezivanja tetraedara preko kiseonika, već se oni pojavljuju kao izolovani, a njihovo povezivanje u kristalnu rešetku se ostvaruje preko drugih katjona, kao što su katjoni magnezijuma, gvožđa itd. Ovaj raspored odgovara strukturi ortosilikata. Drugi krajnji slučaj je kada koordinacioni broj svih kiseonika prema silicijumu iznosi 2. Tada svaki kiseonik pripada dvoma susednim tetraedrima i obrazuje se prostorna kristalna rešetka koja raste u sve tri dimenzije $(SiO_2)_n$, što odgovara strukturi kvarca, tridimita i kristobalita. Ostale kristalne strukture silikata se klasifikuju u grupe između ovih dveju krajnjih mogućih struktura (*Spark, 2003; Meunier, 2005*).

Dakle, u strukturi silikata se razlikuju dve vrste kiseonikovih atoma i to one koji se nalaze između dva silicijuma čineći tako most između njih i kiseonikove atome koji nisu premošćujući i ostvaruju samo jednu vezu sa silicijumom (*Barsoum, 2003*). Nepremošćujući kiseonioci nastaju kada se silicijum dioksidu dodaju najčešće oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala na sledeći način:



(2.10)

Ovi kiseonici su stoga negativno naelektrisani, a elektroneutralnost se postiže katjonom metala u susedstvu. Na osnovu navedene jednačine može se istaći sledeće:

1. Broj nepremošćujućih kiseonika je proporcionalan broju molova dodatog oksida metala.
2. Dodatak oksida alkalnih ili zemnoalkalnih metala mora povećati ukupan odnos O/Si u silikatu.
3. Povećavanjem broja nepremošćujućih kiseonika rezultuje povećanom fragmentisanju strukture na manje jedinice.

Sledi da je kritični parametar koji određuje strukturu silikata broj nepremošćujućih kiseonika po tetraedru, koji je u stvari određen O/Si odnosom.

Alumijijum igra važnu ulogu u silikatima, pa je jedna od karakterističnih osobina silikata mogućnost zamene Si^{4+} sa Al^{3+}. Pored toga, alumijijum izgrađuje oktaedarske slojeve, koji zajedno sa silicijumovim tetraedarskim slojevima formiraju slojevitu strukturu filosilikata - glinenih minerala. Međusobna veza između oktaedara se ostvaruje preko ivica.

2.4.1. Glineni minerali i gline

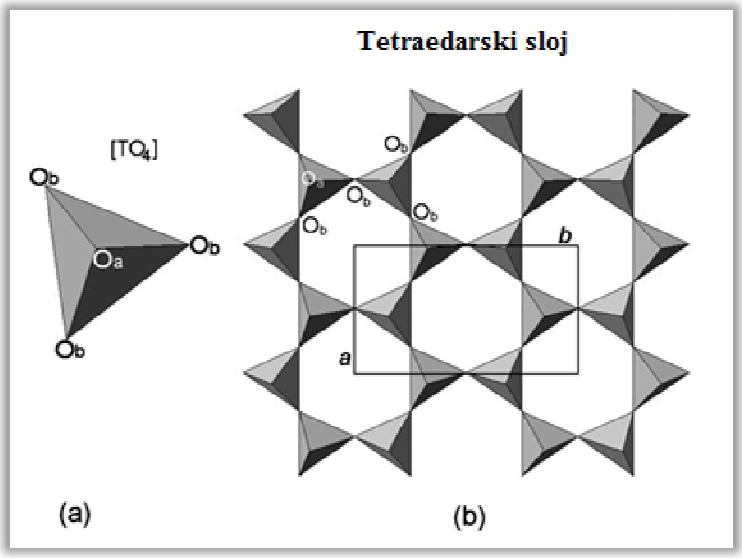
Čestice glinenih minerala su po granulometrijskom sastavu fino disperzni i koloidno disperzni minerali. Geolozi, mineralolozi, hemičari i naučnici koji se bave koloidnom hemijom i hemijom zemljišta različito definišu termine glina i glineni mineral. Istorijski posmatrano, termin glina se najčešće odnosio na male neorganske čestice zemljišta, čija je veličina manja od 2 μm, bez obzira na hemijski sastav i kristalnu strukturu. Termin glineni mineral se odnosi na filosilikate koji imaju slojevitu strukturu i po hemijskom sastavu su hidrosilikati magnezijuma ili aluminijuma (*Auerbach, 2004; Bergaya i sar., 2005; Murray, 2007*). U pedologiji se pod glinenom frakcijom smatra material čija je veličina čestica manja od 2 μm e.s.d. (ekvivalentni sferni dijametar). U geologiji, sedimentologiji i geoinženjerstvu veličina čestica glinene frakcije je ograničena na < 4 μm e.s.d. dok je u koloidnoj hemiji prihvaćena vrednost < 1 μm (*Meunier, 2005*).

Zbog svoje specifične strukture, izomorfne supstitucije, površinskih –OH grupa i koloidnih fizičkohemijskih osobina, glineni minerali se redovno ponašaju kao izmenjivači jona. Izomorfna supstitucija se dešava u trenutku nastajanja minerala kada dolazi do supstitucije jednog jona drugim koji je slične veličine, bez narušavanja kristalne structure minerala. U tetraedarskom sloju Al^{3+} obično zamenjuje Si^{4+}, dok u oktaedarskom sloju Al^{3+} može biti zamenjen katjonom koordinacionog broja 6, kao npr. Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} itd. Kao rezultat izomorfne supstitucije nastaje trajno negativno naelektrisanje koje je

uravnoteženo prisustvom izmenjivih katjona od kojih su najčešći Na^+, Ca^{2+}, K^+ i Mg^{2+} (*Spark, 2003*).

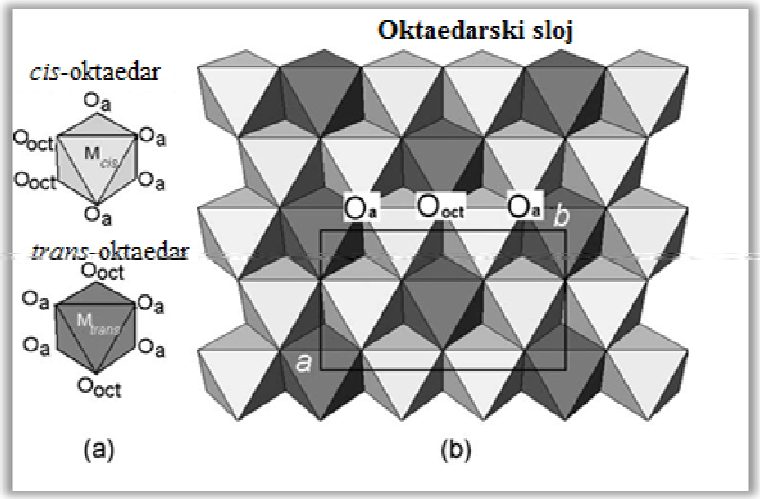
2.4.2. Struktura glinenih minerala

Glineni minerali imaju kristalnu strukturu koja je izgrađena od dva tipa slojeva, tetraedarski (T) i oktaedarski (O), koji su šematski prikazani na **Sl. 2.19** i **Sl. 2.20.** U tetraedarskim slojevima svaki atom silicijuma je okružen sa četiri kiseonikova atoma u tetraedarskoj koordinaciji, pri čemu su silicijumovi atomi u strukturi međusobno povezani preko kiseoničnih mostova (**Sl. 2.19**). Raspored tetraedara u jednostrukom tetraedarskom sloju je takav da sve osnove tetraedra leže u istoj ravni, a svi vrhovi su usmereni u istom smeru (apikalni kiseonici - O_a), normalno na ravan osnovice. Kiseonici koji čine osnovice tetraedara raspoređeni su u obliku heksagonalne mreže i nazivaju se bazalni kiseonici (O_b). Dakle, preko O^{2-} anjona ostvaruje se povezivanje Si^{4+}-Si^{4+} ili Si^{4+}-Al^{3+} katjonskih parova, dok vezivanje Al^{3+}-Al^{3+} nije moguće (Levenštajnovo pravilo). Prema tome, kiseonikovi atomi su podeljeni između dva katjonska para i izgrađuju bazalnu ravan dok se preko apikalnih kiseonika uspostavlja veza sa oktaedarskim slojem (*Bergaya i sar., 2005; Meunier, 2005*).



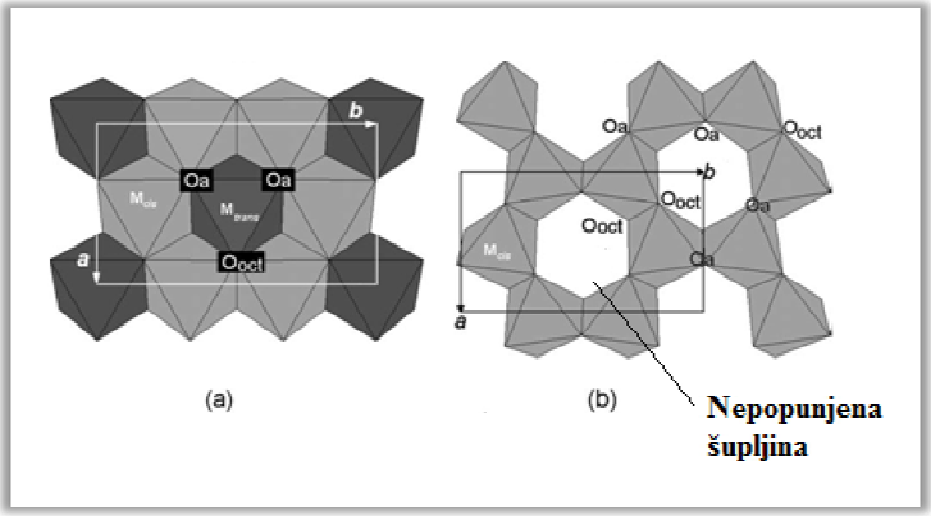
Sl. 2.19. a) Tetraedar sa naznačenim apikalnim i bazalnim kiseonicima. b) Prikaz tetraedarskog sloja.

Oktaedarski slojevi su izgrađeni od aluminijuma ili magnezijuma koji su koordinisani sa šest kiseonika ili hidroklilnih grupa, a ove oktaedarske jedinice su kovalentnim vezama povezane u slojevitu strukturu.



Sl. 2.20. a) *Cis* i *trans* oktaedri. b) Prikaz oktaedarskog sloja

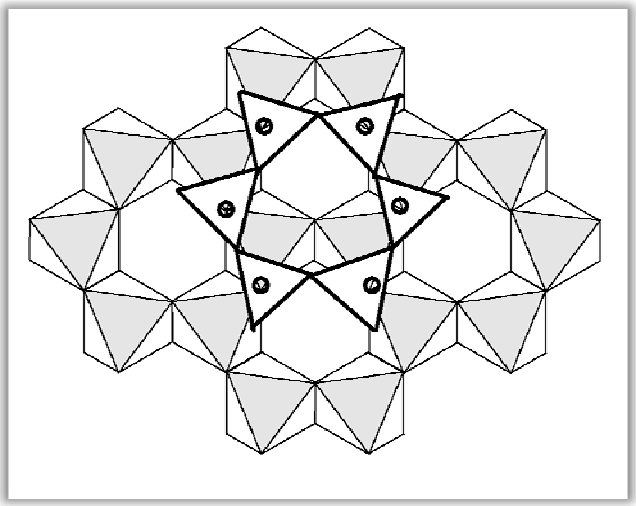
O_{oct} leže skoro u centru svakog tetraedarskog šestougaonog prstena, ali nisu zajednički sa tetraedrima. Oktaedarski slojevi izgrađeni od magnezijuma (derivati brucita) pokazuju dve različite topologije, tj. *cis* i *trans* orijentaciju -OH grupa i pripadaju grupi trioktaedarskih slojeva (**Sl. 2.20a i b**), zato što su sva oktaedarska mesta zauzeta magnezijumom. Na drugoj strani oktaedarski slojevi izgrađeni od aluminijuma (derivati gipsita) pripadaju dioktaedarskim jer su dve trećine oktaedarskih mesta zauzete aluminijumom (**Sl. 2.21b**).



Sl. 2.21. a) Trioktaedarski sloj. b) Dioktaedarski sloj.

Dioktaedarski i trioktaedraski slojevi su izgrađeni od 6-oktaedarskih elementarnih ćelija i leže na trouglastoj pljosni. Teorijske dimenzije elementarne ćelije tetraedarskog sloja b= 0,927 nm dok su za di- i trioktaedarske slojeve b vrednosti 0,899 i 0,819 nm. Ovo ukazuje da povezivanje oktaedarskih i tetraedarskih slojeva preko slobodnih kiseonika ne može biti

ostvareno bez određenih deformacija idealne strukture. Tetraedarski sloj gubi svoju heksagonalnu simetriju rotacijom tetraedara oko ose normalne na bazalnu ravan, pri čemu simetrija prelazi u ditrigonalnu. Značajne distorzije se dešavaju rotacijom oko ose koja se nalazi u bazalnoj ravni i uključuje promenu dužina i uglova veza između katjona i kiseonika. Di- i trioktaedarski slojevi ne podležu identičnim deformacijama. Postojanje šupljina u diktaedarskim slojevima utiče na geometriju oktaedra, jer se usled nedostatka katjona smanjuje dejstvo pozitivnog naelektrisanja na anjon i produžuje se ivica praznog oktaedra, a popunjeni oktaedri postaju asimetrični.



Sl. 2.22. Međusobno povezivanje tetraedarskog i oktaedarskog sloja

Ovakva odstupanja kod trioktaedarskih slojeva su mnogo manje izražena. Iz tog razloga u dioktaedarskim slojevima dolazi do produžavanja veza koje predstavljaju ivicu nepopunjenog oktaedra od 0,27 nm na 0,32 nm, a popunjeni oktaedri postaju asimetrični. Teorijski se ovakve deformacije ne dešavaju u trioktaedarskim slojevima, a u realnosti se zapažaju vrlo male distorzije i jedino prisustvo bivalentnih katjona sa znatno različitim jonskim radijusima uzrokuju lokalne promene simetrije. Ovakva naprezanja u strukturi filosilikata povećavaju unutrašnju energiju kristala. Veza između dioktaedarskog i tetraedarskog sloja je prikazana na **Sl. 2.22**.

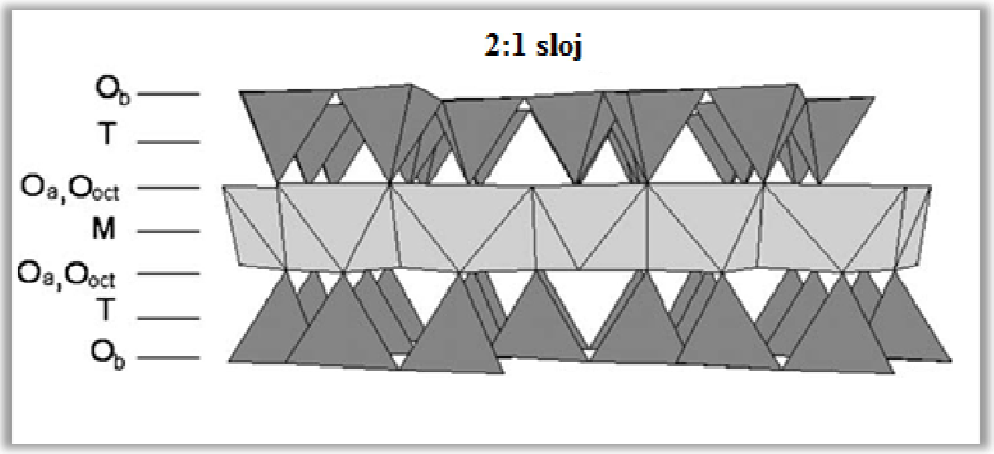
Slojeviti silikati, odnosno glineni minerali, koji nastaju kondenzacijom tetraedarskog i oktaedarskog sloja, mogu se podeliti u tri osnovna tipa:

- Tip sloja 1:1, kaolinitski tip;
- Tip sloja 2:1, monmorijonitski tip;
- Tip sloja 2:1:1, hloritni tip.

U prvom slučaju u kondenzaciji učestvuje jedan tetraedarski i jedan oktaedarski, a u drugom slučaju dva tetraedarska i jedan oktaedarski sloj između njih. Hloritni tip sloja nastaje kada u strukturu između monmorijonitskog 2:1 sloja dolazi jedan brucitni sloj.

2.4.3. 2:1 glineni minerali, grupa smektita

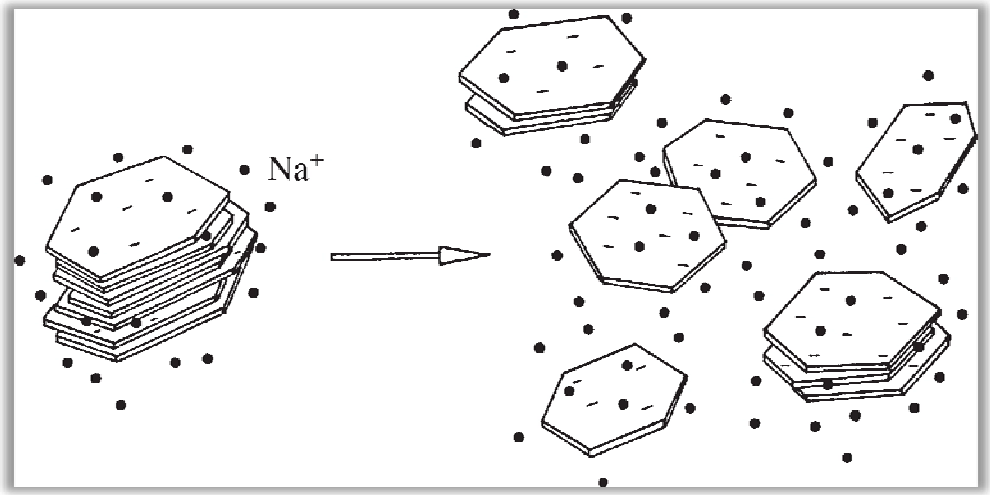
Smektiti sadrže 2:1 TOT slojeve (**Sl. 2.23**), koji usled izomorfne supstitucije pretežno u oktaedarskom sloju, imaju naelektrisanje jedinične ćelije 0,5-1,2 koje je kompenzovano izmenjivim katjonima u međuslojevima.



Sl. 2.23. Struktura 2:1 sloja montmorilonita

U međuslojevima se može smestiti velika količina molekula vode, što uzrokuje bubrenje glinenih minerala iz ove grupe. Zbog navedenih osobina smektiti su veoma interesantni za hemijske modifikacije i primenu. U grupu smektita spadaju: montmorilonit, bajdelit, nontronit, glaukonit i vermikulit. Monmorilonit najpoznatiji mineral iz ove grupe, a ime je dobio po velikom nalazištu Montmorillon u Francuskoj (*Tecilazić – Stevanović, 1990*).

Nakon delaminacije, negativni silikatni slojevi i mali pozitivno naelektrisani katjoni uzrokuju polielektrolitska svojstva smektita. Optimalna delaminacija montmorilonita u vodenoj suspenziji (**Sl. 2.24**) se odvija jedino u prisustvo Li^+ i Na^+ jona, pod uslovom da su viševalentni joni uklonjeni. Takođe, bitno je i odsustvo karbonata jer su oni rezervoari multivalentnih jona. Prema tome, glavni korak u pripremi stabilne disperzije gline je izmena dvovalentnih katjona Na^+ ili Li^+ jonima. Nakon dijalize, suspenzija je stabilna na pH 7.5. Veličine čestica montmorilonita se krecu od 0.1 do 2 μm, sa srednjom veličinom od 0.5 μm (*Bergaya i sar., 2005*).



Sl. 2.24. Delaminacija - raslojavanje Na^+-montmorilonita

Kada je svaki šesti aluminijum zamenjen magnezijumom nastaje Vajoming (Wyomming) tip montmorilonita, dok zamenom jedne četvrtine aluminijuma magnezijumom nastaje Četo (Cheto) tip montmorilonita, sa negativnim nabojem po jediničnoj ćeliji od 0,5. Neophodno je uvek istaći kada se radi o Četo montmorilonitu, jer se inače pod montmorilonitom podrazumeva Vajoming tip. U poređenju sa Vajoming montmorilonitom, Četo tip ima veći kapacitet izmene katjona. Montmorilonit ima izrazite koloidne osobine, jako bubri u vodi, stoga se u formuli uvek piše i neodređena količina prisutne vode. Konfiguracija bazalnih ravni osnovnog montmorilonitskog sloja proizilazi iz elektronske strukture kiseonikovih atoma. Kiseonikovi atomi svoje elektrone iz 2p podnivoa usmeravaju ka unutrašnjosti tetraedra prema silicijumu, pri čemu grade pretežno kovalentnu vezu. Izvestan višak negativnog naelektrisanja je posledica slobodnih elektronski parova kiseonikovih orbitala $2s^2$ i $2p_x^2$. Ovo negativno naelektrisanje je potencirano i stvarnim negativnim nabojem elementarne ćelije koje potiče od izomorfne supstitucije u oktaedarskom sloju. Heksagonalne praznine su zbog toga najaktivnija negativno naelektrisana mesta.

Između 2:1 slojeva se javljaju slabe van der Valsove sile kada se oni slažu duž **c** ose pri izgradnji kristala montmorilonita. U prostor između strukturnih slojeva dolazi voda i drugi polarni molekuli što uslovljava pojavu bubrenja i promenljivu vrednost **c** parametara kristalne rešetke. Ovo daje specifične osobine sistemu montmorilonit – voda i utiče na stabilnost suspenzije, viskoznost, pojavu tiksotropije i plastičnosti. Međuslojna voda ima kvazi kristalnu strukturu, a njen heksagonalni raspored odgovara strukturi bazalnih mrežnih ravni montmorilonita. Na^+-montmorilonit dispergovan u vodi disperguje se do jediničnih slojeva, čija debljina iznosi 1nm. Montmorilonit je glavni sastojak glina koje se nazivaju bentonitima. Bentonitne gline sadrže više od 60% montmorilonita i nastaju razlaganjem vulkanskih tufova. Imajući u vidu da je u našj zemlji bilo mnogo submarinskih vulkanskih

erupcija u tercijeru, pretpostavlja se da ima i velikih ležišta bentonita u tim geološkim formacijama, ali za sada ne postoje pouzdana geološka ispitivanja koja to potvrđuju. Glavna ležišta bentonia u Srbiji su Zavidinci kod Pirota i Rgotina kod Zaječara. Ležište najkvalitetnijeg bentonita u svetu je država Vajoming (SAD) i smatra se standardnom sirovinom ove vrste. Takođe, bentoniti mogu nastati iz akumuliranih krečnjačkosilicijumskih skeleta jednoćelijskih algi grupe dijatomeja (*Tecilazić – Stevanović, 1990*).

2.4.4. Katjonski izmenjivački kapacitet i svojstva površine glinenih minerala

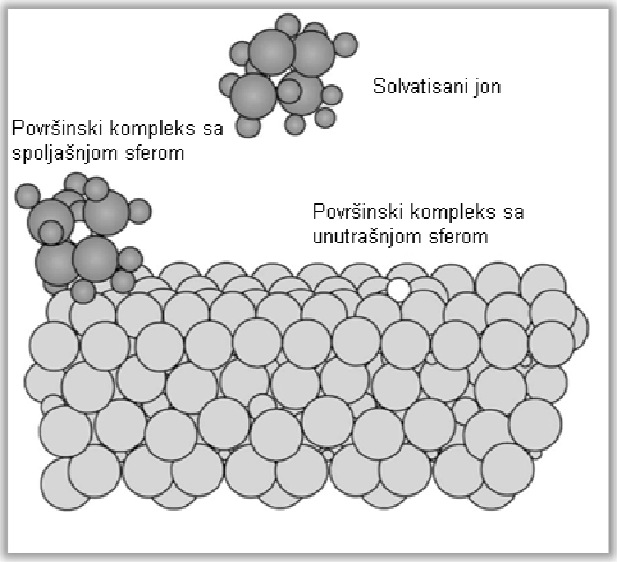
Katjonski izmenjivački kapacitet ili kapacitet katjonske izmene (Cation-exchange capacity – *CEC*) se definiše kao količina izmenjivih katjona koju mineral može adsorbovati na određenoj pH vrednosti. Predstavlja meru totalnog negativnog naelektrisanja i uključuje: (1) negativno naelektrisanje koje potiče od izomorfne supstitucije unutar rešetke, (2) slobodne veze na ivicama i na spoljašnjoj površini, (3) dostupne disosovane hidroksilne grupe. Poslednji tip naelektrisanja je pH zavistan. Poređenje *CEC* vrednosti različitih glinenih minerala je dato u Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Vrednosti katjonskog izmenjivačkog kapaciteta pojedinih glinenih minerala

Mineral	CEC (cmol/kg)
Kaolinit	2-15
Talk	<1
Montmorilonit	80-150
Dioktaedarski vermikulit	10-150
Trioktaedarski vermikulit	100-200
Muskovit	10-40
Biotit	10-40
Hlorit	10-40
Alofan	5-350

2.4.5. Interakcija između katjona i površine slojeva

Katjoni na površini glinenih minerala su smešteni u centru koordinacionog poliedra čiji su čvorovi molekuli vode i/ili kiseonici heksagonalnih šupljina. Ako su okruženi molekulima vode katjoni grade sa površinom komplekse sa spoljašnjom koordinacionom sferom, dok u direktnoj interakciji sa bazalnim kiseonicima se formiraju kompleksi sa unutrašnjom koordinacionom sferom (**Sl. 2.25**). **Veličina i energija hidratacije katjona određuju njegovo ponašanje** (*Wypych i Satyanarayana, 2004; Bergaya i sar., 2005*)**.**



Sl.2.25. Formiranje površinskih kompleksa sa spoljašnjom i unutrašnjom sferom na površini filosilikata

2.4.6. Postojeći postupci modifikacije glinenih minerala

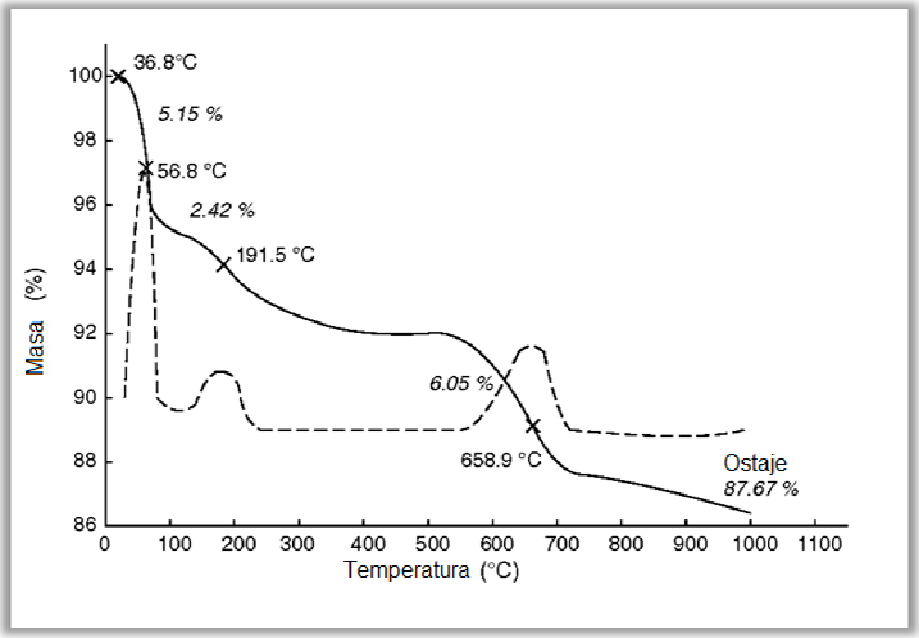
Struktura i sastav glinenih minerala se može modifikovati zagrevanjem na određenim temperaturama, koje zavise od vrste minerala, veličine čestica i režima zagrevanja. Principijelno se mogu razlikovati četiri temperaturne oblasti na kojima dolazi do značajnih promena u strukturi (*Bergaya i sar., 2005*).

1. Temperaure dovoljno niske da uzrokuju parcijalno zamrzavanje suspenzije ili paste gline (-5°C). Na ovim temperaturama deo vode se pretvara u led. Međutim, čak i na temperaturama od – 60°C značajna količina vode je u tečnom ili polutečnom stanju, formirajući filmove koji razdvajaju površinu gline od leda.
2. Temperature iznad dehidratacije i ispod dehidroksilacije. Zagrevanjem gline od sobne temperature do temperature na kojoj počinje dehidroksilacija se dešava uklanjanje adsorbovane i hidratacione vode. Kao rezultat se javlja urušavanje međuslojnog prostora, poroznost se menja, kao i kiselo-bazna svojstva površine i međuslojeva.
3. Temperature iznad dehidroksilacije, ali ispod granične temperature na kojoj se potpuno ruši struktura glinenog minerala. Tada se dešava rušenje trioktaedarskih 2:1 minerala, dok kod dioktaedarskih struktura ostaje očuvana.
4. Temperature na kojima kristališu nove faze, pri čemu mineral gubi svoj identitet.

Treba imati u vidu i činjenicu da se glineni minerali mogu zagrevati pod različitim uslovima, npr. sa ili bez primesa ili predtretmana.

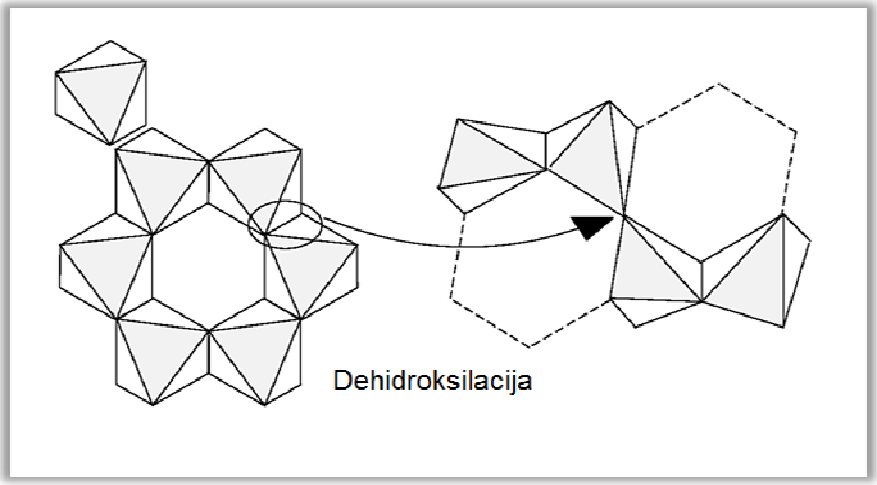
2.4.6.1. Dehidratacija i dehidroksilacija

Termogravimetrijska analiza Na^+-montmorilonita sa veličinom kristalita između 0,1-0,35 μm daje podatke o temperaturama na kojima se uklanjaju molekuli vode. Isparavanje vode koja je slabo vezana za spoljašnju ili unutrašnju površinu čestica se dešava na 56,8°C. Otpuštanje vode čvrsto vezane za međuslojne katjone zahteva znatno veću temperaturu - 191,5°C. Dehidratacione reakcije se mogu pratiti i diferencijalnom termijskom analizom kada se uočavaju kao pikovi većeg ili manjeg intenziteta (**Sl. 2.26**).



Sl. 2.26. Promena mase uzorka filosilikata u zavisnosti od temperature

Na većim temperaturama (658,9°C) dolazi do dehidroksilacije, kada se narušava i struktura Na^+-montmorilonita, što je prikazano na **Sl. 2.27**.



Sl. 2.27. Promene u strukturi oktaedarskog sloja u toku dehidroksilacije filosilikata

Gubitak adsorbovane vode menja makro-, mezo- i mikroporoznost glinenih minerala, kao i njihovu plastičnost, pri čemu se međuslojni prostor urušava i smanjuje se CEC vrednost. U toku dehidratacije voda se najpre uklanja sa spoljašnje površine slojeva i mezopora. Na^+-montmorilonit pokazuje izražen histerezis efekat površinskih osobina u toku dehidratacije i rehidratacije. Delimično uklanjanje adsorbovane i dehidratacione vode povećava hidrofilnost i površinsku kiselost. Makro- i mezopore kod glina potiču od međusobnih interakcija čestica, dok se mikropore javljaju unutar prostora između slojeva. Poroznost agregata glinenih minerala je usko povezana sa sadržajem vode i hemijskim uticajima, npr. delovanje kiselinom, pilarenje itd. Tako, ovo svojstvo gline može se menjati kombinacijom hemijskih modifikacija i termijskih tretmana. Kako se napon pare smanjuje hidratacija interlamelarnog prostora se menja postepeno od tro-, dvo- i na kraju do jednoslojne strukture. Pri relativnom pritisku 0,05 međuslojni prostor se ruši. Takođe, izmena međuslojnih katjona utiče na teksturu smektita. Montmorilonit zahteva visoku temperaturu da bi došlo do dehidratacije. Na temperaturama od 200 - 250°C uklanja se površinska i voda iz međuslojnog prostora, ali dolazi do egzotermne rehidratacije prilikom hlađenja u prisustvu vodene pare (*Bergaya i sar., 2005*).

2.4.6.2. Pilarenje glina

Termin pilarenje se često povezuje sa dobijanjem katalitički aktivnog mikroporoznog materijala. Gline su bile široko korišćene kao katalizatori pri krekingu u proizvodnji goriva, potom su počev od 1960. zamenjene zeolitima, koji su pokazali bolju katalitičku aktivnost. Međutim sedamdesetih godina gline ponovo počinju da se izučavaju kao katalizatori u procesu krekinga, ali u modifikovanom obliku, odnosno kao pilarene gline. Pionirske radove u pilarenju gline su izveli *Barrer i McLeod* (1955) koji su dobili mikroporozni materijal zamenom interlamelarnih izmenjivih katjona smektita sa tetraalkil amonijum jonima. Međutim organske pilarene gline imale su nedostatak usled termalne nestabilnosti na temperaturama preko 250°C, pa su bile pogodne kao molekulska sita i selektivni adsorbensi. Glineni minerali se mogu pilariti i neorganskim vrstama tako da zadržavaju mikroporoznost čak i na temperaturama većim od 300°C. Postupak se satoji u izmeni prisutnih izmenjivih katjona sa oligomernim (hidr)oksi katjonima aluminijuma, koji se nakon termijskog tretmana prevode u okside. Prema IUPAC-u pilarenje je postupak kojim se jedinjenje slojevite strukture prevodi u mikro- i/ili mezoporozni materijal pri čemu se zadržava slojevita struktutra. Tako dobijeni materijal mora da ispuni najmanje tri kriterijuma:

- Hemijsku i termičku stabilnost;
- Slojevitu strukturu koja omogućuje određivanje d_{100} rastojanja;
- Dostupnost međuslojnog prostora molekulima veličine kao što je N_2.

2.5. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali su višefazni materijali dobijeni kombinacijom dva ili više različitih materijala da bi se postigle osobine koje individualne komponente ne poseduju. To su obično nova svojstva koja ne poseduje niti jedan materijal sam za sebe, pa se stoga radi o novom materijalu. Osobine kompozitnih materijala se mogu kontrolisati biranjem komponenata, određivanjem njihovog odnosa, rasporeda, morfologije, stepena kristaličnosti, kristalografske teksture, kao i strukture i sastava međufazne granice između komponenata (*Chung, 2010*). Na taj način kompozitni materijali mogu da zadovolje potrebe savremene tehnologije automobilske industrije, elektronike, biomedicine, aeronautike itd. Kompozitni materijali se satoje iz matrice (osnove) koja može biti metal, keramika ili polimer i materijala za ojačavanje (ojačivača), a to su čestice ili vlakna. Kompozitni materijali sa keramičkom matricom imaju veliki značaj zbog otpornosti keramike na koroziju, pa su stoga pogodni i za primenu na visokim temperaturama.

2.5.1. Struktura kompozitnih materijala

Struktura kompozita obično odgovara komponenti koja predstavlja matricu, dok se ostale komponente obično nazivaju puniocima koji su vezani matricom. Na primer, polimeri pojačani karbonskim vlaknima su važni konstrukcioni materijali zbog male mase. U njima matricu predstavlja polimer, dok su karbonska vlakna punioci. Kompoziti se mogu klasifikovati prema matrici koja može biti polimer, metal, ugljenik, keramika ili cement (*De Bors i Sadowski, 2008*). Takođe, klasifikacija se može izvršiti i na osnovu oblika punioca. Na primer kompozit koji ima vlakna kao punioce se naziva vlaknasti kompozit. Komponente u kompozitu mogu da imaju i formu slojeva, a sam kompozitni materijal može biti u obliku trodimenzionalnog masivnog tela ili filmova, koji mogu biti samostalni ili nanešeni na neki supstrat. U ređim slučajevima, kompozitni materijali mogu imati oblik čestica ili vlakana, tj. čestice ili vlakna koja se sastoje od dve ili više komponenata.

2.5.2. Procesiranje kompozitnih materijala

Tehnologija i cena kompozitnih materijala zavisi u velikoj meri od toga kako se komponente združuju u procesu dobijanja kompozita, odnosno od kohezionih sila između komponenata (*Chung, 2010*). Stoga, procesiranje često uključuje povišene temperature i/ili pritiske koji zavise uglavnom od matrice. Vezivanje punioca sa matricom na povišenim temperaturama ima nedostatak jer se u toku hlađenja može desiti da uspostavljene veze oslabe ili da se u potpunosti naruše zbog razlike u termalnoj kontrakciji raznorodnih materijala (matrice i punioca). Slabljenje veza u kompozitu rezultuje smanjenim uticajem

punioca na pojačanje i poboljšanje mehaničke otpornosti kompozitnog materijala. Ovaj problem je najčešće izražen kod kompozita na bazi metalne matrice, jer se tada primenjuju visoke temperature. Vlaknasti kompoziti se često dobijaju impregnacijom (infiltracijom) matrice ili prekursora matrice u tečnom stanju sa vlaknima koja mogu biti u formi tkanine. U slučaju kompozita koji imaju oblik cevi, vlakna mogu biti impregnirana u formi kontinualnog snopa. Umesto impregnacije, vlakna i matrica mogu biti izmešani u čvrstom stanju, mešanjem pojačavajućih vlakana i vlakana matrice, prevlačenjem pojačavajućih vlakana materijalom matrice, stavljanjem pojačavajućih vlakana među folijama od matrice ili na drugi način. Posle impregnacije ili međusobnog mešanja, vrši se konsolidacija, najčešće pomoću temperature i pritiska.

2.6. Materijali u prečišćavanju vode

Razvijen je veliki broj materijala i procesa za tretman površinskih, podzemnih i industrijskih voda kontaminiranih toksičnim metalnim jonima, radionuklidima, organskim i neorganskim materijama, bakterijama i virusima. Napredak u nauci, naročito razvoj nanotehnologije, omogućili su razvoj efikasnih i za životnu sredinu prihvatljivih procesa za prečišćavanje vode (*Savage i Diallo, 2005*). Tri klase materijala koji su najčešće primenjivani i najpogodniji za prečišćavanje vode su:

1. nanosorbenti i nanočestice na bazi metala,
2. karbonski materijali,
3. alumosilikati (zeoliti i glineni minerali).

Nanosorbenti. Sorbenti su često korišćeni u prečišćavanju vode od neorganskih i organskih polutanata. Nanočestice imaju dve ključne karakteristike koje ih čine posebno atraktivnim sorbentima. Imaju veoma veliku specifičnu površinu i mogu se funkcionalizovati uvođenjem određenih hemijskih grupa i tako poboljšati njihov afinitet prema ciljnom zagađivaču. Postoje studije koje pokazuju da su višeslojne ugljenične nanocevi efikasne u uklanjanju Pb(II), Cu(II) i Cd(II) (*Li i sar., 2003*). Među karbonskim materijalima posebno mesto imaju aktivni ugljevi i nanoporozna aktivna ugljaniča vlakna, mogu imati veliku specifičnu površinu i efikasno adsorbovati neorganske i organske zagađivače kao što su benzen, toulen, p-ksilen i etilbenzen (*Mangun, 2001*). Takođe, fosfatima funkcionalizovane nanočestice hitozana imaju veoma visok afinitet prema Pb(II) za koji je nađen maksimalni adsorpcioni kapacitet od 398 mg/g (*Qi i Xu, 2004*). *Peng* i saradnici su sintetisali sorbent koji se sastoji od cerijum-oksida nanešenom na ugljenične nanocevi kao nosače. Ove nanočestice su se pokazale kao efikasan sorbent u uklanjanju As(V). *Deliyanni* je sa saradnicima sintetisao i karakterizovao nanokristale akaganeita (β FeO(OH)) kao novi efikasan sorbent za As(V).

Zeoliti su efikasni sorbenti i jonoizmenjivači za metalne jone. NaPI zeoliti se mogu jeftino sintetisati hidrotermalnom aktivacijom pepela sa niskim odnosom Si/Al na 150° C u 1-2 M NaOH. NaPI zeoliti se koriste kao jonoizmenjivači prilikom uklanjanja teških metala iz kiselih rudničkih voda (*Moreno i sar., 2001*). Sinteza mezoporozne keramike sa velikom specifičnom površinom 1000 m^2/g i velikom gustinom sorpcionih centara može biti funkionalizovana u cilju povećanja selektivnosti prema određenom polutantu. *Zhao i Nagy* (2004) su sintetisali hibrid neorgansko-organski nanosorbent uvođenjem Na-dodecil sulfata (SDS) u Mg/Al slojevitom dvostrukom hidroksidu (SDH). Hibrid je pokazao veći afinitet prema hlorovanim alkenima od organoglina. Fulereni i poliuretanske nanočestice takođe mogu da služe kao sorbenti za policiklične aromatične ugljovodonike (PAH), kao što je naftalen.

Gline, kao katjonski izmenjivači, su veoma efikasne u uklanjanju katjona teških metala iz vode, a efiksanost im je određena ravnotežom koja se uspostavlja između jona u rastvoru i onih na mestima jonske izmene. *Tiller* je uočio da glineni minerali pokazuju izraženiji afinitet prema teškim metalima nego prema katjonima alkalnih i zemnoalkalnih metala. Prema tome mehanizam uklanjanjanja teških metala glinom je kompleksan proces i rezultat je njihove tendencije da grade kovalentne veze, zbog čega stepen uklanjanja teških metala nije prosta funkcija *CEC* gline, već je tu prisutno i građenje površinskih kompleksa sa unutrašnjom i spoljašnjom sferom, površinska precipitacija itd. Površinsko kompleksiranje, koje podrazumeva specifičnu adsorpciju, se odvija na ivicama kristalnih zrna i obuhvata građenje direktnih veza između jona teškog metala i površinskih -OH grupa ili O atoma, koje su po jačini negde između jonskih i kovalentnih veza. (*McBride, 1991; Swift i McLaren, 1991; Jackson, 1998; Wu i sar., 1999*). Zbog toga proces nije u potpunosti reverzibilan. Dakle, teški metali se mogu adsorbovati na ivicama u međuslojnim (planarnim) ravnima, a dominantno mesto za svaki katjon je određeno pH vrednošću, jonskom silom rastvora, prisutnim anjonima itd. Prema nekim naučnicima, mnoge takozvane adsorpcione izoterme su ustvari kombinacija površinske precipitacije i hemisorpcije (*McBride, 1991*), dok drugi smatraju da je prelaz od površinskog kompleksiranja na površinsku precipitaciju kontinualan (*Scheidegger i Sparks, 1996*). Novije studije potvrđuju da površinom indukovana precipitacija rezultuje obrazovanjem novih faza kao što su oksidi, SDH i novih filosilikata.

Bentonit se može koristiti za koagulaciono-flokulacionim procese u tretmanu voda i otpadnih voda. Tako je u Sudanu bentonit korišćen za uklanjanje patogenih mikroorganizama. U planiranim postrojenjima za prečišpćavanje vode u Los Anđelesu bentonit je bio uključen, zajedno sa polielektrolitima, gvožđe(II)-hloridom i aluminijum-sulfatom (*McBride i sar., 1982*). Glina deluje i na viruse, bakterije i parazite, uklanjajući ih zahvaljujući svojim adsorpcionim i koagulacionim svojstvima.

Nanokataliza i redoks aktivne nanočestice. U poslednje dve decenije TiO_2 nanočestice se koriste i izučavaju kao oksidativni i reduktivni fotokatalizatori za neorganske i organske zagađivače. Veliki broj studija se bavi fotokatalitičkom razgradnjom zagađivača u vodi na TiO_2 nanočesticama pod uticajem UV zračenja. Dopiranjem TiO_2 sa N, Ag, C, Li i drugim elementima omogućava upotrebu TiO_2 pod zračenjem iz vidljivog dela spektra (*Asahi i sar., 2001; Adesina, 2004*).

Nanočestice nultovalentnog gvožđa i bimetalne čestice na bazi gvožđa se koriste kao efikasno sredstvo za detoksikaciju voda koje sadrže organske i neorganske zagađivače. *Zhang* (2003) je dao pregled sinteze, karakteriazacije i upotrebe nanočestica Fe, Fe/Pd, Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni i Fe/Co u remedijaciji životne sredine. Ove čestice redukuju različite organske zagađivače, kao što su hlorovani alkeni, pesticidi, organske boje, nitroaromati itd. kao i neorganske anjone, npr. nitrate, pri čemu nastaju manje toksični produkti razgradnje.

Mikrolegirani aluminijum sa izrazito negativnim stacionarnim elektrodnim potencijalom je uspešno korišćen u uklanjanju tekstilnih boja, trihalometana, teških metala itd. Nedavno, Purenović i saradnici su sintetisali keramičke mikrolegirane i nanostrukturne materijale na bazi alumoslikatne keramike i kvarcnog peska [*Cvetković i sar., 2009; Purenović (Cvetković) i sar., 2008, 2010*]. Na ovim poroznim keramičkim materijalima, sa 30%-tnom poroznošću i sa nanostrukturnim fragmentovanim kristalima dobijeni su izvanredni rezultati u njihovom elektrohemijskom ponašanju u kontaktu sa vodom koja sadrži arsen, bor, sulfide, druge teške metale i huminske materije. Dakle, mikrolegiranjem silicijum-dioksida ili alumosilikata, deponovanjem subtankih monoslojnih i višeslojnih filmova i filmova aluminijuma ili magnezijuma na makro-, mezo- i mikroporama poroznih alumosilikata i silicijum(IV)-oksida, formirane su nehomogene i klasterne nanostrukture, koje u kontaktu sa primesama teških metala iz vodenih rastvora ispoljavaju značajnu elektrohemijsku aktivnost i redukcione uslove za deponovanje elektropozitivnijih metala. Polazeći od činjenice da u modifikaciji kristalnih struktura presudnu ulogu ima sinergično dejstvo dislokacija i primesa, visoka temperatura i pritisci omogćuju pokretanje dislokacija, fragmentaciju kristala i formiranje makro-, mikro- i submikrozrna dendritičnih struktura.

Nanostrukturne i reaktivne mebrane. Membranski procesi kao što su ultrafiltracija, nanofiltracija i reversna osmoza su jedni od glavnih činilaca u savremenim postupcima i tehnologijama za prečišćavanje voda i desalinaciju. Nanomaterijali su dali nove mogućnosti da se razviju efikasnije i jeftinije membrane. Tako na primer, *Srivastava* je 2004. sa saradnicima predstavio dobijanje filtera od ugljeničnih nanocevi. Ove nove filtracione membrane se sastoje od šupljih cilindara sa radijalno postavljenim karbonskim nanocevima. Filteri od ugljeničnih nanocevi se lako čiste ultrazvukom i u autoklavu. *DeFriend* je sa saradnicima 2003. objavio uspešnu proizvodnju membrana za ultrafiltraciju od alumine.

Takođe, selektivnost i fluks permeata se može povećati dopiranjem nanočestica alumine sa Fe, Mn i La. Efikasne reaktivne membrane se mogu dobiti i inkorporacijom bimetalnih Fe/Pt nanočestica u celulozno acetatnu membranu. Uronjeni domeni metala sa prosečnim prečnikom od 24 nm su veoma efikasni u redukovanju TCE (trihlor-etilen) pri čemu je etan jedini produkt degradacije.

Bioaktivne nanočestice. Postoji veliki broj jakih oksidanasa koji se koriste za dezinfekciju vode i uništavanje patogenih mikroorganizama u njoj. Najčešće se primenjuje hlor, ali je on sklon da gradi toksične trihalometane, halosirćetne kiseline i aldehide. Nanomaterijali omogućuju razvijanje biocida koji ne sadrže hlor. *Stoimenov* i saradnici su 2002. pokazali da MgO nanočestice pokazuju antimikrobnu aktivnost prema Gram pozitivnim i Gram negativnim bakterijama i bakterijskim sporama. *Sondi i Salopek-Sondi* 2004. su napravili stabilne Ag nanočestice u vrlo uskom rasponu veličina, redukcijom srebro nitrata askorbinskom kiselinom u prisustvu natrijumove soli visokomolekularnog sulfonovanog naftalen-formaldehidnog kondenzata. Nađeno je da su Ag nanočestice efikasan biocid protiv E. Coli. *Son* i saradnici su objavili da su Ag nanočestice uronjene u celulozno acetatna vlakna veoma efiksan biocid protiv Gram pozitivnih i Gram negativnih bakterija.

2.7. Koncept koloidnih sistema

Praksa je pokazala da je koloidna hemija zauzima izuzetno važno mesto u modernoj tehnologiji proizvodnje emulzija, pasti, asfalta, pesticida, hrane, hartije, lakova, aerosola, kod prečišćavanja otpadnih i pitkih voda itd. Sam naziv koloid potiče od engleskog naučnika Tomasa Grejma (Thomas Graham), koji ga je prvi put upotrebio 1861. godine (grč. kolla – lepak) (*Voyutski, 1978; Đaković, 2006*). Danas se koloidna hemija definiše kao fizička hemija makromolekula, površinski aktivnih materija, disperznih i drugih sistema koji sadrže elemente čija je bar jedna dimenzija u području od 1 do 100 nm, a po nekim autorima čak i do 1000 nm. Iz ove definicije proizilazi da se koloiodna hemija može definisati i kao nauka o nanosistemima. Ako uzmemo u obzir veličinu atoma, to znači da su kolidne čestice sačinjene od agregata koji sadrže oko 10^3 do 10^9 atoma koji mogu biti raspoređeni u kristalnu ili amorfnu strukturu.

Proces subpodele materije znači stvaranje novih površina. Subpodela mase povećava svoj odnos površine i zapremine, koji je u koloidnom rasponu izuzetno visok, pa su stoga sve osobine koje se odnose na površinu istaknute u ovom rasponu. Granica između dve homogene faze pokazuje karakteristične osobine. Te osobine međupovršine igraju glavnu ulogu u koloidnim sistemima, zbog čega se ponekad kaže da su koloidne osobine, osobine velike površine, koja je skoncentrisana u maloj zapremini. Koloidne čestice se uglavnom nalaze raspoređene u posebnoj fazi tzv. disperznoj ili kontinualnoj fazi. U tom smislu su

koloidni sistemi heterogeni sistemi. Sve tri dimenzije ne moraju da budu u koloidnom rasponu: kod vlakana ili čestica oblika igle su samo dve dimenzije u ovom rasponu, a kod tankih filmova ili čestica oblika diska je samo jedna dimenzija u koloidnom rasponu.

Za razliku od pravih rastvora, ovakvi koloidni rastvori su mikroheterogeni sistemi čije dispergovane čestice – agregati sadrže veći broj atoma i molekula. Mikroheterogenost koloidnog rastvora direktno se odražava na njegove optičke osobine. Naime, ako se koloidni rastvor izloži direktnoj svetlosti imaće izgled potpuno prozirnog i homogenog, ali ako se isti rastvor osvetli pod uglom dobiće izgled manje više mutnog rastvora (*Bergna i Roberts, 2006*). Uzrok ovom poslednjem jeste rasipanje svetlosti na česticama dispergovane faze (opalescencija).

Mikroregioni na površini koji nose određeni naboj adsorbuju suprotno naelektrisane jone. Radijus jona takođe igra važnu ulogu u procesu adsorpcije. Među jonima istog naelektrisanja, oni sa najvećim radijusom adsorbuju se najbolje zato što su polarizabilni i hidratisani su u manjoj meri što olakšava vezivanje za površinu. Joni se mogu poređeti u niz, prema svojoj sposobnosti da intereaguju sa medijumom, koji se naziva liotropska serija ili Hofmaisterova serija (*Hofmeister series*). Na osnovu svoje sposobnosti da se adsorbuju, monovalentni katjoni se mogu poređati u sledeću seriju:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

Bivalentni katjoni:

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

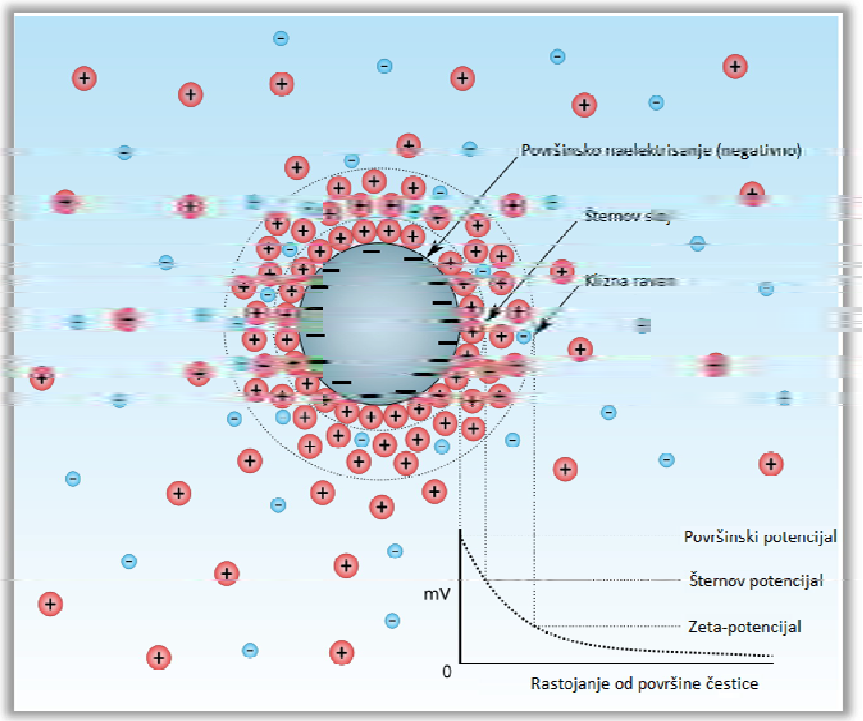
Anjoni:

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < NCS^-$$

Na adsorpciju jona veliki uticaj ima i njihova valenca, pri čemu joni sa većeom valencom se snažnije vezuju za suprotno naelektrisane mikroregione na površini.

$$K^+ << Ca^{2+} << Al^{3+} << Th^{4+}$$

Adsorpcija jona na površini kristala, čiji sastav uključuje jone iste vrste, je od posebne važnosti u koloidnoj hemiji. U ovom slučaju adsorpcija se može posmatrati kao kristalizacija, tj. kompletiranje kristalne rešetke jonima koji su sposobni da se adsorbuju. Prema F. Panteh-u i K. Fajans-u izgradnja kristala se odvija jonima i atomima koji su već prisutni u sastavu kristala. Na primer, AgI kristali koji se unesu u rastvor KI adsorbuju I^- jone na površini. Kada se AgI kristali stave u rastvor $AgNO_3$ adsorbovaće Ag^+ jone. Dakle, u izgradnji rešetke učestvuju hemijske i elektrostatičke sile. Međutim, u rešetku mogu da se ugrade i strani joni pri čemu dolazi do izomorfne supstitucije. Struktura jedne koloidne čestice (micele) je data na **Sl. 2.28**.



Sl.2.28. Struktura koloidne čestice i pad potencijala kao funkcija rastojanja od površine

2.8. Adsorpcija na granici faza čvrsto-tečno

Adsorpcija tečno - čvrsto uvek podrazumeva adsorpciju iz smeše jer se adsorbat nalazi rastvoren u nekoj tečnoj fazi - rastvaraču. Mogu se razlikovati dva slučaja: adsorpcija neelektrolita kada se adsorbuju molekuli i adsorpcija elektrolita kada jedan od jona selektivno adsorbuje. Količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa iz rastvora se izračunava po sledećoj jednačini:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m_{ads}} \qquad (2.11)$$

U slučaju kada je poznata specifična površina adsorbensa adsorpcija se može kvantitativno izraziti po jedinici površine. Adsorpcija rastvorene supstance se dešava sporije nego iz gasa zato što se u toku procesa adsorpcije smanjuje koncentracija u graničnom sloju gde se transport mase odvija jedino difuzijom, koja je znatno sporija u tečnostima. Da bi se ravnoteža brže uspostavila, sistem je potrebno mešati. Uspostavljanje ravnoteže, kada se radi o velikim molekulima, u slučaju adsorbensa sa uskim kapilarama je veoma sporo. Adsorpcija iz rastvora je važna za većinu fizičko-hemijskih procesa koji se dešavaju u biljkama, životinjama i ljudima. Hemijske transformacije nutrijenata počinju akumulacijom reaktanata na površini prirodnih katalizatora – enzima. Dolazak supstanci u organizam kroz polupropustljive membrane počinje adsorpcijom na granici faza. Adsorpcija iz rastvora je široko zastupljena i u industriji. T. Lowitz je prvi upotrebio aktivni ugalj za prešišćavanje

rastvora i uklanjanje različitih nečistoća, dok se lubrikanti obično prečišćavaju specijalnim glinama koje imaju ulogu adsorbensa. Adsorpcija se često koristi i u analitičkoj hemiji za razdvajanje jedinjenja koje je teško odvojiti drugim metodama. Na taj način adsorpcija je osnova metode hromatografije koju je prvi primenio ruski naučnik M. Tswettt 1903. da razdvoji biljne pigmente iz smeše.

2.8.1. Teorijski modeli adsorpcionih izotermi

Najpoznatije izotereme koje se vrlo često koriste u analizi eksperimentalnih rezultata adsorpcije su Langmuir-ova, Freundlich-ova i Dubinin-Radushkevich-eva izoterma.

Langmuir-ova izoterma. Irvin Langmuir je 1918. godine, koristeći dinamički pristup razmatranja adsorpciono-desorpcionih pojava koji se odvijaju u kontaktu čvrste faze i gasa, došo do vredne interpretacije mnogih hemisorpcionih i fizisorpcionih procesa na međufazi. Langmuir je izveo funkciju koja opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine molekulima supstance adsorbovanim iz gasne faze pri konstantnoj temperaturi (*Despić 2003, Momčilović 2012*).

Langmuir-ov adsorpcioni model je predstavljen jednačinom (2.12):

$$q_e = \frac{K_L c_e}{1 + \alpha_L c_e} \tag{2.12}$$

Linearizacijom jednačine 2.12, dobija se linearni oblik:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} c_e \tag{2.13}$$

gde je c_e (mg/dm^3) ravnotežna koncentracija adsorptiva u fazi iz koje se adsorbuje, q_e (mg/g) je ravnotežni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat, K_L (dm^3/g) je Langmuir-ova ravnotežna konstanta, α_L (dm^3/mg) je Langmuirova konstanta koja se odnosi na energiju adsorpcije, a izraz K_L/α_L je teorijski monoslojni saturacioni kapacitet (q_0 ili q_{max}). Stoga, grafički prikaz c_e/q_e u funkciji c_e daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom α_L/K_L i presekom ordinate $1/K_L$. Jednu od najznačajnijih karakteristika Langmuir-ove izoterme predstavlja bezdimenziona konstanta zvana separacioni faktor (R_L, poznat i kao ravnotežni parametar) koji se izražava jednačinom (2.14):

$$R_L = \frac{1}{1 + \alpha_L c_0} \tag{2.14}$$

Vrednost konstante R_L određuje oblik izoterme. Na osnovu njene vrednosti izoterma može biti nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) ili ireverzibilna ($R_L = 0$) (Momčilović, 2012).

Shvatanje procesa reverzibilne adsorpcije je po Langmuir-ovoj zamisli matematički izraženo u obliku jednačine koja se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Na površini adsorbensa postoji tačno definisan broj lokalizovanih adsorpcionih centara;
- Svaki adsorpcioni centar može vezati samo jednu česticu;
- Energetsko stanje adsorbovanih čestica je identično za sve adsorbovane čestice bez obzira na položaj u prostoru ili stanje susednog adsorpcionog centra. Stoga, ovaj pristup podrazumeva da je površina asorbensa ravna i homogena i da su interakcije među česticama adsorbata zanemarljive.

Freundlich-ova izoterma. Freundlich-ov model izoterme je empirijski i zasniva se na postojanju energetski heterogenih adsorpcionih centara na površini adsorbensa. Ovaj model dobro opisuje višeslojnu adsorpciju i adsorpciju na heterogenim površinama. Freundlich-ova izoterma je data sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \qquad (2.15)$$

Linearni oblik ove izoterme je predstavljen jednačinom (2.16):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log c_e \qquad (2.16)$$

gde je K_F ((mg/g) (dm^3/mg)$^{1/n}$) Freundlich-ova konstanta, a n (g/dm^3) je Freundlichov eksponent koji pokazuje koliko je adsorpcija favorizovana. Linearizovani grafički prikaz log q_e prema log c_e daje vrednosti konstante K_F i eksponenta n.

Dubinin–Radushkevich-eva izoterma. Dubinin-Radushkevich-eva jedanačina je isto tako često korišćena za analizu eksperimentalnih adsorpcionih izotermi i ima sledeći matematički oblik:

$$q_e = q_m \, exp(-\beta \varepsilon^2) \qquad (2.17)$$

q_e (mol/g) adsorpcioni kapacitet, q_m (mol/g) maksimalni adsorpcioni kapacitet, C_e (mol/l) koncentracija adsorbata u rastvoru, u stanju ravnoteže, dok je β (mol^2·J^{-2}) koeficijent aktivnosti, koji je u vezi sa srednjom slobodnom energijom adsorpcije E (J/mol) prema jednačini:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \qquad (2.18)$$

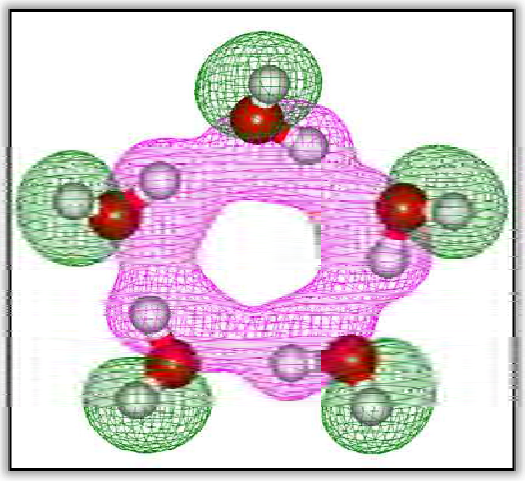
ε je Polanyi potencijal ($\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e)$). Nakon linearizacije se Dubinin-Radushkevich-eva jednačina dobija sledeći oblik:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\varepsilon^2 \qquad (2.19)$$

2.9. Struktura tečne vode

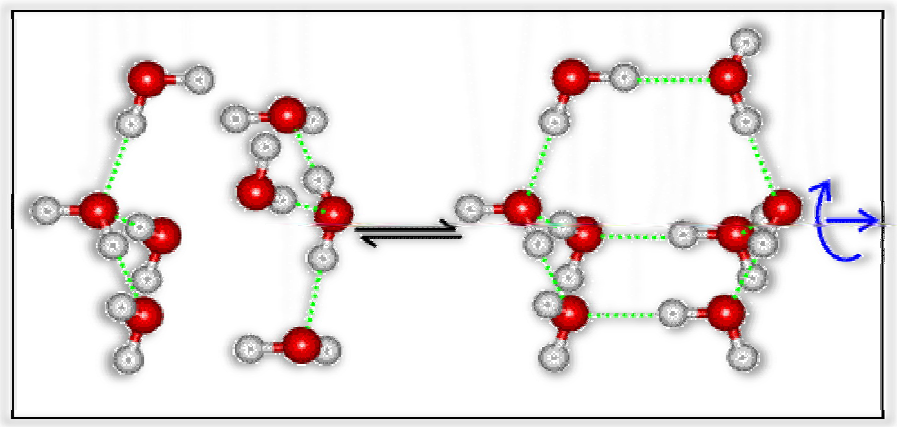
Tečna voda ima jedinstvene osobine u poređenju sa sličnim jedinjenjima (H_2S, H_2Se, H_2Te). Ovakva neobična ponašanja vode su posledica asocijacije molekula vode preko vodoničnih veza (*Wen i sar., 2009*), čija je energija 20 – 40 kJ mol^{-1} (*Eisenberg i Kauzmann, 2006; Marechal 2007*). Proračuni pokazuju da je u ambijentalnim uslovima, broj izolovanih molekula vode u tečnosti veoma mali. Zapravo, formiranjem vodoničnih veza, molekuli vode obrazuju poligonalne asocijate i klastere određene geometrije, koji žive veoma kratko 10^{-10} s, ali se obrazuju konstantno.

Poslednjih godina sprovedena su brojna istraživanja fokusirana na rasvetljavanje strukture i funkcije vodenih klastera u biološkim sistemima i hemijskim procesima (*Dore, 2000; Fu i sar., 2009*). Strukturno je definisan i opisan veliki broj diskretnih klastera kao što su $(H_2O)_n$, gde n može da ima vrednosti 3,4,5,6,8,10,11,12,14,15,16,17,18,45 itd. (*Eisenberg i Kauzmann, 2006*). Izgled molekulskih orbitala za pentamer vode $(H_2O)_5$ je dat na **Sl. 2.29**.



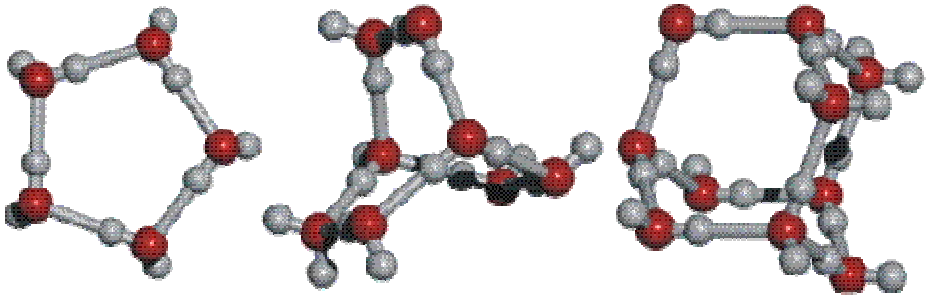
Sl. 2.29. Molekulske orbitale pentamera vode

Od posebnog je značaja pentamer vode koji se pojavljuje u velikim vodenim klasterima, tečnoj vodi, kao i na površini proteina i DNA. Teorijski proračuni predviđaju cikličnu kvaziplanarnu prstenastu strukturu kao najstabilniju formu trimera, tetramera i pentamera vodenog klastera, dok su niskoenergetske strukture velikih vodenih klastera u obliku kaveza i imaju trodimenzionalnu strukturu.



Sl. 2.30. Model formiranja klastera od molekula vode

Mali klasteri, koji sadrže po četiri molekule vode, mogu se približiti jedan drugome i formirati biciklo-oktamer vode, **Sl. 2.30** (*Chaplin i sar.*). Vodonična veza, iako koheziona po svojoj prirodi, drži molekule vode na određenoj međusobnoj udaljenosti. Odmeravanje uticaja između ova dva efekta, i kako i koliko se svaki od njih menja sa uslovima, daruje vodi mnoge od njenih neuobičajenih osobina. Ovi biciklo-oktameri vode (**Sl. 2.31**) mogu se i dalje udruživati u veće klastere, stvarajući visokosimetrične ikosaedralne vodene klastere od 280 molekula, koji su u stanju da se dalje povežu u prostoru. Smeša cikličnih pentamera i triciklo-dekamera vode može dati iste rezultate u građenju klastera.

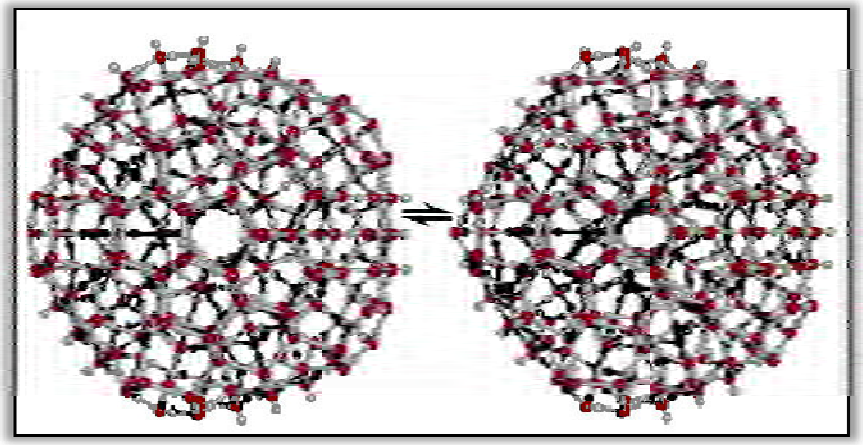


Ciklični pentamer Biciklo-oktamer Triciklo-dekamer

Sl. 2.31. Modeli policikličnih klastera vode

Kako je svaki od ova tri mala klastera relativno stabilan, **Sl. 2.31**, vrlo je verovatno da će njihove međusobne interakcije proizvesti velike ikosaedralne klastere. Takvi klasteri mogu dinamički formirati kontinualnu mrežu struktura manje gustine i kondenzovanih struktura

koje imaju veću gustinu. Ovakva fluktuirajuća mreža vodenih molekula, sa lokalizovanom i preklapajućom ikosaedralnom simetrijom, prvi puta je predložena 1998. godine, a strukture naknadno nezavisno otkrivene putem difrakcije X-zraka u nanokapima vode 2001. godine (*Chaplin, 1999*). Formirani klaster može se pretvarati iz oblika manje u oblik veće gustine i obratno savijajući, a ne kidajući, neke vodonikove veze. Strukture se, takođe, mogu brzo menjati (pomerajući centre klastera) između statistički ekvivalentnih, ali geometrijski različitih oblika. Idealizovani modeli ikosaedralnih vodenih klastera su prikazani na **Sl 2.32**.



Sl.2.32. Idelizovani modeli ikosaedralnih vodenih klastera

2.9.1. Acido-bazna svojstva jona u vodenom rastvoru

Preklapanje velentnih orbitala solvatisanog jona i molekula vode, omogućuje transfer elektrona $3a_1$ molekulske orbitale vode u nepopunjene elektronske podnivoe katjona, koji je utoliko izraženiji ukoliko je veća polarizaciona moć katjona. Transfer elektrona smanjuje elektronsku gustinu $3a_1$ orbitale i slabi O-H vezu pri čemu se jonski karakter O-H veze pojačava i raste pozitivno naelektrisanje na vodoniku, dok se na katjonu smanjuje (*Jolivet i sar. 2000*). Koordinisani molekuli vode su jače kiseline od molekula vode u samom rastvaraču, a protonacija se odvija po sledećoj reakciji:

$$[M\text{-}OH_2]^{z+} \leftrightarrows [M\text{-}OH]^{(z-1)+} + H^+ \leftrightarrows [M\text{-}O]^{(z-2)+} \qquad (2.20)$$

Elementi malog formalnog naelektrisanja (z = 1,2) ne polarizuju kiseonik dovoljno jako, tako da formiraju akva-katjone u širokom opsegu pH vrednosti. Oksidi tih elemenata su jonski i ispoljavaju bazni karakter u vodi:

$$Li_2O + 9H_2O \leftrightarrows 2[Li(OH_2)_4]^+ + 2OH^- \qquad (2.21)$$

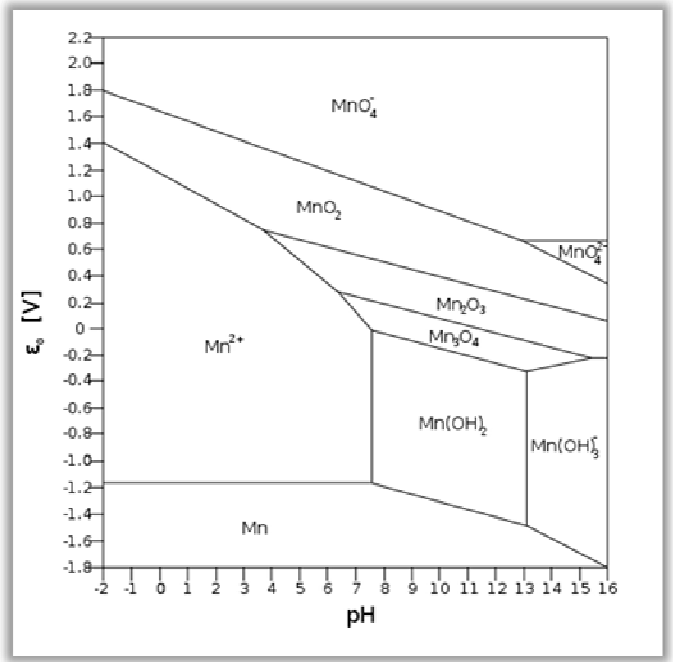
Na drugoj strani, elementi sa visokim naelektrisanjem (z = 5,6,7) polarizuju kiseonik veoma jako i obrazuju anjonske okso komplekse. Takvi oksidi su kovalentni ili kiseli u vodi.

$$SO_3 + H_2O \leftrightarrows SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (2.22)$$

Neki metali imaju nekoliko stupnjeva oksidacije, pa njihovi oksidi mogu ispoljavati oba tipa ponašanja u vodi. Zbog visokog naboja, Mn(VII) može postojati samo kao okso forma MnO_4^- na bilo kojoj pH, jer kiseonikovi atomi imaju malu gustinu naelektrisanja na sebi, usled jake polarizacije od strane katjona visokog naelektrisanja i malog radijusa. Na drugoj strani Mn(II) jon ispoljava slabo kiseli karakter u vodi, a na pH vrednostima manjim od 6 obrazuje $Mn(OH_2)_6^{2+}$. Dodavanje baze omogućava formiranje akva hidrokso kompleksa, ali Mn(II) katjon ne može dovoljno da polarizuje kiseonik da bi se formirao okso ligand. Okso ligandi koji se ne mogu protonovati nemaju bazni karakter zato što su vezani za katjon σ i π vezama.

2.10. Hemija Mn, H_2S i Pb u vodenom rastvoru

Mangan (Mn) je jedan od najzastupljenijih metala koji ulazi u sastav zemljine kore i često se nalazi zajedno sa gvožđem. Prisutan je u količini od oko 0,1 % i to u obliku silikata, karbonata, sulfata, oksida, borata, dok se u elementarnom stanju ne nalazi u životnoj sredini (*Newcombe i Dixon, 2006; Buamah i sar., 2008*). Na zastupljenost mangana u prirodi utiče i antropogeni faktor, najčešće zahvaljujući rudarskim aktivnostima, kao i razlaganjem proizvoda koji sadrže mangan: čelici, đubriva, fungicidi, stočna hrana, bezolovni benzin itd. (*Newcombe i Dixon, 2006*). Količina mangana koja dospeva u vode zavisi od geohemijskog sastava sredine kroz koju voda protiče ili se nalazi, a u manjoj meri od sastva faune i od mogućih antropogenih faktora.



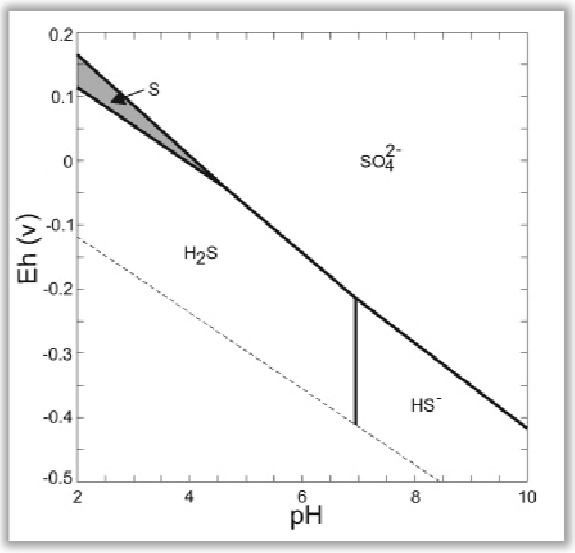
Sl. 2.33. Eh-pH dijagram stabilnih hemijskih vrsta mangana u vodi

Važna oksidaciona stanja u kojima se mangan javlja u prirodi su II, III i IV, što zajdeno sa pH vrednošću i prisutnim anjonima određuje njegovu mobilnost u životnoj sredini, odnosno rastvorljivost u vodi. Standardni Pourbaix-ov (Eh-pH) dijagram za mangan je dat na **Sl. 2.33** sa kojeg se mogu uočiti područja termodinamičke stabilnosti pojedinih hemijskih vrsta mangana u vodi

Mangan je esencijalni element za ljude i životinje, jer ulazi u sastav enzima, ima važnu ulogu u metabolizmu kalcijuma i fosfora, kao i održavanju reproduktivnih funkcija organizma (*Dalmacija, 2006*). Svetska zdravstvena organizacija (World Health Organization - WHO) je procenila srednju dnevnu potrebu za normalne fiziološke funkcije organizma od 3-5 mg (*WHO, 2004*), dok United States Food and Nutrition Board preporučuje dnevni unos od 1,8 mg za žene i 2,3 mg za muškarce. Maksimalno dozvoljena koncentracija mangana (MDK) u pijaćim vodama, prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije (Službenom listu SRJ", br. 42/98 i 44/99), kao i prema preporukama od strane vodećih svetskih agencija za zaštitu životne sredine, iznosi 0,05 mg/dm^3. Glavni put unošenja je najčešće inhalacija i hrana, a ređe voda za piće. Međutim, ukoliko se u vodi za piće mangan nalazi u visokoj koncentraciji, njeno svakodnevno konzumiranje može da dovede do ispoljavanja negativnih efekata na zdravlje ljudi, kao što je to slučaj i sa nedostatkom ovog esencijalnog elementa u organizmu. Iz tog razloga, po preporuci EU, granična vrednost za mangan iznosi 0,05 mg/dm^3 (*Dalmacija, 2006*). Iako spada u red elemenata koji su najmanje toksični, znatno veće koncentracije od propisanih, u toku dugotrajnog izlaganja, mogu da dovedu do oštećenja respiratornog i centralnog nervnog sistema (pojava simptoma sličnih Parkinsonovoj bolesti), da izazovu oštećenja DNA i aberaciju hromozoma u ćelijama sisara, kao i promene na koži. Velike količine mangana utiču i na plodnost sisara i toksične su za embrion i fetus. Takođe, javljaju se i estetski problemi, jer izaziva obojenje i promenu ukusa vode, mrljanje veša i to počevši od koncentracije 0,15 mg/dm^3. Za uklanjanje magana u pripremi pitkih voda koriste se konvencijalni i savremeni postupci i tehnologije (*Doula, 2006; Newcombe i Dixon, 2006*). Konvencijalni postupci uključuju koagulaciono-flokulacione procese, sedimentaciju ili flotaciju za uklanjanje flokula i filtraciju kroz peščane filtre. Od savremenih postupaka izdvajaju se jonska izmena, reversna osmoza, ultrafiltracija, elektrodijaliza, adsorpcija na specifičnim adsorbentima, oksidacija itd. Kada je reč o prečišćavanju vode postojećim postupcima, ukoliko mangan nije oksidovan, može lako proći kroz sisteme za prečišćavanje i da tako dođe u distributivni sistem gde može da se oksiduje do MnO_2 izazivajući gore navedene probleme. Oksidacija i precipitacija su najčešće korišćene metode za uklanjanje mangana(II). One se baziraju na oksidaciji Mn(II) do nerastvornog MnO_2, a potom se vrši bistrenje vode ili filtracija kroz peščane filtre. Oksidacija se vrši aeracijom ili dodavanjem jakih oksidanasa kao što su $KMnO_4$, ClO^-, ClO_2, O_3 itd. Takođe se

koristi i filtracija na filtrima ispunjenim zelenim peskom. Od savremenih postupaka koriste se i membranske filtracije, ali tek nakon prethodne oksidacie Mn(II).

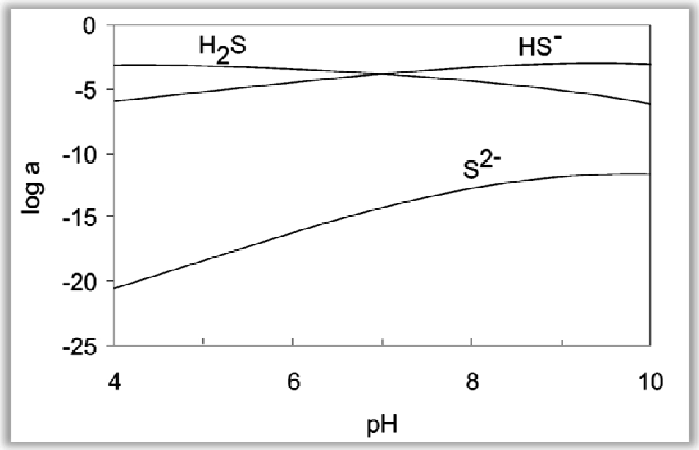
Vodonik-sulfid (H_2S) je bezbojan i zapaljiv gas sa karakterističnim mirisom na pokvarena jaja. Organoleptički se može detektovati u vazduhu pri koncentraciji od oko 8 µg/m^3, a u vodi pri koncentracijama između 0.05 to 0.1 mg/dm^3 (*WHO, 1996*). Rastvorljivost u vodi na 20 °C je 1 g u 242 cm^3. Najčešći uzrok pojave vodonik-sulfida u prirodnim vodenim sistemima je anaerobno razlaganje organske materije u prisustvu sulfata i određenih vrsta anaerobnih bakterija. Takođe, vodonik-sulfid se može javiti i usled hidrolize sulfidnih minerala sa kojima voda dolazi u kontakt, a čest uzročnik njegovog pojavljivanja u vodene sisteme je antropogeni faktor (*Poultona i sar., 2002*). Anaerobne otpadne vode često pričinjavaju probleme u vezi sa neprijatnim mirisom na vodonik-sulfid, korozijom i nepovoljnim uticajem na zdravlje ljudi (*Tanaka i Takenaka, 1995; Yongsiri i sar. 2004*). Iritacija očiju i respiratornog trakta nastupa pri koncentracijama u vazduhu od 15-30 mg/m^3, dok koncentracije od 695 do 1390 mg/m^3 mogu uzrokovati respiratornu paralizu i nesvesticu sa tragičnim ishodom (*WHO, 1996; Toxicological Review of Hydrogen Sulfide*). Prema svetskoj zdravstvenoj organizaciji, oralna doza natrijum sulfida koja je fatalna za odrasli ljudski organizam iznosi 10-15 g (*WHO, 1996*). Zbog izrazite toksičnosti, vodonik-sulfid nije poželjan u pijaćoj vodi i ukoliko je prisutan neophodno ga je ukloniti. Postoje brojni postupci za njegovo uklanjanje iz vode i svi se zasnivaju na oksidaciji pomoću sledećih oksidanasa: kiseonik, ozon, kalijum permanganat, vodonik peroksid, hipohlorit, hlor itd. (*Millero i sar., 1989; Tomar i Abdullah, 1994; Sharma i sar., 1997; Poultona i sar., 2002*).



Sl. 2.34. Eh-pH dijagram stabilnih sumpornih hemijskih vrsta u vodenom rastvoru (25 °C, 1 bar ukupni pritisak, $\Sigma\{S\}= 10^{-3}$).

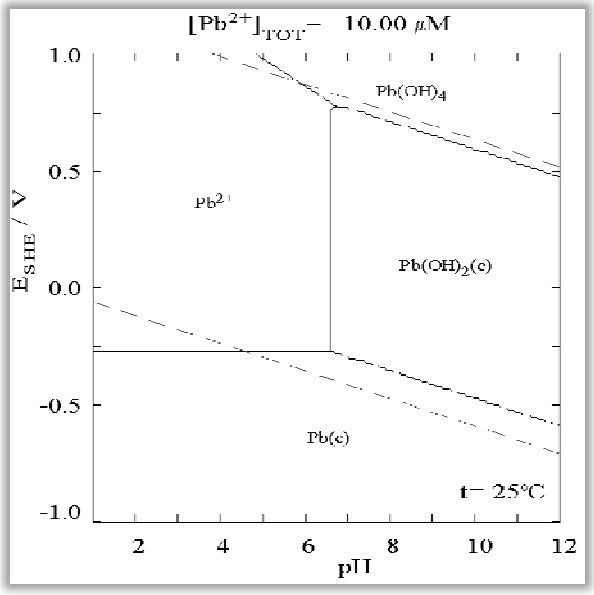
Svi pomenuti postupci imaju nedostatke, kao što su poteškoće uklanjanja viška dodatog oksidansa, kontinualno dodavanje oksidanasa u protočnim sistemima dovodi do velikog utroška istog itd. Na **Sl. 2.34** prikazan je Pourbaix-ov dijagram za stabilne hemijske vrsta sumpora u vodi.

Vodonik sulfid se rastvara u vodi, pri čemu se javljaju tri frakcije H_2S, HS^- i S^{2-}. Na **Sl. 2.35** dat je logaritam aktiviteta svake od frakcija kao funkcija pH vrednosti rastvora.



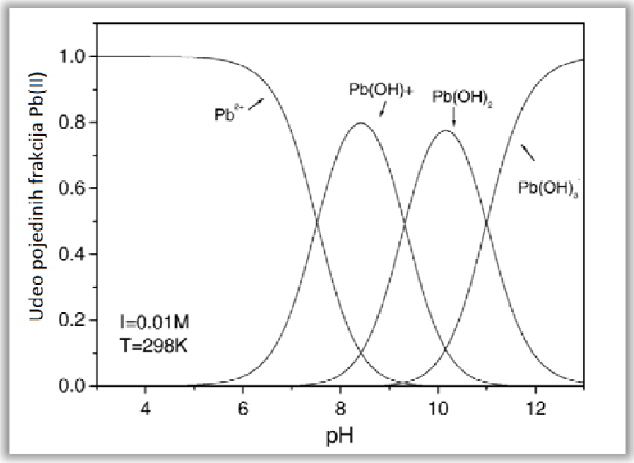
Sl. 2.35. Logaritam aktiviteta pojedinih frakcija vodonik sulfida u vodenom rastvoru u funkciji od pH

Olovo (Pb) je mek, kovan metal plavičasto sive boje koji stajanjem na vazduhu brzo oksiduje i potamni, pri čemu se na površini obrazuje tanak sloj oksida koji ga štiti od dalje oksidacije. Rastvora se u azotnoj i sirćetnoj kiselini dajući soli olovo(II) - acetat i olovo(II) - nitrat.



Sl. 2.36. Eh-pH dijagram stabilnih hemijskih vrsta olova u vodi

U zavisnosti od pH i redoks potencijala koji vladaju u vodenom rastvoru, olovo se može javiti u vidu jona, teško rastvornih hidrolizovanih formi ili kao elementarno (metalno) olovo, što se može videti sa Pourbaix-ovog dijagrama na **Sl. 2.36**. U kiselim sredinama gde vladaju oksidacioni uslovi postoji kao jon Pb^{2+}. Sa sniženjem redoks potencijala Pb^{2+} lako prelazi u elementarni oblik (metalno olovo), s obzirom da sandardni elektrodni potencijal redoks para Pb/Pb^{2+} iznosi -0.125 V.



Sl. 2.37. Udeo pojedinih frakcija Pb(II) u funkciji od pH

Sa porastom pH vrednosti Pb^{2+} hidrolizuje u vodi dajući sledeće hemijske vrste: $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$ i $Pb(OH)_4^-$, čiji je udeo, u zavisnosti od pH vrednosti, dat na **Sl. 2.37**.

Olovo je jedan od glavnih zagađivača u vodi i životnoj sredini. U vodene tokove dolazi preko otpadnih voda iz topionica olova, industrije baterija, municije itd. Olovo nije esencijalan element za biljke i životinje, a za ljude je kumulativan otrov koji može da uzrokuje oštećenje mozga, crvenih krvnih zrnaca, bubrega itd. Najvećem riziku su izloženi fetusi, bebe i deca jer olovo ometa njihov ormalan mentalni i fizički razvoj. Izmerene koncentracije olova u prirodnim vodama se kreću u opsegu 0,4-0,8 mg/dm^3 i mogu poticati od rastvaranja krečnjaka i depozita galenita. U površinskim i podzemnim vodama ga ima u tragovima (oko 0,04 mg/dm^3). Industrijski izvori, a naročito rudarski kopovi mogu da dovedu do lokalnih zagađenja. USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) navodi da ljudi koji žive u ruralnoj sredini u organizam dnevno unose 40-60 μg olova putem vazduha, hrane, vode i prašine. Procenjeno je da se vodom unese 10 do 20 % ukupnog olova koji dospe u organizam. Prema preporuci EU (Directive 98/83/EC) i po Pravilniku o higijenskoj ispravnosti voda za piće Republike Srbije (Sl. List SRJ 42/98), granična vrednost za olovo u pijaćoj vodi je trenutno 10 $\mu g/dm^3$ (*WHO, 2003, 2005*).

Postoji veliki broj postupaka zauklanjanje olova iz vode, a najčešće se primenjuju adsorpcija, jonska izmena, ekstrakcija rastvaračima, ultrafiltracija, reversna osmoza, elektrodijaliza, hemijska precipitacija itd. (*Sari i sar., 2007*).

3.Eksperimentalni deo

3.1. Predmet, polazne hipoteze, program i metodologija doktorske disertacije

3.1.1. Predmet doktorske disertacije

Razvojem naučne oblasti mikrolegiranja metalnog aluminijuma, u jednom višedecenijskom periodu, došlo se do otkrića novih materijala i elektrohemijskih osobina mikrolegiranog aluminijuma (*Despić i sar., 1974, 1976; Purenović i sar. 1976; Purenović 1978*). Daljim razvojem ove naučne oblasti, pored amorfnog mikrolegiranog aluminijuma visoke elektrohemijske aktivnosti, nađen je i postupak mikrolegiranja kvarcnog peska i keramičkih materijala, gde se od pasivnih dielektrika dobijaju aktivni dielektrici, na kojima se mogu odvijati redoks i adsorpciono-sorpcioni procesi (*Cvetković i sar., 2008; Purenović, 2009*). *Predmet* ove doktorske disertacije predstvljaju, upravo, jedinstveni i originalni kompozitni materijali, koji su dobijeni polazeći od bentonitne alumosilikatne matrice. Mikrolegiranjem i naslojavanjem, kao i drugim postupcima sinteze čvrstih materija, na potpuno definisan način izvršena je sinteza ovih složenih kompozita, s ciljem da se istaknu njihova adsorpciona i elektrohemijska svojstva, a koji bi bili korisno upotrebljeni za uklanjanje štetnih sastojaka iz zagađenih pitkih i drugih voda. Dakle, dobijeni su kompoziti sa veoma složenom višefaznom strukturom u sistemu čvrsto-čvrsto i čvrsto-tečno. Ovi novi kompozitni materijali imaju poroznu i amorfizovanu strukturu, nanostrukturne tanke filmove metala, oksidne filmove i klastere u vidu određenih asocijata, koji su vezani za aktivne centre ovih kompozitnih materijala. Tri nova kompozitna porozna materijala (*KPM*), označena kao *KPM1*, *KPM2* i *KPM3*, korišćena su za uklanjanje Mn^{2+} i koloidnog MnO_2; S^{2-} i koloidnog S; Pb(II) jona i koloidnih formi Pb(II), kao štetnih sastojaka iz sintetičkih voda. Primarnim postupkom sinteze i sinterovanja, dobijen je višefazni sistem čvrsto-čvrsto, sa definisanom primarnom strukturom i morfologijom. Međutim, posle interakcije kompozita sa sintetičkom vodom, u sitemu čvrsto-tečno, zbog taloženja, precipitacije i drugih procesa, dobija se primarno-sekundarna struktura i morfologija i tako znatno menjaju sve strukturno osetljive osobine. U ovoj disertaciji, od interesa je da se od kompozitia, definisane primarne strukture, nakon interakcije sa vodom dobije još složenija i aktivnija površina i struktura, koja će omogućiti dalji tok adsorpciono-sorpcionih i redoks procesa. Svetski problem u tehnologijama prešišćavanja zagađenih voda sa arsenom, sumporom, manganom, kalajem, hromom i drugim štetnim elementima je prisustvo ovih sastojaka u jonskom, koloidnom i suspendovanom stanju u vidu mikrodisperznih čestica. Dakle, nije problem samo u redukciji nekog štetnog katjona ili anjona, gde se taj proces može završiti deponovanjem – taloženjem istih u makro-, mezo- i mikroporama i na drugim aktivnim centrima, već je problem naći i

odgovarajuće postupke za uklanjanje koloidnog i čestičnog stanja, što nije niti lako, a često ni moguće izvesti sa postojećim savremenim materijalima.

Višefazni sistem čvrsto-čvrsto, koji se ostvaruje mikrolegiranjem i modifikacijom kompozita sa alumosilikatnom matricom je vrlo složen kada poseduje primarnu i primarno-sekundarnu mikrostrukturu i morfologiju, zbog prisustva nanostrukturnih filmova, mezo- i mikropora i naglašenih unutrašnjih naprezanja izazvanih prisustvom defekata, linijskih i zavojnih dislokacija. Na ovaj način je omogućena spontana i gotovo neprekidna promena strukture i morfologije, koja je najizrazitija pri zagrevanju na povišenim temperaturma u procesu sinterovanja. Na drugoj strani, usled generisanja vodonika i adsorpcije atomskog vodonika, kao i njegovo vezivanje u hidride, zbog nestabilnosti ovakvog stanja dolazi do malih nevidljivih eksplozija vodonika u čvrstim telima, čime se još više amorfizuje struktura kristalne matrice i dolazi do dodatne fragmentacije mikrozrna u submikrozrna i mozaičke blokove. Ovako složena površina je multipolarna i heteropotencijalna, tako da postoje sopstvena lokalna elektrostatička polja, koja bitno utiču na migraciju jona i injektiranje elektrona raspoloživog za redukcione procese. Uparvo zbog ovakvih promena mikrostrukture i procesa ne može se zanemariti elektroforetski efekat, koji će biti od presudnog značaja za pokretanje koloidnih i disperznih naelektrisnih čestica. Zato, ovi novi kompozitni materijali mogu da uklanjaju koloidna i mikrodisperziona suspendovana stanja. Za ove procese postoji izvanredan prostor u porama koje su ispunjene sa vodom, usled delovanja površinskog napona i kapilarnog pritiska.

3.1.2. Polazne hipoteze dokstorske disertacije

Imajući u vidu da se postupkom mikrolegiranja može izvršiti implementacija aktivnih komponenata u strukturu čvrste alumosilikatne matrice, kao i deponovanje veoma tankih metalnih, oksidnih i silikatnih filmova na modifikovanoj površini matrice, **prva polazna hipoteza** se odnosi na činjenicu da se izborom mikrolegirajućih elemenata, uz poznavanje reakcija u čvrstim telima i na njihovoj površini, može izvršiti mikrolegiranje i modifikacija alumosilikatne matrice tako da se selektivno može uklanjati određeni štetni sastojak iz zagađenih voda. Na drugoj strani, problem mnogih savremenih tehnologija, kao što je navedeno u predmetu doktorske disertacije, nisu samo oni sastojci koji se nalaze u jonskom stanju, već i forme štetnih elemenata u vidu koloida i mikrodisperznih čestica. Zato je **druga polazna hipoteza** ove disertacije zasnovana na tome da će se zbog prisustva odgovarajućih centara zahvata na razvijenoj površini i u porama kompozita, zbog razlike potencijala između pojedinih mikrofaza i filmova, omogućiti elektroforetsko taloženje koloidnih i mikrodisperznih naelektrisanih čestica. Tako zahvaćene čestice, nakon preraspodele njihovog naelektrisanja, ostaju „zarobljene“ strukturom čvrstog kompozita.

Poznavanjem hemije čvrstog tela i reakcija u čvrstom telu i na njegovoj površini, u toku sinteze nije moguće izbeći odvijanje brojnih reakcija molekulskog naslojavanja i destruktivnog epitaksijalnog pretvaranja, kojima nastaju tanki metalni i oksidni filmovi, menja stehiometrijski sastav alumosilikatne matrice i odvijaju određene reakcije razlaganja soli na povišenim temperaturama (*Aleskovskij, 2000*). Ovi procesi, dakle, razlog su pojave aktivnih nanostrukturnih klastera i drugih aktivnih centara, koji egzistiraju na površini kompozita u toku sinteze i sinterovanja. Razlaganjem odgovarajuće dodate soli, na povišenim temperaturama se stvaraju klasteri metala i privremena adsorpcija oslobođenih gasova na aktivnim centrima. Daljim pregrupisavanjem i fluktuacijom aktivnih cenatara i adsorbata inhibira se proces, a ostaju veoma aktivni centri za buduće procese u sistemu čvrsto – tečno. Zato se svi ovi procesi sinteze i sinterovanja moraju odvijati i odvijali su se u potpuno zaštitnoj (inertnoj) atmosferi azota.

Treća polazna hipoteza se odnosi na kompozit *KPM3*, gde nije izvršena promena osobina mikrolegiranjem, već je određenim tehnikama naslojavanja, sastavljanja i destruktivnog epitaksijalnog pretvaranja, izvršeno nanošenje tankih slojeva oksihidroksida pojedinih metala. Dakle, sinteza je izvršena po novom i originalnom postupku uz termički tretman i dehidrataciju na niskim temperaturama (225°C). Pretpostavka je da će ovakva struktura omogućiti brojne reakcije rehidratacije i hidratacije prilikom uklanjanja štetnih sastojaka iz sintetičke vode, kao i proces densifikacije ili kondenzacije nataloženih slojeva oksihidroksida (*Ranđelović, 2012*).

3.1.3. Ciljevi disertacije

Poznato je da višefazni čvrsti materijali imaju vrlo nehomogenu strukturu, a samim tim i čitav spektar strukturno-osetljivih osobina, s obzirom na veoma razvijenu granicu dodira između pojedinih faza i mogućnost odvijanja brojnih interakcija upravo na tim granicama. *Cilj* ove doktorske disertacije je da se uprkos prirodnim i stvorenim neselektivnim osobinama mikrolegiranih i modifikovanih kompozita, izvrši preferentno uklanjanje određenih štetnih sastojaka. Ovakvo uklanjanje pojedinih štetnih sastojaka je poželjno, ali ukoliko je voda zagađena i brojnim drugim štetnim sastojcima, sigurno je da će doći i do delimičnog njihovog uklanjanja. Zadatak i cilj ove disertacije je da se iz sintetičke vode uklone zadati – definisani štetni sastojci, koji se nalaze u jonskom, koloidnom i suspendovanom stanju. Dakle, cilj je da se dobiju takvi materijali, koji će pored redukcije katjona i anjona izvršiti uklanjanje koloidne i čestične forme pojedinih štetnih sastojaka. Pored ovog konkretnog cilja, gde bi kompozitni materijali imali upotrebnu vrednost, postoje i naučni ciljevi da se rasvetle brojni fenomeni i procesi u ovako složenom višefaznom sistemu čvrsto-čvrsto i sistemu čvrsto-voda, uz isticanje delovanja primarne i primarno-sekundarne mikrostrukture i mikromorfologije.

Pošto se radi o izrazito poroznim novim materijalima, relativno razvijene površine, cilj je da se obezbede takvi parametri procesa sinteze i sinterovanja, kako bi se dobile pore veoma razvijene površine i da iste budu kvašljive sa vodom, odnosno prilagođene za implementaciju u heterogenom sistemu čvrsto-voda. Na osnovu ostvarenih ovih ciljeva, u sistemu čvrsto-tečno, otkrivaju se mogućnosti i za korišćenje sličnih mikrolegiranih i modifikovanih sistema kojim bi se prečišćavali gasovi u sistemu čvrsto-gas. Jedan od glavnih ciljeva ove disertacije, između ostalih, je eksperimentalna potvrda svih polaznih hipoteza (*Ranđelović i sar., 2010; 2011 i 2012*).

3.1.4. Program i metodologija disertacije

Sa namerom da se realizuje predmetni problem, nađe potvrda za predložene polazne hipoteze i ostvare planirani ciljevi disertacije, predložen je sledeći program i metodologija disertacije:

1. Karakterizacija bentonita i utvrđivanje promena strukturnih faktora pri zagrevanju bentonitnog prekursora na temperaturi od 900°C;
2. Interakcija bentonitne matrice neposredno sa određenim aditivima, komponentama i mikrolegirajućim dodacima, na temperaturi od 900°C, odnosno 225°C;
3. Praćenje efekata modifikacije brojnim metodama ispitivanja strukture i površine;
4. Praćenje elektrohemijskih, adsorpcionih i drugih svojstava kompozita, koji su namenjeni za uklanjanje određenih jonskih i koloidnih štetnih sastojaka iz *sintetičkih voda*: mangana, sumpora i olova. Pod sintetičkom vodom se podrazumeva voda koja sadrži definisanu koncentraciju određenih hemijskih vrsta u jonskom ili koloidnim stanju.

3.2. Materijali i metode

Bentonit je nabavljen od kompanije Shenemil (Srbija), a sve ostale hemikalije koje su upotrebljavane u eksperimentima su analitičke čistoće i nabavljane su od vodećih svetskih proizvođača.

Analitičke metode i karakterizacione tehnike korišćene u ovoj disertaciji su:

- Spektrofotometrijska metoda određivanja koncentracije metala u vodi na ICP-OES spektrometru korišćenjem ICP-OES SPECTROMETAR iCAP 6000, Thermo Electron Corporation, Great Britain;

- Rendgenostrukturna analiza materijala na diraktometru Siemens D500, koristeći CuKα zračenje talasne dužine 0,154 nm;
- Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona spektroskopija (EDS) su urađene SEM mikroskopom JOEL JSM -5300 sa dodatkom EDS LINK QX 2000 ANALYTICAL.
- FTIR spektroskopija BOMEM MB-100 FTIR spektrometrom (Hartmann & Braun, Canada);
- UV/VIS spektrofotometrija na spektrofotometru Lambda 15 UV/VIS;
- Određivanje specifične površine adsorpcijom N_2 na 77 K na instrumentu Sorptomatic 1990 (Thermo Fisher Scientific, SAD);
- Određivanje zeta-potencijala i veličine koloidnih čestica na instrumentu Zeta–sizer Nano ZS sa 633 nm He-Ne laserom i 173° detekcionom optikom (Malvern, UK);
- Koncentracija S^{2-} je određivana korišćenjem WTW Jonometra sa jonselektivnom elektrodom Ag/S 500 u kombinaciji sa referentnom elektrodom R503.

3.3. Karakterizacija alumosilikatne matrice - bentonita

3.3.1. Hemijski sastav bentonita

Za određivanje hemijskog sastava bentonita pripremljen je rastvor od 1 g osušenog uzorka, u smeši kiselina HF i HCl. Zbog uklanjanja HF, ovako pripremljeni rastvor je uparavan nekoliko puta sa HCl i posle toga je suvi ostatak rastvoren u normalnom sudu od 100 cm^3 dejonizovanom vodom. Koncentracija Fe, Al, Mg, Mn, Ca, K i Na je određena spektrofotometrijskom metodom na ICP-OES spektrometru, dok je sadržaj silicijuma određen gravimetrijskom metodom (*Vogel, 1989*). Rezultati su prikazani u poglavlju 4.1 (Tabela 4.1).

3.3.2. Kapacitet katjonske izmene

Kapacitet katjonske izmene je određen metodom titracije vodene suspenzije bentonita rastvorom metilen-plavog (MP) (*Kostić-Gvozdenović i sar., 2000*). Izračunavanje je izvršeno prema sledećoj jednačini:

$$CEC = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 10^5 \qquad (3.1)$$

CEC (cmol/kg) – kapacitet katjonske izmene, C – koncentracija MP (mol/dm^3), V – zapremina dodatog rastvora MP (dm^3), m – masa bentonita (g).

Određivanje izmenjivih katjona je izvršeno po sledećem postupku. Odmereno je 0,3 g bentonita i suspendovano u 50 cm^3 1 M rastvora NH_4Cl. Nakon mešanja i stajanja preko noći izvršeno je centrifugiranje. Odmereno je 10 cm^3 supernatanta i razblaženo u normalnom sudu od 100 cm^3 dejonizovanom vodom. Analiza izmenjivih katjona je obavljena na ICP-OES spektrometru. Dobijeni rezultati su predstavljeni u Tabeli 4.2, u okviru poglavlja 4.1.

3.3.3. Rentgenostrukturna analiza (XRD)

Fazni sastav praha bentonita, kao i bentonita kalcinisanog na 900°C u trajanju od 30 min, je određen primenom rentgenske difrakcije u opsegu uglova difrakcije 2θ od 4 - 65°. Analizom pikova na difraktogramu, identifikovani su glineni i neglineni minerali od kojih je bentonit sačinjen. Takođe, utvrđene su i strukturne promene koje se dešavaju u toku kalcinacije. Difraktogrami su prikazani na **Sl. 4.1a i b**.

3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetska disperziona spektroskopija (EDS)

U cilju ispitivanja morfoloških karakteristika i mikrostrukture čestica bentonita, snimljena je njihova površina elektronskim mikroskopom, dok je kvalitativni sastav dobijen EDS metodom, identifikovanjem odgovarajućih pikova za Al, Si, Ca, Fe i Mn. Odgovarajućia mikrofotografija i EDS spektar su prikazani na **Sl. 4.13**.

3.3.5. ATR-FTIR analiza

ATR-FTIR spektroskopija je obavljena da bi se identifikovale funkcionalne grupe koje su prisutne na površini. IR spektar je snimljen u opsegu talasnh brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} i prikazan je na Sl. 4.31 u poglavlju 4.4.

3.3.6. Specifična površina bentonita

Specifična površina je uporedno određivana sledećim metodama: adsorpcijom MP iz vodenog rastvora (*Santamarina i sar., 2002; Yukselen i Kaya, 2008*), metodom adsorpcije N_2 na 77K (*Rouquerol i sar., 1999; Kaufhold i sar., 2010*) i adsorpcijom stearinske kiseline u benzenu (*Rahman i sar., 1982; Kostić-Gvozdenović i sar., 2000*). Uzeto je da je površina poprečnog preseka jednog molekula MP 1,30 nm^2, za N_2 0,162 nm^2 i za molekul stearinske kiseline 0,65 nm^2. Na osnovu adsorpciono desorpcione izoterme N_2 na 77K određena su sledeće veličine: zapremina adsorpcionog monosloja, količina monosloja, ukupna površina bentonita, srednji dijametar pora, maksimalni dijametar pora, ukupna zapremina pora, ukupna površina pora i zapremina mikropora. Korišćeni su sledeći modeli: BET metoda,

Barrett, Joyner i Halenda (BJH) metoda, Dollimore i Heal metoda, metoda Dubinin – Raduskevic-a, metoda Lippens - de Boer-a i Singov-a metoda. Detaljni rad i rezultati su dati u poglavlju 4.1.

3.3.7. Određivanje sadržaja vlage i gubitka mase žarenjem

Odmereno je 1 g uzorka (m_1) i osušen u sušnici na temperaturi od 105 -110 °C, oko 2h. Posle hlađenja u eksikatoru, merenjem se određuje masa m_2. Sadržaj vlage je određen prema jednačini (3.2) i iznosi 9,08%.

$$\% \text{ vlage} = (m_1 - m_2)/ m_1 \qquad (3.2)$$

Gubitak mase žarenjem je određen postepenim zagrevanjem (20°C/min) 1 g uzorka (m_1) u električnoj peći do 1000°C i držanjem na ovoj temperaturi u vremenu od 1h. Nakon hlađenja u eksikatoru određena je masa m_2.

$$\%\text{ukup. gub. žarenjem} = (m_1 - m_2)/ m_1 \qquad (3.3)$$

Gubitak mase žarenjem iznosi 16,10%.

3.3.8. Potenciometrijska titracija suspenzije bentonita

3.3.8.1. Određivanje PZSE

Odmereno je 0,3 g uzorka gline i suspendovano u 40 cm^3 rastvora NaCl koncentracije 0,001 M. Nakon 30 min mešanja na magnetnoj mešalici i barbotiranja N_2, izmerena je pH vrednost. Titrovano je 0,05 M HCl dodavanjem inkremenata od po 0,5 cm^3. Vrednost pH je očitavana nakon 5-15 min od dodavanja inkrementa, a titracija je vršena do pH ~ 2. Isti postupak je ponovljen sa glinom suspendovanom u 0,2 M NaCl. Kao slepa proba titrovan je rastvor NaCl u istom pH području. Temperatura u toku titracije je održavana na 20 ± 0,5 °C. Titracione krive su predstavljene na istom grafiku, a vrednost koja se dobija u preseku titracionih krivih pri dve različite vrednosti jonske sile rastvora predstavlja PZSE vrednost (Point of Zero Salt Effect). Vrednost PZSE je dobijena očitavanjem projekcije presečne tačke na y-osu grafika (*Pansu i Gautheyrou, 2006*). Rezultati potenciometrijske titracije su prikazani na **Sl. 4.11**.

3.3.8.2. Granova metoda

Napravljena je suspenzija bentonita koncentracije 6 g/dm^3 u 0,2 M rastvoru NaCl, odmereno je 50 cm^3, podešena je pH vrednost na oko 3 pomoću 0,1 M HCl i zatim je titrovano sa 0,0266 M rastvorom NaOH. U toku titracije vršeno je neprestano barbotiranje

azota, kako bi se izbegao uticaj CO_2, a suspenzija je sve vreme mešana na magnetnoj mešalici. Temperatura je održavana konstantnom na 20 ± 0,5°C.

Kao slepa proba korišćen je supernatant uzorka koji je dobijen centrifugiranjem na 3000 rpm u toku 30 min. Odmereno je 50 cm^3 supernatanta i titrovano na isti način kao i suspenzija.

Titracione krive su predstavljene Granovom metodom i određene su vrednosti ekvivalentnih zapremina V_{e1} i V_{e2} ekstrapolacijom linearnog dela krivih, na alkalnoj i kiseloj strani dijagrama (*Du i sar., 1997*). Hidroksilni joni, koji se dodaju u toku titracije suspenzije, pre dostizanja V_{e1} reaguju sa H^+ jonima u rastvoru, vršeći neutralizaciju viška dodate kiseline. Između V_{e1} i V_{e2} hidroksilni joni se vezuju za OH^- akceptore na površini bentonitnih čestica, a nakon V_{e2} doprinose povećanju pH vrednosti suspenzije. Ukupna koncentracija površinskih kiselinsko-baznih centara (H_s) je izračunata korišćenjem sledeće jednačine:

$$H_s = [(V_{e2} - V_{e1})_{uzorak} C_b – (V_{e2} - V_{e1})_{blank} C_b]/V_0 \qquad (3.4)$$

gde je V_0 – početna koncentracija suspenzije, C_b – koncentracija NaOH.

Granov dijagram je prikazan na **Sl. 4.12**.

3.3.9. Indeks bubrenja gline

Indeks bubrenja gline je određen modifikovanom ASTM D-5890 metodom, po sledećem postupku. U menzuri od 50 cm^3 u kojoj se nalazi 40 cm^3 destilovane vode, pažljivo je dodavano 2 g osušene gline u inkrementima od po 0,1 g u toku 20 s. Prah gline je lagano posipan po površini vode, a vreme između dodavanja inkremenata je bilo 5 min. Kada je dodata sva količina gline, menzura je dopunjena do 50 cm^3, spirajući čestice zaostale gline sa zidova menzure. Sistem je ostavljen da stoji 24 h, uz proveravanje da u glini na dnu menzure nije zaostao neki mehur vazduha. Vrednost fronta nabubrele gline, predstavlja indeks bubrenja (*Yukselen i Kaya, 2008*). Indeks bubrenja ispitanog uzorka bentonita iznosi 10 cm^3/2g.

3.4. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija elektrohemijski aktivnog kompozita na bazi alumosilikatne matrice za uklanjanje Mn^{2+} i koloidne forme mangana - MnO_2 – kompozit *KPM1*

3.4.1. Sinteza i sinterovanje materijala KPM1

Pre nego što je upotrebljen za sintezu kompozita, bentonit je preveden u Na^+-oblik, jonskom izmenom u 1 M rastvoru NaCl, kako bi se uklonili viševalentni izmenjivi katjoni

prirodno prisutni u bentonitu. Posle filtriranja i ispiranja dejonizovanom vodom do negativne reakcije na Cl^- (dokazna reakcija sa $AgNO_3$), glina je osušena na 105°C.

U 50 cm^3 rastvora $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, koncentracije 0.1 $moldm^{-3}$, uz intenzivno mešanje dodato je u kapima 0.5 mmol Sn iz koloidnog rastvora $SnCl_2$ x $2H_2O$. Ovako pripremljeni rastvor i 50 cm^3 rastvora uree koncentracije 30 g/dm^{-3} je dodato suspenziji 20 g Na-bentonita u 300 cm^3 dejonizovane vode. Suspenzija je intenzivno i kontinualno mešana i zagrevana na temperaturi od 90°C u toku 5 h u inertnoj atmosferi azota. Posle hlađenja pH vrednost je precizno podešena na 6,5 amonijakom. Suspenzija je ostavljena 24 h, a onda filtrirana na vakumu i ostatak je ispran dejonizovanom vodom. Dobijena plastična masa je pomešana sa 0,2 g metalnog praha aluminijuma i dobro homogenizovana. Napravljene su kuglice 1 cm u prečniku i osušene u sušnici na temperaturi od 40°C, a onda je temperatura postepeno povećavana na 120°C i sušenje je nastavljeno još 2 h. Sinterovanje je obavljeno u peći sa inertnom atmosferom azota, čiji je protok bio 100 cm^3/min. Temperaturni režim zagrevanja je bio sledeći. Brzina zagrevanja od 120 do 700°C je bila 10°C/min, a onda, od 700 do 900°C sinterovanje je nastavljeno brzinom od 5°C/min. Zagrevanje na 900°C je nastavljeno još 30 min. Nakon toga je materijal naglo ohlađen u zaštitnoj atmosferi azota i usitnjen u ahatnom avanu. Nakon sejanja kroz odgovarajuća sita sakupljene su dve frakcije čestica. Jedna frakcija je bila u opsegu 0,5-0,7 mm, a druga < 0,125 mm. Svaka je čuvana u plastičnoj posudi sa hermetičkim zatvaračem.

3.4.2. XRD, SEM i FTIR karakterizacija kompozitnog materijala

XRD merenja su izvedena na praškastom uzorku sa Cu Kα zračenjem (λ = 0,154 nm) i brzinom skeniranja 0.02° and 1 s/step. Skenirajuća elektronska mikroskopija i ATR-FTIR spektroskopija su izvedene nakon uobičajene pripreme praškastog uzorka. Transmisioni IR spektri su snimljeni sa KBr pastilama koje sadrže 1 mg uzorka na 150 mg KBr.

3.4.3. Uticaj aktivne keramike na redoks svojstva deoksigenisane vode

Eksperiment je izveden dovođenjem u kontakt 0,6 g kompozita sa veličinom čestica 0,5-0,7 mm sa 100 cm^3 vode, kroz koju je barbotiran azot do uspostavljanja stabilnog redoks potencijala. Nakon dodavanja kompozita u vodu, nastavljeno je barbotiranje azota narednih 20 min, a redoks potencijal kao i pH vrednost su istovremeno mereni na svakih 2,5 min. Na kraju, suspenzija je centrifugirana i izmerena je vrednost ukupne rastvorljive čvrste materije (TDS). Sve vrednosti pH i *E* (redoks potencijal vode) su mereni pH-metrom HACH, sensION 3, USA sa HACH staklenom elektrodom, platinskom redoks elektrodom i referentnom METROHM Ag/AgCl elektrodom.

3.4.4. Uklanjanje jonske i koloidne forme Mn

Svi eksperimenti su izvedeni pod ambijentalnim uslovima (20°C) dovođenjem u kontakt 0.1 g kompozitnog materijala (frakcija < 0,125 mm) sa 50 cm^3 sintetičke vode koja sadrži određenu koncentraciju koloidne ili jonske forme mangana. U tom cilju, napravljene su dve vrste sintetičkih voda.

Sintetička voda sa jonskom formom Mn^{2+} je dobijena rastvaranjem $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ u dejonizovanoj vodi, dok je sintetička voda sa koloidnim manganom je pripremljena redukcijom rastvora $KMnO_4$ sa $Na_2S_2O_3$ po sledećem postupku. Odmereno je 20 cm^3 standardnog rastvora $Na_2S_2O_3$, koncentracije 0,0188 mol/dm^3, i preneto u normalni sud od 2 dm^3 koji je do polovine napunjen dejonizovanom vodom. Rastvoru je zatim dodato 5 cm^3 0,2 mol/dm^3 rastvora $KMnO_4$ i reakciona smeša je razblažena do crte normalnog suda dejonizovanom vodom (*Perez-Benito, 2002*). Na ovaj način dobija se tamno-braon koloid MnO_2 koji ostaje stabilan mesecima. Reakcija se odvija po sledećoj jednačini:

$$8MnO4^- + 3S_2O_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrows 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + H_2O \qquad (3.5)$$

Koloidni MnO_2 je karakterizovan snimanjem UV-VIS spektra na spektrofotometru. pH vrednosti rastvora su podešavane dodavanjem zanemarljivo malih zapremina rastvora HCl i NaOH. Vreme kontaktiranja čvrste i tečne faze je iznosilo 20 min u svim eksperimentima, a razdvajanje faza je izvršeno filtracijom. Koncentracija mangana je određena ICP-OES metodom, pri čemu je koncentracija Mn u koloidu određivana nakon dodatka nekoliko kapi 30% H_2O_2.

3.5. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija kompozita za uklanjanje S^{2-} i koloidnog S iz vode na bazi bentonita, obogaćenog u sadržaju gvožđa i mikrolegiranog bakrom – kompozit *KPM2*

3.5.1. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija materijala

Odmereno je 5 g grafita i dodato je 8 cm^3 rastvora koji sadrži 1 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ i 0,15 g $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$. Dobijena disperzija je uparena do suva, a nakon toga je smeša izložena naglom zagrevanju na 900°C u trajanju od 60 s. Nakon hlađenja, hemijski i termički modifikovan grafit je prosejan kroz sito 50 meša, uzeto je 2 g i dobro izmešano sa 8 g praha bentonita, nakon čega je dodato 8 cm^3 pripremljenog rastvora gvožđe(III) amonijum citrata, koncentracije 200 g/dm^3. Dobijena plastična masa je oblikovana u vidu kuglica oko 1 cm u prečniku i osušena na 170°C, a onda sinterovana u inertnoj atmosferi N_2 (protok 100

cm^3/min) na 900°C u trajanju od 25 min. Za uklanjanje sulfida korišćena je frakcija materijala koja je prošla kroz sito 80 meša (frakcija < 0,178 mm). Karakterizacija materijala je izvršena SEM, EDS, FTIR i XRD tehnikom.

3.5.2. Interakcija kompozita sa vodenim rastvorom S^{2-}

Za interakciju kompozitna sa sintetičkom vodom, pripremljen je vodeni rastvor koji sadrži 5 mg/dm^3 S^{2-} jona, rastvaranjem potrebne mase Na_2S u destilovanoj vodi. Tretman sintetičke vode materijalom je urađen po sledećem postupku. Od usitnjenog i homogenizovanog praha, uzeto je 1,5 g uzorka i stavljeno u staklenu bocu sa zatvarčem, koji dobro dihtuje, a zatim preliven sa 200 cm^3 pripremljene sintetičke vode pH 9,1, koja sadrži 5 mg/dm^3 S^{2-} jona. Vreme kontaktiranja je bilo 30 min, na temperaturi od 18°C, a pri tome su suspenzije povremeno mešane. Mutnoća sintetičke vode nakon mešanja sa keramičkim prahom bila je veoma velika (170 NTU), ali prilikom dekantovanja i filtriranja kroz plavu filter traku, mutnoća je bila 0,8 NTU. Posle ceđenja dobijeni rastvor je sačuvan u zatvorenoj boci, kako ne bi došlo do degazacije eventualno zaostalog H_2S, a potom je izvršena analiza na sulfidni anjon pomoću WTW Jonometra.

3.6. Sinteza, naslojavanje i karakterizacija kompozita sa prevlakama od mešovitih (hidr)oksida gvožđa i magnezijuma preko čestica bentonita za uklanjanje jonskih i koloidnih formi Pb(II) – kompozit *KPM3*

3.6.1. Sinteza materijala KPM3

Pripremljena je najpre suspenzija koja sadrži 20 g Na^+-bentonita u 400 cm^3 destilovane vode i ostavljena da stoji 24 h. Nakon toga, 100 cm^3 rastvora koji sadrži smešu $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (3,03g) i $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,64 g) je dodavano u malim porcijama u suspenziju koja se intenzivno meša. Dodavanje rastvora soli je vršeno istovremeno sa 0,5 M NaOH pri čemu je pH suspenzije održavana u opsegu 9 - 11. Na kraju, pH suspenzije je podešena na 10 i ostavljena je da stari 12 h na sobnoj temperaturi. Precipitat je onda filtriran i ispran dejonizovanom vodom do negativne reakcije na NO_3^- u filtratu (dokazna reakcija sa Fe^{2+} i konc. H_2SO_4) i osušen na 105°C. Na kraju, osušeni materijal je termijski tretiran na 225°C u vremenu od 2h. Struktura kompozita je stabilizovana termijskim tretmanom što kao rezultat daje manje izraženo bubrenje u vodi i lakše razdvajanje filtriranjem ili centrifugiranjem, za razliku od nativnog bentonita. U toku termijskog tretmana kompozit gubi jedino adsorbovanu vodu, dok strukturne -OH grupe ostaju i imaju ulogu adsorpcionih centara

(*Cornell i Schwertmann, 2003; Rickard i Luther III, 2007*). Kompozit je usitnjen u ahatnom avanu i prosejan kroz sito 120 meša (veličina čestica je manja od 0,125 mm).

3.6.2. Karakterizacija materijala

Specifična površina je izračunata BET jednačinom na osnovu rezultata dobijenih adsorpccijom azota na 77K i određene su sledeće veličine: zapremina adsorpcionog monosloja, količina monosloja, ukupna površina materijala, srednji dijametar pora, maksimalni dijametar pora, ukupna zapremina pora, ukupna površina pora, zapremina mikropora. U radu su korišćeni sledeći modeli: BET metoda, Barrett, Joyner i Halenda (BJH) metoda, Dollimore i Heal metoda, metoda Dubinin - Raduskevich-a, metoda Lippens - de Boer-a, i Singov-a metoda. Zeta-potencijal i veličina čestica su određeni metodom dinamičkog rasejanja svetlosti. Greška merenja je data kao standardna devijacija srednje vrednosti zeta-potencijala za deset uzastopnih merenja.

Površinsko naelektrisanje je procenjeno merenjem vezanih jona NH_4^+ and Cl^- na pH 7, prema sledećoj proceduri. Jedan gram kompozita je stavljen u polietilensku kivetu i dodato je 40 cm^3 of 1 M NH_4Cl. Suspenzija je mešana 2 h i nakon toga centrifugirana. Supernatant je odbačen, dodata je sveža količina 40 cm^3 0.5 M NH_4Cl uz mešanje narednih 12 h. Nakon centrifugiranja, supernatant je odbačen, a precipitat je ispran tri puta sa po 40 cm^3 of 0.01 M NH_4Cl, uz mešanje od 30 min između ispiranja. Nakon poslednjeg ispiranja supernatant je odbačen i polietilenska kiveta je izmerena za bi se izvršila kompenzacija zbog zadržanog NH_4Cl rastvora. Vezani NH_4^+ i Cl^- joni su izmenjeni ispiranjem precipitata sa 1 M $NaNO_3$. Ekatrakti su spojeni i razblaženi do 250 cm^3. Koncentracije NH_4^+ i Cl^- se korigovane za količinu jona u zadržanom rastvoru NH_4Cl u precipitatu na dnu kivete. Korigovane koncentracije su korišćene za izračunavanje pozitivnog i negativnog naelektrisanja.

3.6.3. Postupak uklanjanja Pb^{2+} i koloidnih formi Pb(II)

Postupci adsorpcije su izvedeni u šaržnom sistemu reaktora na 20°C. Osnovni rastvor olova koncentrtacije 1000 mg/dm^3 je pripremljen rastvaranjem određene mase $Pb(NO_3)_2$ u destilovanoj vodi. Za eksperimeno određivanje adsorpcione izoterme, početna koncentracija Pb(II) je bila o opsegu 30 do 120 mg/dm^3, a doza adsorbensa 1 g/dm^3. Početna vrednost pH je podešena na 4.0 ± 0.1. Nakon perioda uspostavljanja ravnoteže od 120 min, tečna i čvrsta faza su razdvojene. Rezidualna koncentracija Pb(II) je određena atomskim apsorpcionim spektrofotometrom Perkin Elmer AAnalyst 300. Nakon eksperimenata adsorpcije, kompozit je sakupljen, osušen i analiziran ATR-FTIR tehnikom.

Adsorpcija Pb(II) na kompozitu je ispitivana u pozadinskom elektrolitu 0.005, 0.01, 0.05, i 0.1 M $NaNO_3$ i na pH vrednostima od 2.0 do 12.0. Koloidne forme Pb(II) nastaju u području

pH od 6 do 12. Stabilnost koloida, struktura i veličina čestica su detaljno diskutovani. Podešavanje pH vrednosti je izvršeno dodavanjem 0.1 M i 0.01 M HNO_3 ili NaOH.

4.Rezultati i diskusija

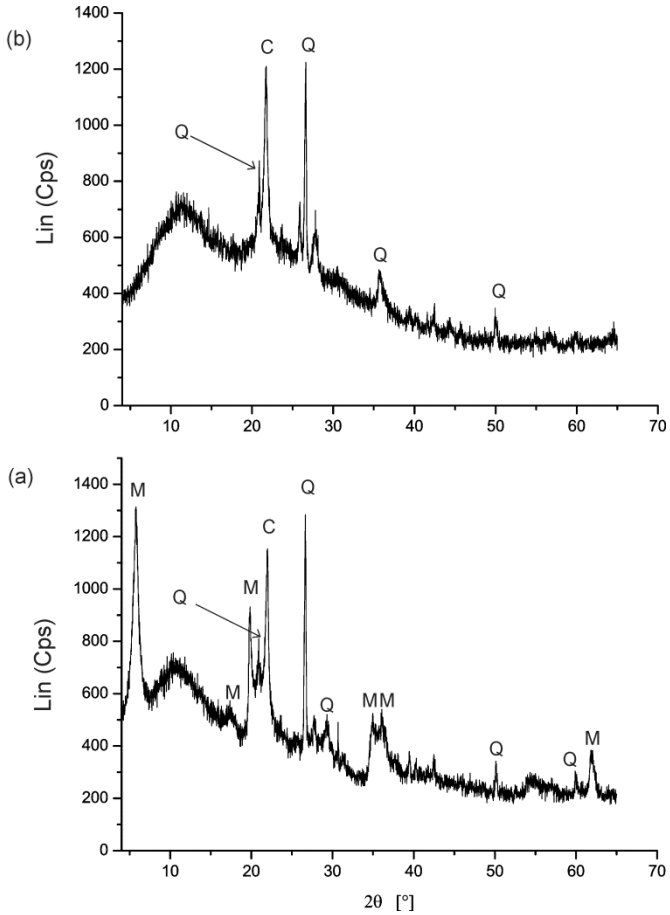
4.1. Karakterizacija bentonita

Hemijski sastav bentonita je dat u Tabeli 4.1, kao maseni udeo odgovarajućih oksida.

Tabela 4.1. Sastav prirodnog bentonita

Oksid	ω (mas.%)	Oksid	ω (mas.%)
SiO_2	57,92	CaO	1,21
Al_2O_3	11,49	K_2O	2,23
MgO	1,46	Na_2O	1,01
Fe_2O_3	2,68	MnO	0,0073

Difraktogram prirodnog bentonita i bentonita kalcinisanog na 900°C u trajanju od 30 min je prikazan na **Sl. 4.1a i b.**



Sl. 4.1. Difraktogram a) nativnog bentonita i b) kalcinisanog bentonita na 900° C u trajanju od 30 min

Kao što to pokazuje difraktogram na **Sl. 4.1a** vidi se vrlo složena struktura bentonita. Na osnovu pikova na različitim uglovima refleksije 2θ, zapaža se prisustvo montmorilonita (M) i dve modifikacije SiO_2 – kristobalit (C) i kvarc (Q). Takođe se vidi da je u strukturi bentonita najviše zastupljen montmorilonit. Termičkim tretmanom bentonitne matrice, kao što to pokazuju difraktogrami na **Sl. 4.1a i b** dešava se proces strukturne modifikacije montmorilonita, pri čemu se gubi slojevita struktura, što je u saglasnosti sa podacima iz literature datim u teorijskom delu disertacije. Pri tome, amorfizovana struktura se bitno obogađuje sitnim kristalitima utopljenim u amorfnu masu alumosilikata koja se ne može detektovati rendgenostrukturnom analizom. Naravno, bitne fazne transformacije bi trebalo da se odigraju na temperaturama većim od 900°C, ali kao što je već prikazano, proces dehidroksilacije primarnih zrna bentonita započinje i na nižim temperaturama od 900°C. Navedeni prikaz i analiza rezultata rendgenostrukturne analize, nedvosmisleno ukazuju na veoma složene procese strukturne modifikacije matrice alumosilikata na povišenim temperaturama, čak i bez prisustva mikrolegirajućih elemenata, a u prisustvu zemnoalkalnih metala i njihovih silikata. Dakle, nakon kalcinacije bentonita na 900°C, pikovi koji odgovaraju montmorilonitu se ne uočavaju. Međutim, pikovi koji potiču od kvarca i kristobalita, koji su bili pokriveni pikovima montmorilonita se mogu jasno videti na **Sl. 4.1b**.

Kapacitet katjonske izmene za ispitani bentonitni uzorak iznosi 54,74 cmol/kg i nešto je manji u odnosu na *CEC* vrednosti smektita (80–150 cmol/kg), što je posledica postojanja neglinenih minerala, pored montmorilonita (*Du i sar., 1997*). Drugim rečima, smanjenje katjonskog izmenjivačkog kapaciteta u ispitanom prirodnom bentonitu je, kao što se i očekivalo, znatno manji nego što bi to bilo kapacitet katjonske izmene čistog montmorilonita. Primenjena metoda titracije rastvorom metilen plavog (MP) se zasniva na adsorpciji ove boje na česticama gline, zamenjujući ireverzibilno prirodno prisutne jone u glini, prema jednačini:

$$\text{Ca, Na–bentonit} + \text{MP-hidrohlorid} \rightarrow \text{MP-bentonit} + \text{Ca, Na-hlorid} \qquad (4.1)$$

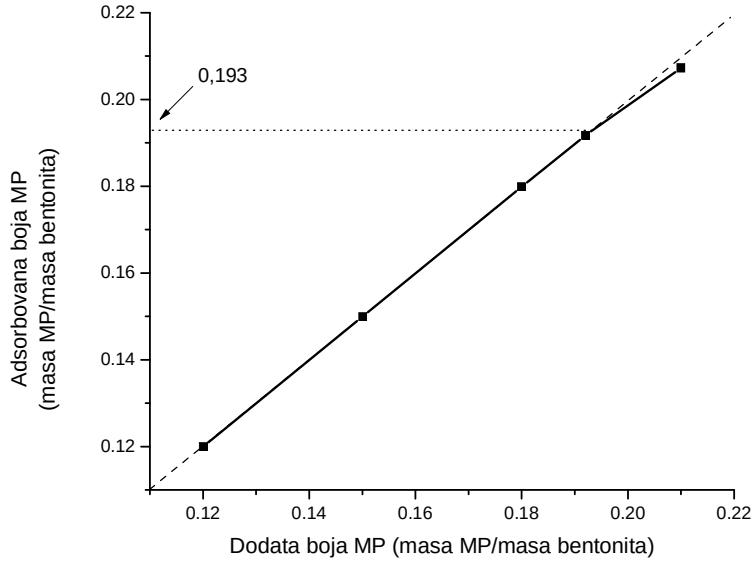
Kada se umesto MP izvrši katjonska izmena korišćenjem 1 M rastvora NH_4Cl, onda se izmenjivi katjoni i njihov sadržaj u ispitivanom bentonitu može prikazati vrednostima datim u Tabeli 4.2. Kao što se vidi iz tabele, najzastupljeniji izmenjivi katjoni su Ca^{2+} i Na^{+}, dok Mg^{2+} i K^{+} imaju znatno manji udeo. Slično MP - hidrohloridu i u slučaju NH_4Cl izmena katjona se vrši tako što se na kraju izdvajaju $CaCl_2$ i NaCl, mada se ne mogu zanemariti i Mg^{2+} i K^{+} joni u procesu ovih izmena. Ovi rezultati merenja katjonske izmene su od posebnog značaja za predviđanje jonoizmenjivačkih svojstava alumosilikatne matrice i prisutnog permanentnog površinskog naelektrisanja.

Tabela 4.2. Sadržaj izmenjivih katjona u bentonitu

Izmenjivi katjon	Sadržaj (mmol/100g)
Ca^{2+}	21,27
Na^{+}	16,01
K^{+}	1,81
Mg^{2+}	2,99

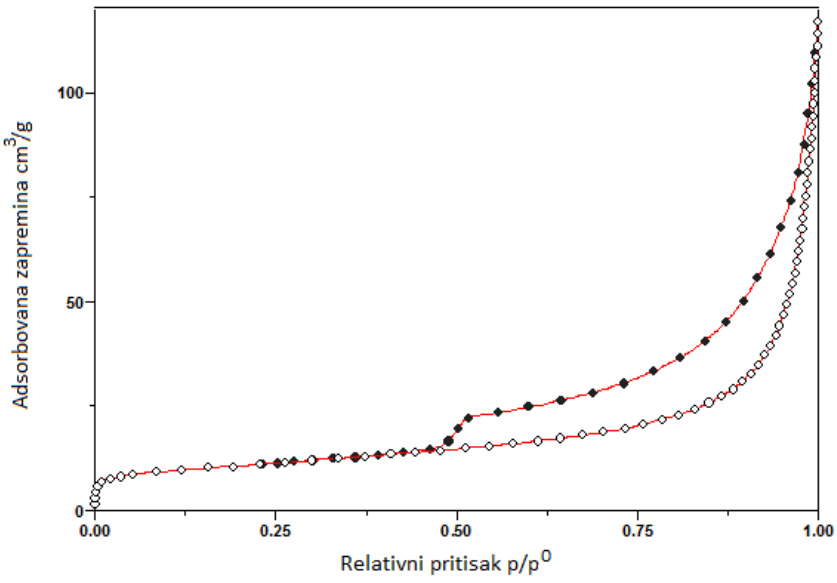
U daljim istraživanjima, upotrebljena je posebna metoda određivanja specifične površine prirodnog bentonita, s obzirom da je u njemu dominantna slojevita struktura netransformisanog montmorilonita, koja se zasniva na određivanju specifične površine u vodenoj suspenziji bentonitne gline. U ovakvim suspenzijama, zbog slojevite strukture montmorilonita, dolazi najpre do izrazitog bubrenja, kada se znatno uvećava međuslojni prostor prisutnom međuslojnom vodom, zbog čega dolazi do bitnog razvijanja površine montmorilonita. Imajući u vidu površinski napon vode i kapilarni pritisak u zazoru između slojeva, moguća su i određena raslojavanja strukture u disperzne čestice, što je razlog znatnom povećanju specifične površine.

Za određivanje specifične površine bentonita u vodenoj suspenziji iskorišćen je planaran MP molekul sa procenjenom površinom oko 1,30 nm^2, kojim se može obuhvatiti raspoloživa površina lisnate strukture nabubrelog montmorilonita, kao i onog raslojenog i suspendovanog u vodi (*Yukselen i Kaya, 2008*). Na osnovu podataka dobijenih adsorpcijom MP na uzorak bentonita, konstruisan je grafik na **Sl. 4.2** sa kojeg je određena specifična površina. Za razliku od metoda koje se zasnivaju na adsorpciji gasa i primeni BET jednačine, pri čemu se određuje specifična površina suvog uzorka, metodom MP se određuje površina nabubrele gline u vodenoj suspenziji. Dakle, adsorbovana količina MP u funkciji dodate količine MP i na osnovu odstupanja od linearnosti, dobijen je parametar, pomoću kojeg se određuje specifična površina. Kao što se i očekivalo, molekuli MP mogu da uđu u prostore između slojeva montmorilonita, tako da je dobijena vrednost specifične površine zbir spoljašnje i unutrašnje površine, koja postaje merljiva kada glina nabubri u vodi.



Sl. 4.2. Grafik zavisnosti adsorbovane količine MP u funkciji dodate količine MP. Projekcijom tačke u kojoj dolazi do odstupanja od linearnosti na ordinati dobija se parametar pomoću kojeg se izračunava specifična površina uzorka

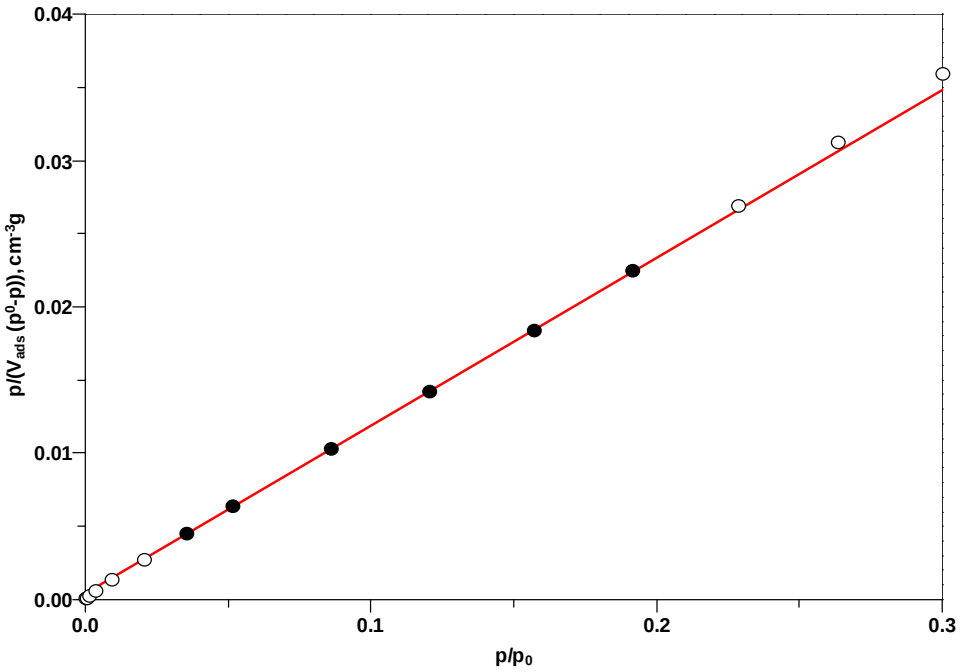
U daljem nastavku istraživanja i ispitivanja bentonitne matrice, radi poređenja rezultata merenja specifične površine uz pomoć više metoda, sprovedena je kompleksna metoda određivanja specifične površine osušenog uzorka u vakuumu, pomoću procesa adsorpcije i desorpcije azota na temperaturi od 77 K. Izgled izoterme dobijene praćenjem adsorpcije/desorpcije azota na 77 K na bentonitu je prikazan na **Sl. 4.3**.



Sl. 4.3. Izgled adsorpciono-desorpcione izoterme N_2 na bentonitu

Kao što pokazuje Sl. 4.3 pri odnosima p/p^0 manjim od 0,5 adsorpciono-desorpcioni procesi azota su potpuno reverzibilni i pokazuju relativno malu količinu adsorbovanog i desorbovanog azota, tek na odnosima p/p^0 > 0,5 javlja se histerezis između adsorpcionih i desorpcionih procesa, uz značajni eksponencijalni porast zapremine adsorbovanog azota po jedinici mase uzorka bentonita. Takođe, vredi istaći da histerezis ne remeti tipičnu BET oblast relativnih pritisaka (p/p^0). Zapremina pora prema Gurvichu pri odnosu p/p^0 od 0,999 je iznosila 0.1801 cm^3/g, dok je za odnos p/p^0 od 0,980 zapremina pora 0.1106 cm^3/g.

U nastavku istraživanja specifične površine i površinskih osobina bentonita, korišćenjem BET metode sa dva parametra, dobijena je izoterma zasnovana za zavisnosti $p/(V_{ads}(p^0-p))$ od relativnog pritiska, što je prikazano na **Sl. 4.4**, a dobijeni rezultati su predstavljeni u Tabeli 4.3.



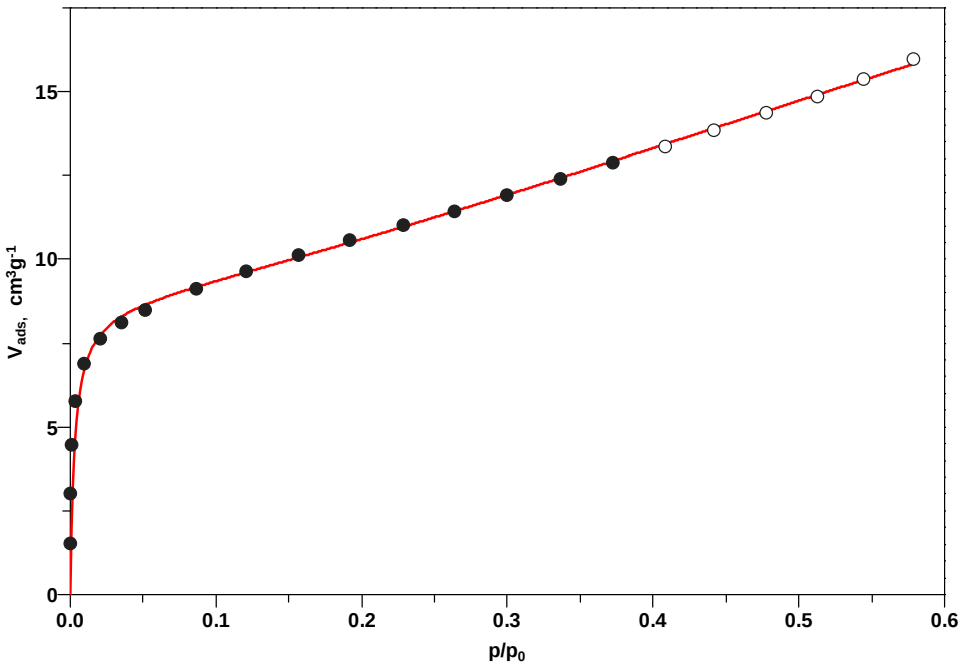
Sl. 4.4. Izoterma dobijena korišćenjem BET metode sa dva parametra. (Pune tačke označavaju oblast tipične linearnosti, dok kružići označavaju čak i zanemarljiva odstupanja od linearnosti)

Imajući u vidu dijagram na Sl. 4.4 i dobijene rezultate prikazane u Tabeli 4.3, pri linearnoj regresiji p/p^0 u intervalu 0,03-0,21, uz date vrednosti za poravnanje, nagib i koeficijent korelacije koji je blizak jedinici, dobijena je zapremina monosloja od 8,6993 cm^3/g i specifična površina od 37.865 m^2/g. Kao što to pokazuju dobijeni rezultati korišćenjem BET metode sa dva parametra, ostvarena je veoma visoka vrednost korelacije i adekvatna vrednost zapremine i količine monosloja, što će u daljem prikazu, analizi i diskusiji rezultata, omogućiti svestrano poređenje rezultata svih upotrebljenih metoda karakterizacije bentonitne matrice .

Tabela 4.3. Uslovi rada i dobijeni rezultati pri određivanju specifične površine bentonita BET metodom sa dva parametra

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija p/p^0	0,03 - 0,21
Poravnanje	0.00046102 ± 3.3769E-5
Nagib	0.11449099 ± 0.00028033
r^2	0.99998801
Rezultati	
Zapremina monosloja (cm^3 / g)	8.6993
Količina monosloja (mmol/g)	0.3881
C	249.34
Specifična površina (m^2 /g)	37.865

Zato su i nastavljena dalja istraživanja na utvrđivanju karakterističnih parametara, sada korišćenjem BET metode sa tri parametra. Na osnovu prikazane zavisnosti V_{ads} od relativnog pritiska (**Sl. 4.5)**, na čemu se zasniva BET metoda sa tri parametra pri ispitivanju specifične površine, dobijeni su rezultati koji su sa uslovima rada prikazani u Tabeli 4.4. Dakle, nakon simpleks fitovanja u intervalu relativnog pritiska p/p^0 od 0 – 0,4 i uz nešto manji koeficijent korelacije r^2 dobijena je neznatno manja zapremina monosloja i specifične površine u odnosu na prethodnu BET metodu sa dva parametra.

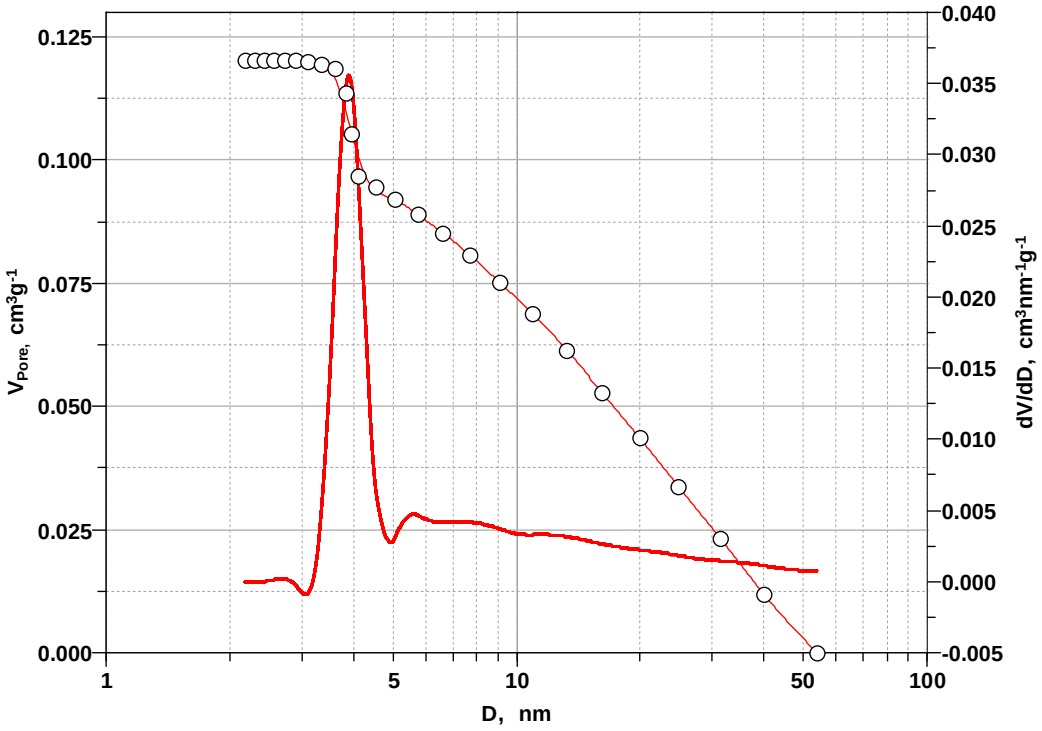


Sl. 4.5. Izoterma dobijena BET metodom korišćenjem tri parametra

Tabela 4.4. Uslovi rada i rezultati dobijeni BET metodom sa tri parametra

Uslovi rada	**Vrednost**
Simpleks fitovanje p/p^0	0-0,4
r^2	0.99862155
Rezultati	
Zapremina monosloja (cm^3/g)	8.6409
Količina monosloja (mmol/g)	0.3855
C	342.92
N	3.8259
Specifična površina (m^2 /g)	37.611

Na osnovu sveobuhvatnih analiza specifične površine bentonita, dobijena je vrednost 37,6 m^2/g, sa većim ili manjim stepenom korelacije i sa zapreminom monosloja iznad 8,6 cm^3/g, što potvrđuje dosta dobru reproduktivnost dobijenih rezultata, koji se pouzdano mogu primeniti u objašnjenju brojih mehanizama interakcije matrice sa naslojenim i mikrolegiranim mikrostrukturnim fazama, kao i aktivnosti dobijenih kompozita.



Sl. 4.6. Ispitivanje pora bentonita po Barrett, Joyner i Halenda (BJH) metodi

Imajući u vidu da razvijenu specifičnu površinu bentonitne matrice neminovno prate prisutne pore u međuzrnom i intergranularnom prostoru, neminovno se nameće zahtev za utvrđivanjem dimenzija i raspodele pora, bez obzira da li se radi o mikro-, mezo- i

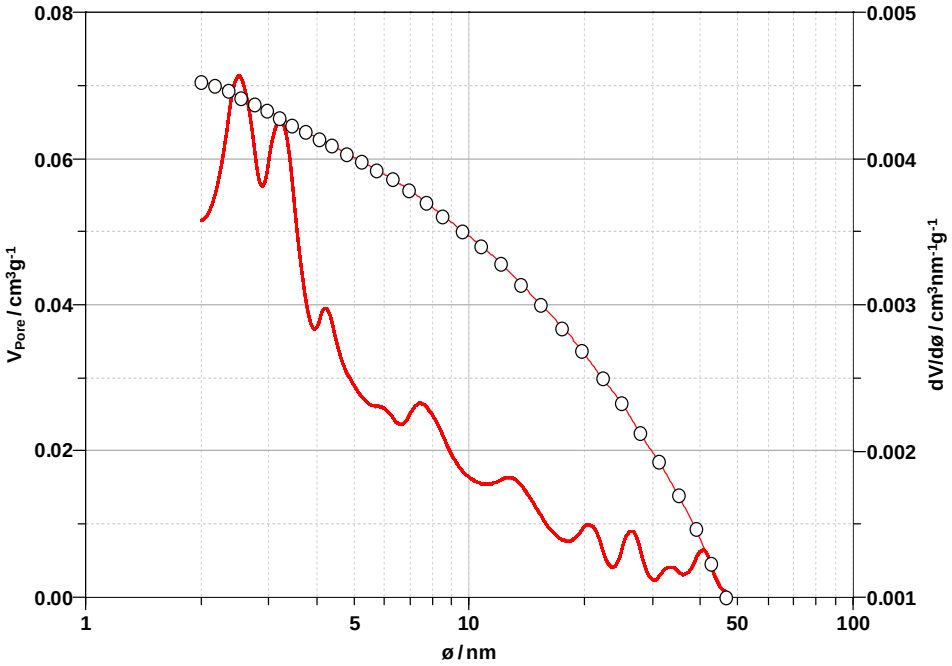
submikroporama, na koje se obraća vrlo malo pažnje u literaturi. Zbog veoma malog prečnika i visokog kapilarnog pritiska u submikroporama, još nije utvrđena reproduktivna metoda za određivanje zapremine i distribucije ovih pora. Glavna pažnja, međutim, posvećena je ispitivanju mezoporoznosti i distribuciji mezopora u određenim materijalima i matricama. Korišćenjem BJH metode izvršeno je ispitivanje pora bentonita, čiji je grafički prikaz zavisnosti zapremine pora od njihovog prečnika dat na **Sl. 4.6**, a dobijeni rezultati su dati u Tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora po Barrett, Joyner i Halenda metodi

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija za p/p^0	0,18 - 0,962
Gustina tečnosti (g/cm^3)	0,8086
Površinski napon (Dyne/cm)	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pora (nm)	13.629
Maksimalni dijametar pora (nm)	3.9085
Ukupna zapremina pora (cm^3/ g)	0.1202
Ukupna površina pora (m^2/ g)	53.329

Dakle, uz linearnu regresiju p/p^0 u intervalu 0,18 -0,962 i gustinu tečnog azota od 0,8086 g/cm^3, pri površinskom naponu od 8,85 Dyne/cm, kao veoma važnih parametara za Kelvinovu jednačinu, dobijeni su odgovarajući rezultati. Pod navedenim uslovima dobijen je srednji dijametar pora od 13.629 nm, maksimalni dijametar pora od 3.9085 nm, zapremina pora od 0,1202 cm^3/g i ukupna površina pora od 53.329 m^2/g. Kada se poredi vrednost ukupne površine pora, sa dobijenom specifičnom površinom matrice, vidi se da dominantno učešće u specifičnoj površini zauzimaju pore. Bez obzira na stepen sušenja uzorka, usled kapilarne kondenzacije, uvek dolazi do sorpcije molekula vode iz atmosfere i do određenog stepena pokrivenosti aktivne površine sa ovim medijumom.

Analogno korišćenju sukcesivnih metoda određivanja specifične površine bentonitne matrice, izvršeno je i sukcesivno ispitivanje zapremine pora i njihove distribucije, korišćenjem, takođe, najsavremenijih metoda. Tako je korišćenjem Dollimore i Heal metode utvrđena zavisnost zapremine pora od njihovog prečnika, a odgovarajući rezultati su prikazani na **Sl. 4.7**, sa uslovima rada koji su predstavljeni u Tabeli 4.6.



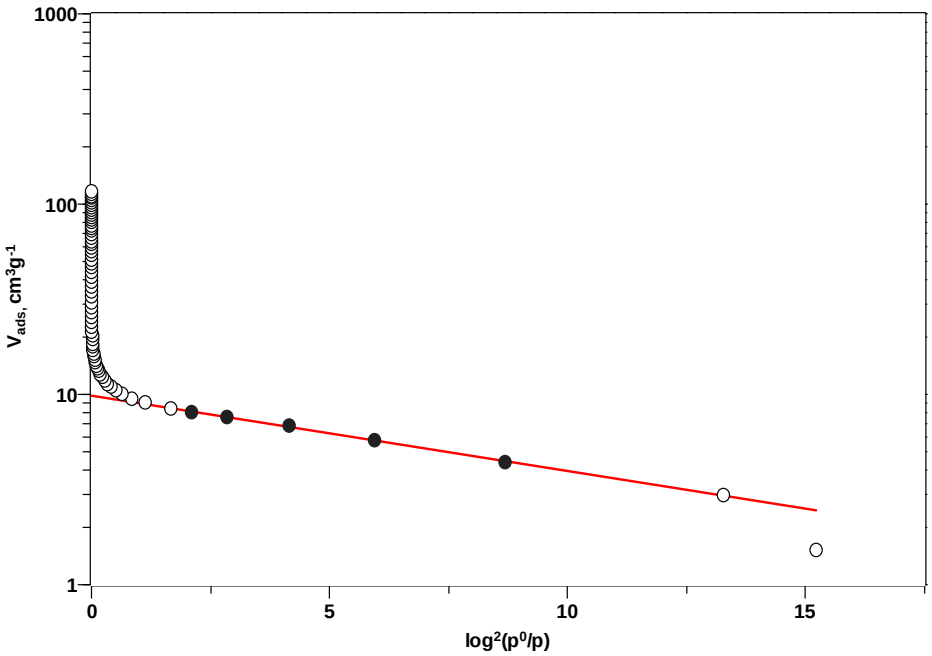
Sl. 4.7. Ispitivanje pora bentonita po Dollimore i Heal metodi

Tabela 4.6. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora po Dollimore i Heal metodi

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija p/p^0	0,18 - 0,96
Gustina tečnosti (g/cm^3)	0,8086
Površinski napon (Dyne/cm)	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pore (nm)	18.62
Maksimalni dijametar pore (nm)	2.5025
Ukupna zapremina pora (cm^3/ g)	0.0705
Ukupna površina pora (m^2/ g)	28.122

Kao što se vidi iz dobijenih rezultata i dobijenog dijagrama, vrednosti srednjeg i maksimalnog dijametra pora nešto su veće nego što je to dobijeno BJH metodom, ali je dobijen iznenađujuće mali maksimalni prečnik pora, koji nije karakterističan za mezopore, već za mikropore i iznosi 2,502 nm. Kao što se i očekivalo, za tako male dimenzije pora, teško je odrediti tačnu vrednost ukupne površine pora zbog delovanja kapilarnih pritisaka i promena uslova kvašenja, pa je to uslovilo znatno manje vrednosti za specifičnu površinu, u odnosu na prethodne vrednosti dobijene BJH metodom.

U cilju svestranije karakterizacije bentonitne matrice, izvršena je analiza mikroporoznosti i specifične površine po metodama Dubinin-Raduskevich-a, Lippens-de Boer-a i po metodi Sing-a. Objedinjeni rezultati navedenih metoda su prikazani kako sledi na dijagramu datom na **Sl. 4.8** i Tabeli 4.7; **Sl. 4.9** i Tabeli 4.8; **Sl. 4.10** i Tabeli 4.9. Kao što se vidi, dobijena je specifična površina u rasponu od 37,33 do 43,167 m^2/g, što su relativno bliske vrednosti za dobijenu specifičnu površinu po prethodnim metodama.

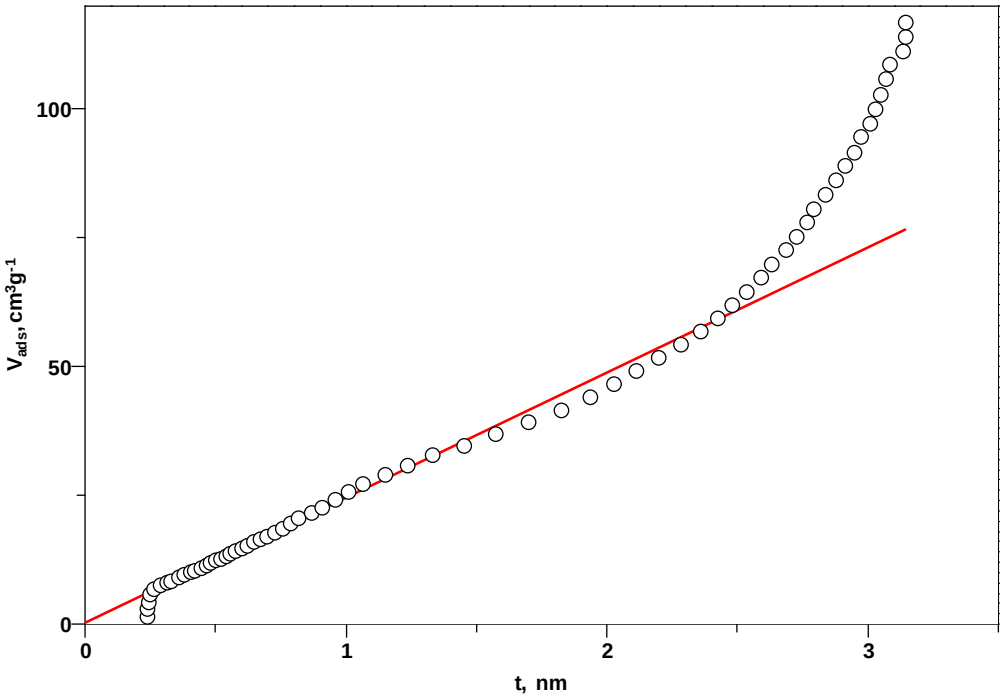


Sl. 4.8. Ispitivanje mikropora bentonita po metodi Dubinin – Raduskevich-a

Tabela 4.7. Uslovi rada i rezultati određivanja mikropora bentonita po metodi Dubinin-Raduskevich-a

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija od $log^2(p^0/p)$	2,716 - 12,2
Poravnanje	0.99639819 ± 0.0040924
Nagib	-0.0396039 ± 0.00077179
r^2	0.9994308
Rezultat	
Zapremina mikropora (cm^3/g)	0.0153
Površina (Kaganer) (m^2/g)	43.167

t-grafik dobijen po metodi Lippens-de Boer-a je prikazan na **Sl. 4.9**, a uslovi rada na instrumentu, kao i dobijeni rezultati za različite opsege linearne regresije od vrednsoti *t* su dati u Tabeli 4.8. Pritom je za debljinu monosloja uzeta vrednost od 0,354 nm.

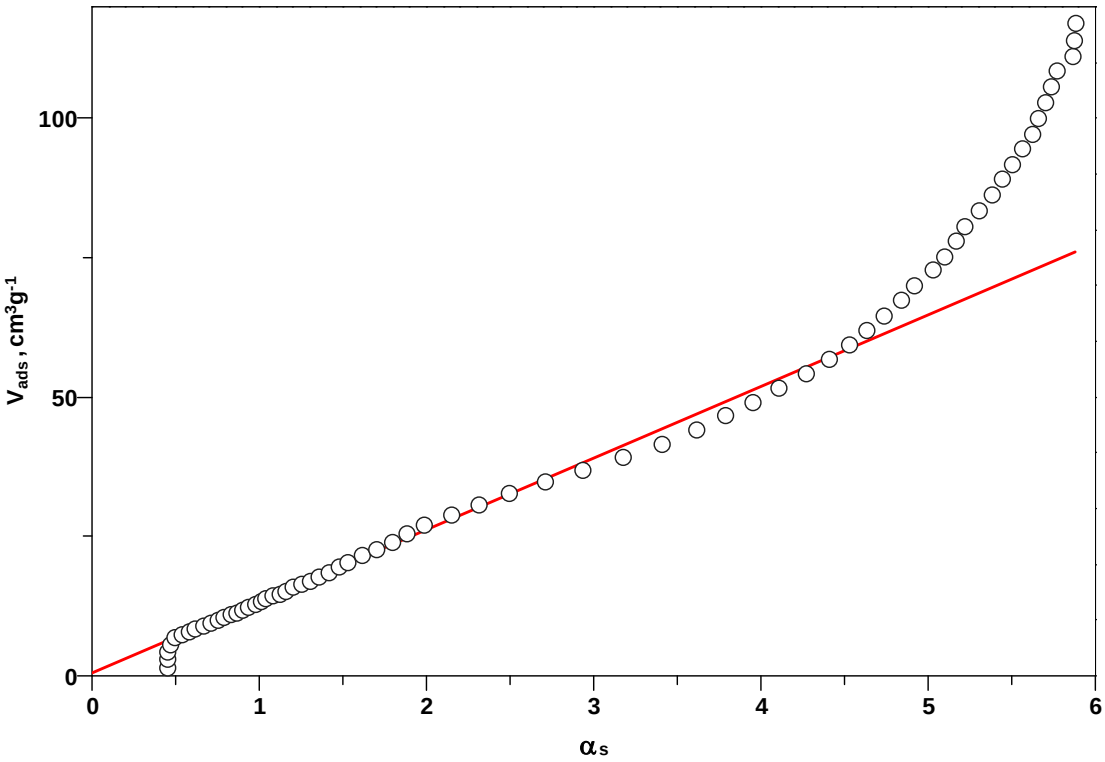


Sl. 4.9. *t*-grafik dobijen po metodi Lippens-de Boer-a

Tabela 4.8. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora bentonita po metodi Lippens-de Boer-a

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija od *t* (nm)	0.327 to 0.806
Poravnanje	0.37310578 ± 0.07418129
Nagib	24.2288473 ± 0.13014639
r^2	0.99974042
Rezultat	
Ukupna površina (m^2/g)	37.333

Ispitivanje specifične površine i raspodele pora bentonita je po metodi Sing-a predstavljeno kao zavisnost V_{ads} od α_S na **Sl 4.10**. Uslovi rada i dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 4.9.



Slika 4.10. σ_S-grafik za bentonita dobijen po metodi Sing-a

Tabela 4.9. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora bentonita po metodi Sing-a

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija od α_S	0.571 -1.513
Poravnanje	0.5172077 ± 0.07760407
Nagib	12.8360233 ± 0.0752137
r^2	0.99965683
Rezultat	
Ukupna površina (m^2 /g)	40.759

Na osnovu svestranih i dostupnih metoda ispitivanja, mogu se izvući zaključci da bentonitna matrica ima vrlo razvijenu specifičnu površinu, bez obzira što su korišćene različite metode zasnovane na adsorpciji tečnog azota, adsorpciji metilen plavog i adsorpciji stearinske kiseline. Objedinjeni i uporedni prikaz dobijenih rezultata je dat u Tabeli 4.10.

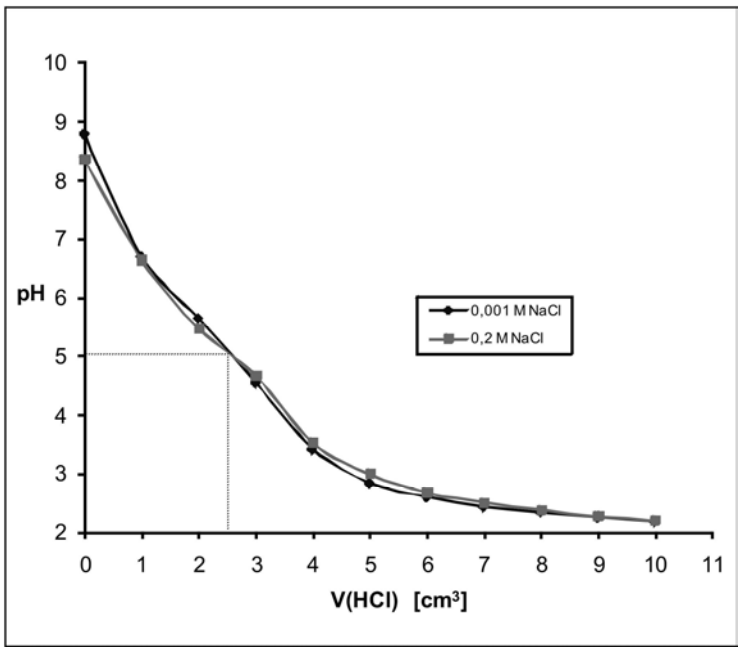
Kao što se i očekivalo, molekuli N_2 i stearinske kiseline ne mogu da uđu u interlamelarni prostor, zbog čega je površina dobijena metodom adsorpcije MB znatno veća od vrednosti dobijene BET metodom i adsorpcijom stearinske kiseline, kako je prikazano u Tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Uporedni prikaz specifičnih površina uzorka bentonita, dobijenih različitim metodama

Metoda	Specifična površina (m^2/g)
Adsorpcija MP	470,1
Adsorpcija N_2 (BET metoda)	37,865
Adsorpcija stearinske kiseline	25,1

Zagrevanjem gline, u zavisnosti od primenjenog temperaturnog režima, dolazi do dehidratacije u određenom stepenu. Gubitak adsorbovane vode na temperaturama od 100 do 200 °C utiče na makro-, mezo- i mikroporoznost gline, kao i na njenu plastičnost (*Sparks, 2003*). Sadržaj vlage uzorka bentonita je 9,08%. Na temperaturi od 1000°C dolazi do dehidroksilacije alumosilikatnih slojeva i ireverzibilnog rušenja slojevite strukture, a gubitak mase iznosi 16,10%. Takođe, dolazi i do sinterovanja, čestice postaju veće, pa je smanjena mogućnost za građenje koloida u vodi.

Zbog naglašenih promena permanentnog površinskog naelektrisanja na lamelama i interlamelarnom prostoru bentonita, veoma je važno kvantitativno određivanje potencijala PZSE (Potential of Zero Salt Effect), čije su vrednosti utvrđene potenciometrijskom titracijom sa razblaženim rastvorom HCl. Tipičan dijagram za određivanje PZSE vrednosti bentonita, prikazan je na **Sl. 4.11**.



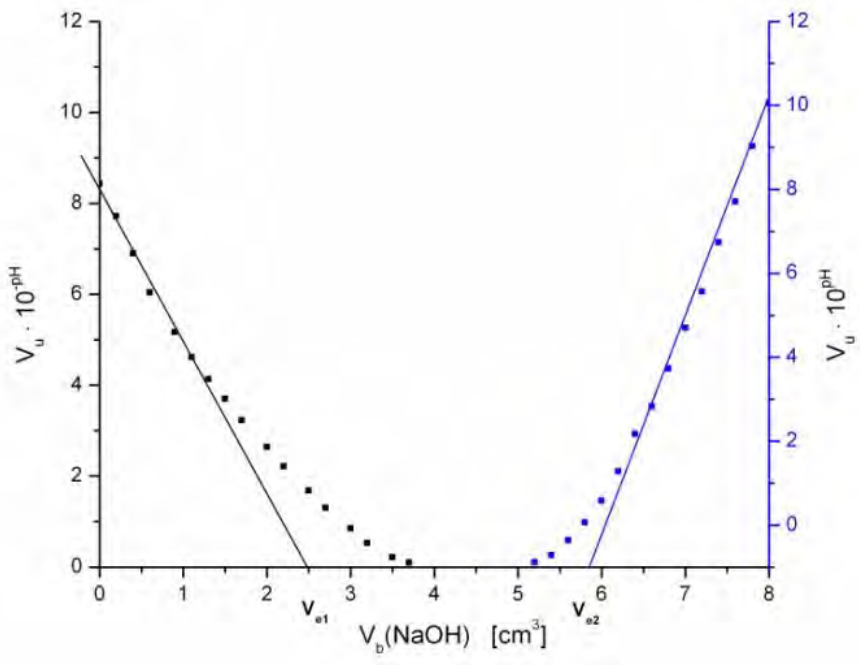
Sl. 4.11. Određivanje ZPSE vrednosti bentonita potenciometrijskom titracijom

Visoka vrednost PZSE (5,01), u odnosu na monmorilonit, za koji iznosi oko 3 pH jedinice, ukazuje da u sastavu gline pored monmorijonita kao osnovnog sastojka, ima i amorfnih oksida ili hidroksida, koji čak i u maloj količini znatno utiču na povećanje PZSE. Na površini bentonita u suspenziji nalaze se amfoterne hidroksilne grupe, koje mogu da nose odgovarajuće naelektrisanje u zavisnosti od pH, kao što je prikazano jednačinama (4.2) i (4.3).

$$\equiv SOH_2^+ \rightleftharpoons \equiv SOH + H^+ \qquad (4.2)$$

$$\equiv SOH \rightleftharpoons \equiv SO^- + H^+ \qquad (4.3)$$

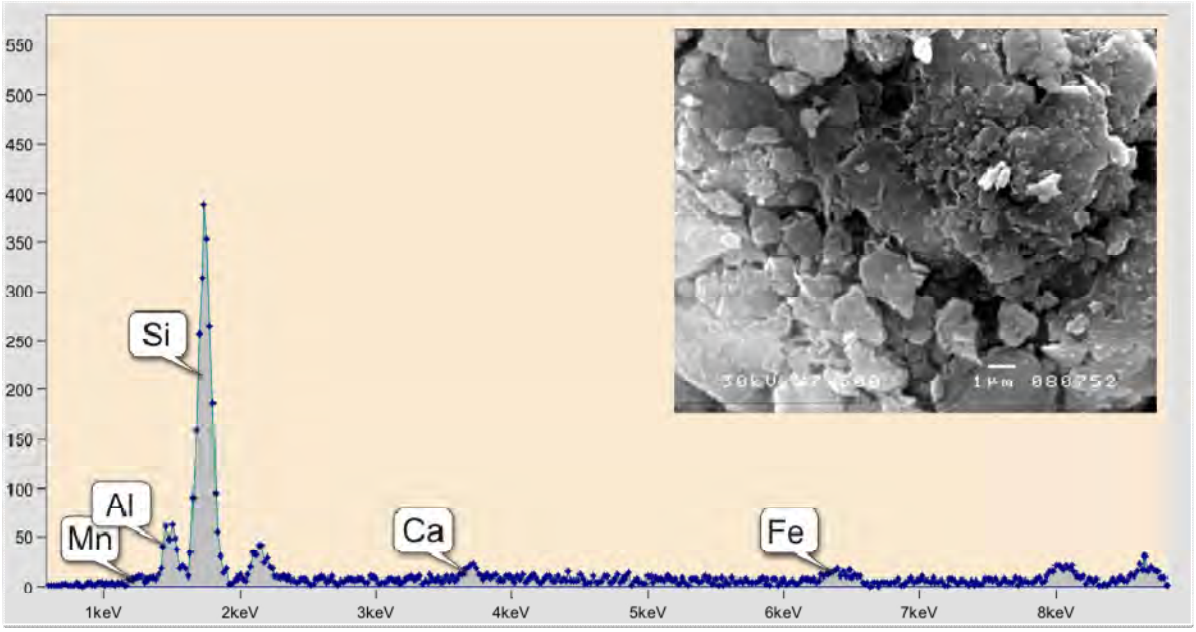
U jednačinama 4.2 i 4.3, kada je reč o površinskim grupama Šilova (*Aleskovskij, 2000*) oznaka "S" se odnosi na nosioce površinskih grupa Al ili Si. Na PZSE, pH zavisno površinsko naelektrisanje bentonita ne zavisi od koncentracije soli. Na osnovu interpretacije rezultata dobijenih potenciometrijskom titracijom Granovom metodom, dobijene su vrednosti za V_{e1} i V_{e2} i izračunata je ukupna koncentracija površinski kiselo-baznih centara. Granov dijagram je prikazan na **Sl. 4.12**, a odgovarajuća vrednost *Hs* je 1,266 · 10^{-3} mol/dm^3 suspenzije ili 2,11 · 10^{-4} mol/g bentonita.



Sl. 4.12. Granov dijagram za potenciometrijsku titraciju suspenzije bentonita

Vrednost indeksa bubrenja gline, koja iznosi 10 $cm^3/2g$, potvrđuje činjenicu da u sastav bentonita ulazi monmorilonit, koji ima osobinu da vezuje vodu u međulamelarnom prostoru i tako povećava svoju zapreminu, tj. bubri.

Preostala istraživanja, kao nastavak sveobuhvatne karakterizacije alumosilikatne matrice su nastavljena primenom SEM i EDS analize. Površina bentonita je snimljena SEM mikroskopom, a kvalitativni sastav je urađen EDS metodom, identifikovanjem odgovarajućih pikova za Al, Si, Ca, Fe i Mn, kao što to pokazuje **Sl. 4.13**. Relativni odnos pikova na EDS spektru je u skladu sa kvantitativnim odnosom ovih elemenata, koji je dobijen analizom vodenog rastvora, nakon rastvaranja određene mase bentonita smešom kiselina HF i HCl. Dominantan je pik za Si koji potiče od silicijumovih tetraedarskih slojeva montmorilonita, a javlja se i usled prisustva silike (SiO_2) u vidu kristalnih faza kvarca i kristobalita, kao i uvek prisutnih amorfnih silikatnih faza. Sa mikrofotografije se zapaža slojevita struktura montmorilonita sa agregatima u vidu pločastih čestica različitih dimenzija. Ovakva mikrostruktura se i očekuje kod bentonitnog praha, dok je razbijanje većih agregata u čestice koloidnih dimenzija moguće u razblaženim suspenzijama i to tek nakon odstranjivanja dvovalentnih izmenjivih katjona Ca^{2+} iz sastava bentonita.

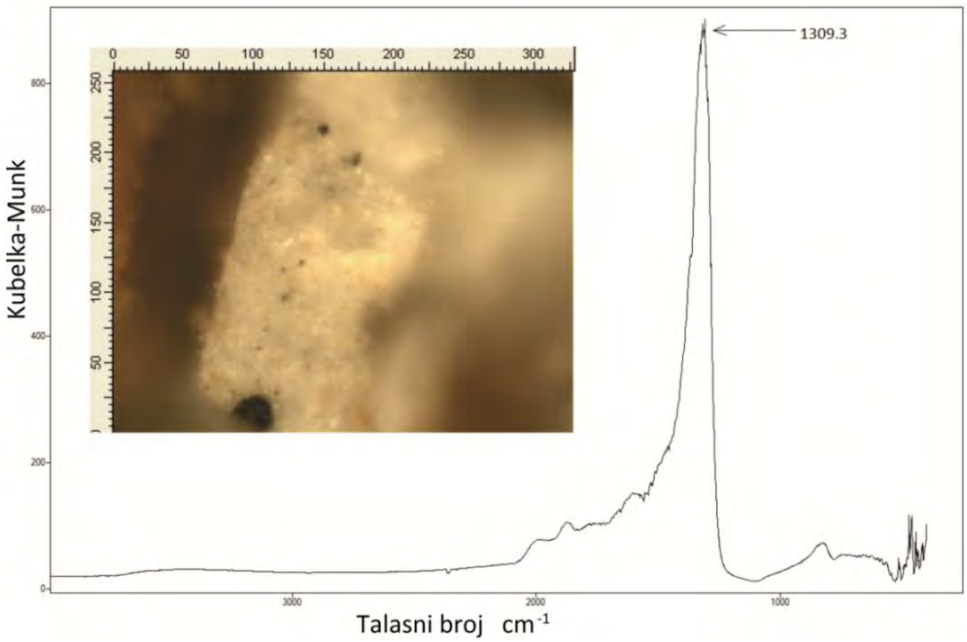


Sl. 4.13. Kvalitativni sastav dobijen identifikacijom pojedinih pikova na EDS spektru i mikrofotografija površine bentonita snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom

4.2. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija elektrohemijski aktivnog kompozita na bazi alumosilikatne matrice za uklanjanje Mn^{2+} i koloidne forme mangana - MnO_2 – kompozit *KPM1*

4.2.1. Karakteristike kompozitnog materijala

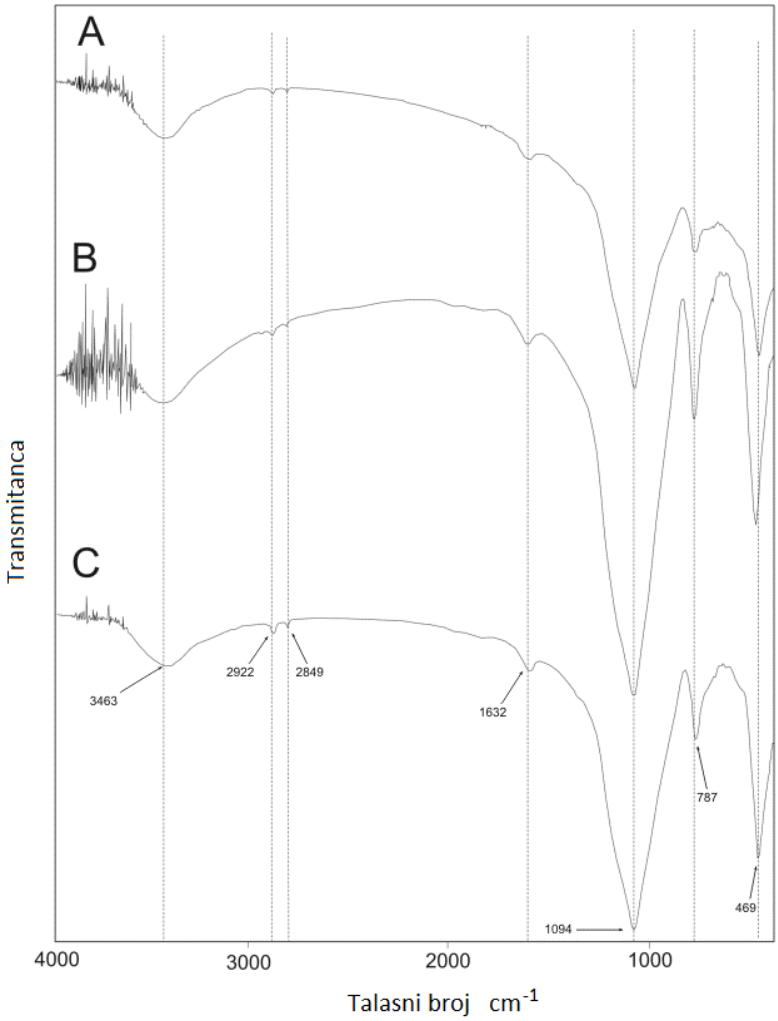
Sl. 4.14. prikazuje FTIR spektar praha kompozita *KPM1* i odgovarajuću mikrofotografiju njegove površine snimljenu ATR-FTIR mikroskopom, na zadatom uvećanju površine 250 x 350 μm.



Sl. 4.14. ATR-FTIR spektar površine kompozita

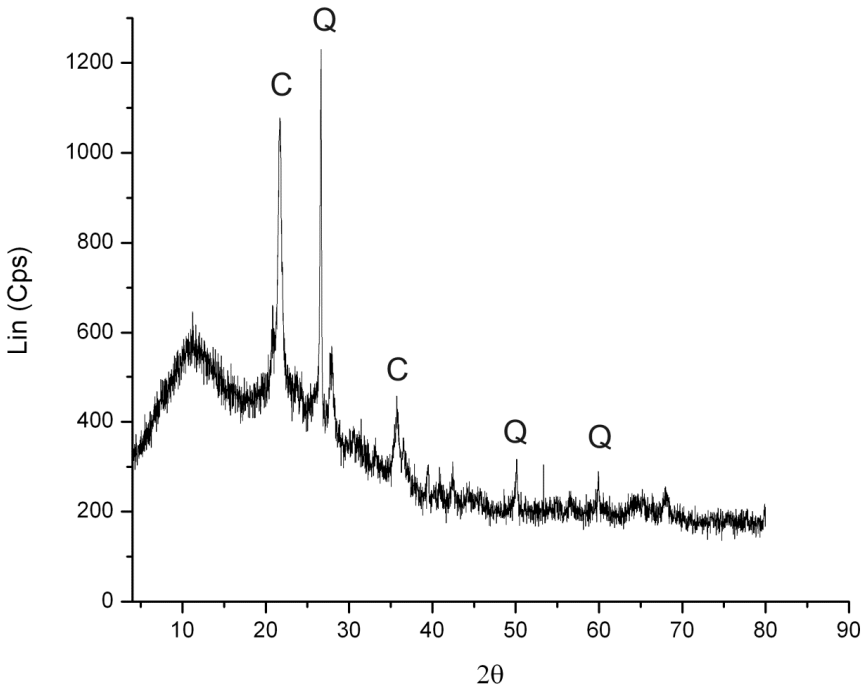
Veoma jaka apsorpciona traka u spektru na 1309 cm^{-1}, što dokazuje vrlo definisana i velika površina ispod pika, posledica je Si-O deformacione vibracije na površini kompozita. Sa prikazanog ATR-FTIR spektra se, takođe, zapaža i odsustvo široke apsorpcione trake na oko 3630 cm^{-1} i 3435 cm^{-1}, što ukazuje na to da tokom sinterovanja dolazi do dehidroksilacije i rekonstrukcije površine alumosilikatne matrice. Dakle, alumosilikatna matrica znatno menja svoja površinska svojstva u odnosu na prirodni bentonit, pri čemu se smanjuje mogućnost rehidroksilacije u kontaktu sa vodom. Detaljnija analiza površinskih grupa kompozita je obavljena korišćenjem metode KBr pastile primenom transmisione FTIR spektroskopije, koja je dala spektre prikazane na **Sl. 4.15**. Na prikazanim spektrima nema značajnijih pomeranja traka pre i posle interakcije kompozita sa sintetičkom vodom koja sadrži Mn^{2+}, odnosno MnO_2. Široka traka na 3463 cm^{-1} odgovara valencionim vibracijama –OH grupa koje potiču od adsorbovanih molekula vode, dok deformaciona vibracija koja potiče od molekula vode se

uočava na 1632 cm^{-1}. Poređenjem ATR-FTIR spektra kompozita, koji je snimljen korišćenjem praha i FTIR spektara snimljenih u transmisionom modu sa KBr pastilom zaključuje se da su molekuli vode uglavnom sorbovani od strane KBr, a u manjoj meri od kompozita. Mali pikovi na 2922 cm^{-1} i 2849 cm^{-1} se javljaju zbog organskih nečistoća usled C-H valencionih vibracija metilenske grupe. Veoma jaka apsorpciona traka na 1094 cm^{-1} je posledica Si-O deformacione vibracije, a traka na 787 cm^{-1} potvrđuje prisustvo primesa kvarca u kompozitu. Postojanje Si-O-Si deformacione vibracije daje traku na 469 cm^{-1}, dok trake koje potiču od Mn-O vibracija u spektru B i C se ne uočavaju. Rezultati FTIR analiza, nedvosmisleno ukazuju na vrstu površinskih funkcionalnih grupa u kompozitu *KPM1*; bilo da se radi o primarnoj strukturi kompozita ili naknadnoj (primarno-sekundarnoj) strukturi kompozita, nakon interakcije sa sintetičkim vodama koje sadrže mangan.



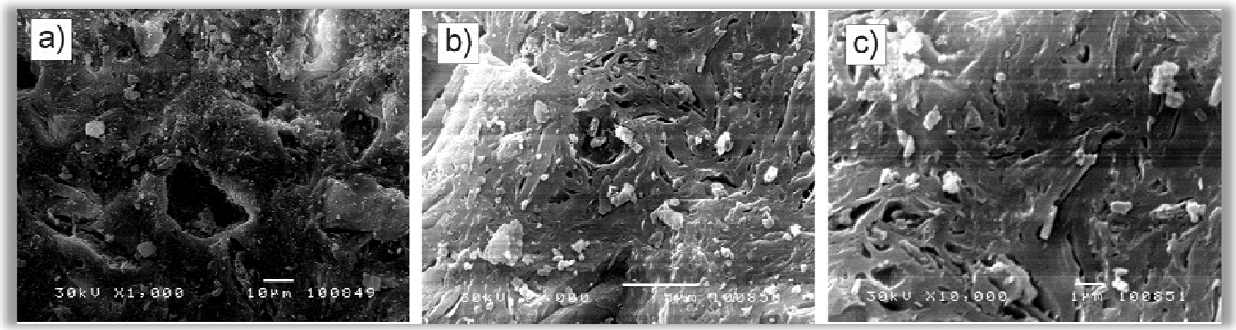
Sl. 4.15. FTIR spektar kompozita: pre interakcije sa sintetičkom vodom – (A); posle interakcije sa sintetičkom vodom koja sadrži Mn^{2+} - (B) i posle interakcije sa sintetičkom vodom koja sadrži koloidni MnO_2 – (C).

Rentgenski difraktogrami polaznog (prirodnog) bentonita i kompozita su uporedno prikazani na **Sl. 4.16**. Pikovi označeni sa (Q) i (C) označavaju redom kristalne faze kvarca i kristobalita. Na difraktogramu kompozita se ne uočavaju pikovi za montmorilonit, zato što se njegova slojevita struktura u toku sinterovanja na 900°C ruši, odnosno dolazi do amorfizacije mikrokristalnih zrna bentonita. Pikovi koji odgovaraju kvarcu i kristobalitu u sastavu bentonita su približno istih intenziteta kao odgovarajući pikovi na difraktogramu kompozita. Međutim, zapaža se razlika u položaju pikova kristobalita, koji su u kompozitu pozicionirani na nešto nižim vrednostima difrakcionih uglova (za oko 0,3° 2θ), ukazujući na taj način da je došlo do udaljavanja odgovarajućih atomskih ravni u kristalnoj strukturi. Svakako da je pod uticajem temperature na kojoj je vršeno sinterovanje u sadejstvu sa prisutnim legirajućim i mikrolegirajućim komponentama aluminijuma i kalaja došlo do deformacija kristalne strukture i vrlo verovatne amorfizacije kristalnih zrna, ali u veoma tankom površinskom sloju, koji nije bitno uticao na promenu izgleda difrakcionih pikova kristobalita. Slična pomeranja pikova su uočena i za kristalnu fazu kvarca, ali u nešto manjoj meri nego što je to u slučaju kristobalita. Ostale faze prisutne u kompozitu su amorfne i može se reći da su sve prisutne kristalne faze uronjene u amorfnu alumosilikatnu matricu. Treba naglasiti da su sva pomeranja u pozicijama pikova na difraktogramu i promene mikromorfologije posledica promena pod dejstvom mikrolegirajućih elemenata i temperaturnih uslova sinterovanja.



Sl. 4.16. Difraktogram kompozita

Sl. 4.17a-c predstavlja SEM mikrostrukturu kompozita na različitim uvećanjima sa kojih se jasno uočava specifična porozna struktura kompozita, nastala prodiranjem istopljenog aluminijuma u alumosilikatnu matricu. Oblast koja se na mikrofotografiji uočava kao svetlija površina, predastavlja zapravo jezgro čestice aluminijuma koja se na temperaturi sinterovanja topila, a aluminijum u tečnom stanju se infiltrirao u pore, reagujući sa dodatim kalajem koji predstavljaju mikrolegirajuću komponentu. Kao rezultat se dobija slojevita izuvijana struktura, sa porama različitog oblika čije se dimenzije kreću u širokom opsegu veličina. Sa slike se mogu uočiti pore od oko 100 nm do 1 μm. Oblik otvora pora je pretežno u vidu razreza i elipsi, a ređe sfernog oblika. SEM mikrofotografija nedvosmisleno ukazuje da je alumosilikatna keramika, kao dielektrički materijal, zapravo, metalizirana diskretnom – klasterskom raspodelom nakupina aluminijuma i kalaja, kao i formiranjem metalnih filmova na intergranularnom prostoru.



Sl. 4.17. SEM fotografije kompozita snimljene na niskom uvećanju (a), srednjem (b) i na visokom uvećanju (c)

Alumosilikatna matrica, čije su čestice prevučene sa Al/Sn oksidima je ispunjena metalnom fazom koja se prevashodno sastoji od aluminijuma sa malom količinom kalaja kao mikrolegirajuće komponente aluminijumu (*Purenović, 1978*). U toku termijskog tretmana, tečni aluminijum istovremeno reaguje i prodire u alumosilikatnu matricu dajući metal-keramički kompozit, gde su sve faze međusobno izmešane dajući poroznu strukturu. U stvari, model ineterakcije kalaja sa alumiijumom, kao što prikazuje jednačina (4.4) ukazuje da se u procesu sinterovanja na temperaturi od 900°C odigrava proces redukcije Sn(II), koji se dešava po sledećoj reakciji:

$$2Al + 3SnO \rightarrow Al_2O_3 + 3Sn \qquad (4.4)$$

Dakle, prvo dolazi do redukcije Sn(II) do elementarnog Sn, a onda do njegovog dispergovanja i rastvaranja iz keramike u rastopljenu fazu aluminijuma. Stoga, u toku reakcije, Sn se oslobađa u tečni metal i difunduje u ka Al izvoru. Takođe, parcijalni pritisak

kiseonika unutar kompozita, na granici faza Al-Al_2O_3 se može proceniti na bazi termodinamičkih parametara korišćenjem sledeće jednačine (*Chan i Haasen, 1996*):

$$\Delta G° = RT\ln PO_2 \qquad (4.5)$$

Standardna slobodna energija reakcije

$$4/3Al + O_2 \rightarrow 2/3Al_2O_3 \qquad (4.6)$$

na 900°C, data Ellingham-ovim dijagramom (*Chan i Haasen, 1996*) je -869 KJ/mol, a odgovarajući parcijalni pritisak kiseonika: $P_{O_2} = 2.02 \cdot 10^{-39}$ Pa. Stoga, ovaj nizak parcijalni pritisak kiseonika u toku procesa sinterovanja obezbeđuje redukcionu sredinu i formiranje nestehiometrijskih oksidnih faza sa viškom metala, ili sa vakancijama u podrešetci kiseonika. Pored toga, imajući u vidu najveći afinitet aluminijuma prema kiseoniku od svih prisutnih elemenata u kompozitu, neizbežno je da će se i ovaj mali višak kiseonika utrošiti na stvaranje subtankih oksidnih slojeva na površini aluminijuma i na alumosilikatnim slojevima. Iako Al_2O_3 na čistom aluminijumu pripada kompaktnim oksidima sa stehiometrijskim sastavom, prisutni aluminijum u kompozitu je modifikovan tako da je dobijen praktično mikrolegirani aluminijum sa kalajem. Tako se u sistemu Al-Al_2O_3-kiseonik, vrši presraspodela kalaja, najpe na granici Al-Al_2O_3, modifikujući stehiometrijski sastav Al_2O_3 u nestehiometrijski oksid, uz pojavu vakancija i intersticijskih jona aluminijuma, pa tako ta defektna i nestehiometrijska struktura celog sistema bude modifikovana da se dobiju amorfni i amorfno-kristalni oksidni slojevi, čime se ispoljava visoka aktivnost ovog sistema u kompozitu (*Purenović, 1978*). Dakle, kao što je već rečeno, na niskom parcijalnom pritisku kiseonika se odigravaju uobičajene nestehiometriske reakcije, kada jedna komponenta (u ovom slučaju kiseonik) napušta kristal. Odgovarajuća reakcija defekta je sledeća (*Purenović, 1994; Rahaman 2003*):

$$O_O^x \leftrightarrows \frac{1}{2}O_2(g) + O_{\square}^{\bullet\bullet} + 2e' \qquad (4.7)$$

Odlaženjem kiseonika iz rešetke formira se vakancija ($O_{\square}^{\bullet\bullet}$). Imajući na umu da je odlazeći kiseonik neutralan molekul, znači da nastaju dva kvazi-slobodna elektrona koja se lako mogu pobuditi u provodnu zonu, što omogućuje odvijanje redoks procesa u kompozitu.

Mikrolegirani aluminijum sa kalajem, pokazuje veliku aktivnost u poređenju sa termodinamičkim potencijalom Al^{3+}/Al, koji za čist aluminijum iznosi –1.66 V vs. NHE [*Purenović, (Patent 669/92), 1992*]. Aktivacija se manifestuje pomeranjem stacionarnog – korozionog potencijala u negativnu oblast u odnosu na čist aluminijum (-0,6 V vs NHE) uz polarizaciju bez pojave pasivnog stanja, čak i pri velikim gustinama struje anodnog rastvaranja, što se manifestuje kao mali nagib anodnog dela polarizacione krive (*Purenović,*

1978). Dakle, dodavanje mikrolegirajućeg Sn značajno pomera potencijal mikrolegiranog aluminijuma u negativnom smeru, povećavajući tako elektrohemijsku aktivnost mikrogalvanskih spregova (*Purenović, 1978; Gudic i sar., 2010*).

U toku sinterovanja kompozita, dešavaju se značajne promene u strukturi, makro- i mikromorfologiji alumosilikatne matrice. Naime, polikristalna alumosilikatna keramika sa amorfizovanim granicama zrna i subzrna, gde glavnu ulogu ima metalni aluminijum, zatim mikrolegirajući kalaj i nestehiometrijski višak ovih elemenata u keramici formirajući makro-, mezo- i mikropore sa veoma napregnutim granicama zrna i intergranularnim prostorom, zbog čega je privremeno smanjena pokretljivost granica zrna i inhibiran rast zrna (*Cvetković, 2008*). Ovo naprezanje, rezultat je međusobne interakcije mikrolegirajućih elemenata, prisutnih primesa i defekata, uz obavezno sinergično dejstvo prisutnih dislokacija. Ako se stvore uslovi u kompozitu, da granica zrna i intergranularni prostor bude pod visokim mehaničkim naprezanjima, onda u određenom trenutku, kada se pređe granica elstičnosti kristalnih zrna, nastupa proces fragmentacije krupnih kristalnih zrna u veći broj mikrokristalita i dolazi do znatnog pokretanja dislokacija, a sa njima i migracija prisutnih primesa po intergranularnom prostoru tek stvorenih mikrokristalnih zrna. Zbog ozbiljne preraspodele mikrolegirajućih dodataka i primesa na veliki broj mikrokristalnih zrna, dolazi do stvaranja nanostrukturnih filmova, klasterskih struktura i većeg broja defektnih centara, uz pojavu mikroporoznosti u kompozitu. Dakle, u kompozitu ne postoji ravnoteža između mikrofaza u sistemu čvrsto-čvrsto, već naprotiv, stalna aktivnost i određena ireverzibilnost, tako da je bilo kakvo ispitivanje strukture i morfologije samo registrovanje trenutne mikrostrukture, jer je ona mnogo zavisna od vremena. Procesi stalno postoje, a kontinuirano se odvijaju.

Aluminijum i kalaj u sadejstvu sa drugim primesama u keramici uzrokuju drastične promene strukturno osetljivih osobina i elektrohemijske aktivnosti. Aktivni kompozit *KPM1* u kontaktu sa sintetičkom vodom koja sadrži mangan vrši njegovu redukciju, pri čemu se on deponuje u makro-, mezo- i mikropore. Elektrohemijska aktivnost je obezbeđena elektrohemijskim potencijalom aluminijuma i slobodnim elektronima koji učestvuju u redoks proesu:

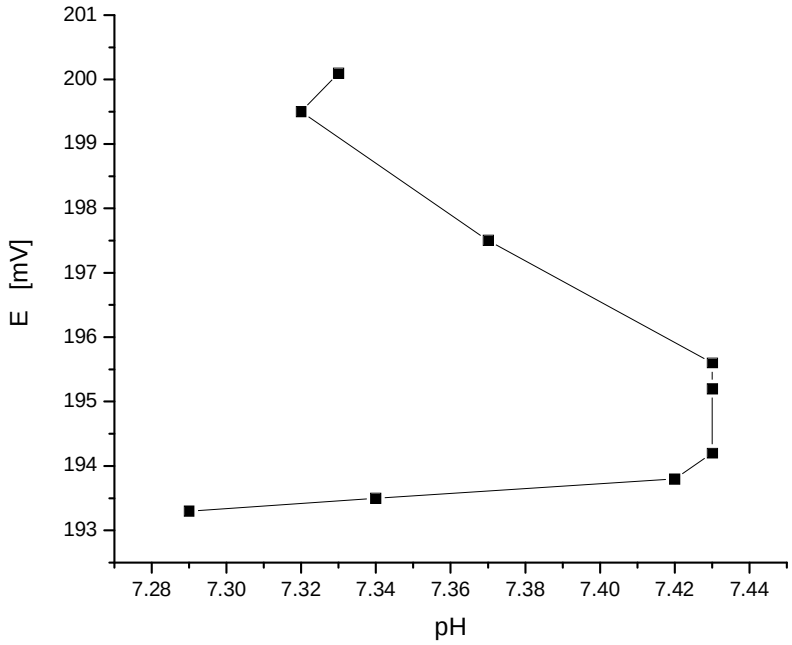
$$2Al_{(s)} + 3Mn^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Mn_{(s)} \qquad (4.8)$$

Deponovani mangan u čvrstoj fazi (s) na mikrokatodama kompozitnog materijala može kasnije formirati odvojene klastere i sopstvene tanke metalne slojeve [*Purenović* (*Cvetković) i sar., 2009; Wei, 2010*]. Proces redukcije se odvija sve dok Al^{3+} nastavljaju da solvatizuju (aq). Modelna redoks reakcija (4.8) je pomerena potpuno udesno, jer pokretljivi Al^{3+} joni reaguju sa OH^- jonima iz sintetičke vode dajući teško rastvorni $Al(OH)_3$. Kada se interakcija sintetičke vode, koja sadrži visoke koncentracije Mn^{2+} (> 1 g/dm^3), odvija sa masivnim loptastim

komadićima kompozita, umesto sa kompozitom u usitnjenom - izmrvljenom stanju, proces redukcije Mn^{2+} se može vizuelno pratiti jer se pojavljuju crne mrlje po površini kompozita koje vode poreklo od elementarnog mangana, definišući tako oblasti sa izraženim redukcionim karakteristikama, inače vrlo heterogenog kompozita. Ovo je jedan od dokaza da kompozit poseduje makro- i mikrogalvanske spregove, kao oblasti sa visokom elektrohemijskom aktivnošću, koja je dovoljna da lako redukuje i deponuje iz vode metalne katjone; kako sa znatno pozitivnijim potencijalom od mikrolegiranog aluminijuma, tako i metalne katjone sa vrlo negativnim elektrodnim potencijalom, kao što je to u ovom slučaju mangan. Inače, predmetni problem savremenih tehnologija u svetu je upravo iznalaženje mogućnosti uspešne redukcije Mn^{2+} i Mn(IV), upravo zbog vrlo negativnog potencijala, koji je negativniji od standardnog elektrodnog potencijala cinka i ozbiljno se primakao standardnim potencijalima Ti, Zr, Al i Mg. Zbog promene efektivne valentnosti mangana i postojanja brojnih koloidnih formi ovog metala, u toku elektrohemijskih procesa dolazi do manifestovanja složenih jonskih vrsti i formi mangana, tako da se znatno komplikuje proces redukcije. Zato je i cilj ove disertacije, da se ovaj složeni predmetni problem uklanjanja mangana iz pitkih i otpadnih voda, rešava putem odvijanja procesa u sistemu kompozit – sintetička voda, gde je redoks proces ostvaren putem makro- i mikrogalvanskih spregova, sa elektronima od jonizovanog - oksidovanog aluminijuma mikrolegiranog sa kalajem, a za koloidne forme mangana, zbog prisustva loklanih električnih polja i naelektrisanih koloidnih čestica, dolazi do elektroforetskog taloženja u porama, kao i dodatnim zahvatanjem na pojedinim aktivnim površinskim centrima gde se mogu pojaviti površinska adsorpciona jedinjenja mangana tipa Šilova (*Aleskovskij, 2000*).

4.2.2. Interakcija kompozitnog materijala sa jonskim i koloidnim formama mangana u sintetičkim vodama

Sobzirom da je predmet i cilj disertacije usmeren na interakciju kompozita u sistemu kompozit-voda, a imajući u vidu da je kompozit veoma složeni nehomogeni sistem, sa prisustvom velikog broja faza različite mikromorfologije, strukture i sastava, kao i neminovno prisustvo makro-, mezo- i mikropora, razvijene specifične površine, očekuju se veoma složene interakcije. Zapaženo je da se interakcija kompozita *KPM1* sa vodom, nakon krakog vremena, manifestuje tako da dolazi do smanjenja redoks potencijala destilovane vode, kao što je prikazano na **Sl. 4.18**.

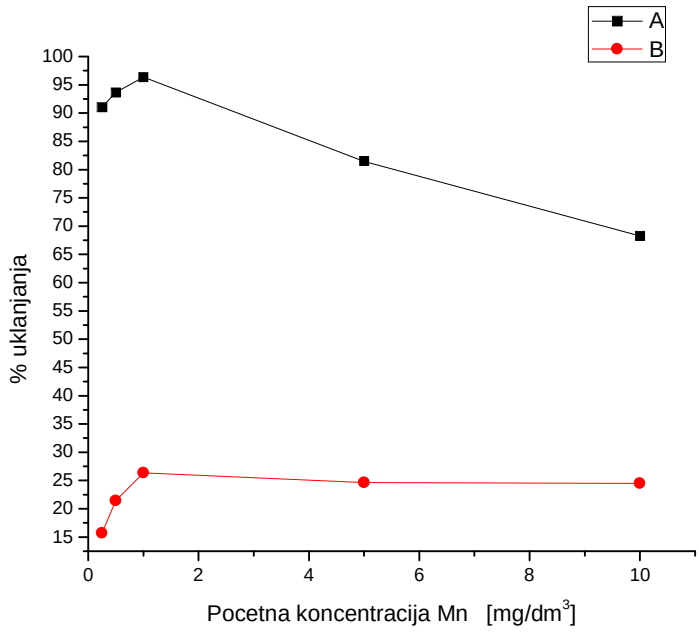


Sl. 4.18. Zavisnost redoks potencijala vode od pH vrednosti u toku interakcije kompozita sa destilovanom vodom

Kao što pokazuje **Sl. 4.18**, od početnog potencijala destilovane vode oko 200 mV, došlo je do pomeranja potencijala u negativnu oblast, koja je praćena sa određenim promenama pH vrednosti. Dakle, došlo je do promene rH_2 faktora i redoks svojstava sistema kompozit – voda. Ovo potvrđuje činjenicu da je kompozit elektrohemijski aktivan u kontaktu sa vodom, usled postojanja velikog broja mikrokatodnih i mikroanodnih oblasti u njegovoj strukturi. U toku interakcije sa vodom, aluminijum iz kompozita se elektrohemijski rastvara u vodi, dajući elektrone koji učestvuju u brojnim redoks reakcijama vode formirajući redukovane vrste (molekule, jone i radikale), kao što su H_2, $OH^{\bullet}$ itd. (*Cvetković, 2008*).

TDS vrednost destilovane vode odmah nakon 20 min kontaktiranja sa keramičkim kompozitom bila je 16 mg/dm^3. Povećanje TDS vrednosti je najverovatnije posledica rastvaranja Al^{3+}, Mg^{2+}, Na^{+}, SiO_3^{2-} iz kompozita. Međutim, u toku vremena Al^{3+} i SiO_3^{2-} joni podležu hidrolizi i polimerizacionim reakcijama koje su praćene spontanim koagulkaciono-flokulacionim procesima, što se zapaža kao voluminozni talog posle dužeg stajanja i što dovodi do opadanja vrednosti TDS u toku vremena.

Međutim, pri interakciji sistema kompozi-sintetička voda u kojoj je prisutan mangan u jonskom ili koloidnom obliku, kao što to pokazuje dijagram na **Sl. 4.19**, došlo je do smanjenje koncentracije jonske i koloidne forme mangana u sintetičkoj vodi.

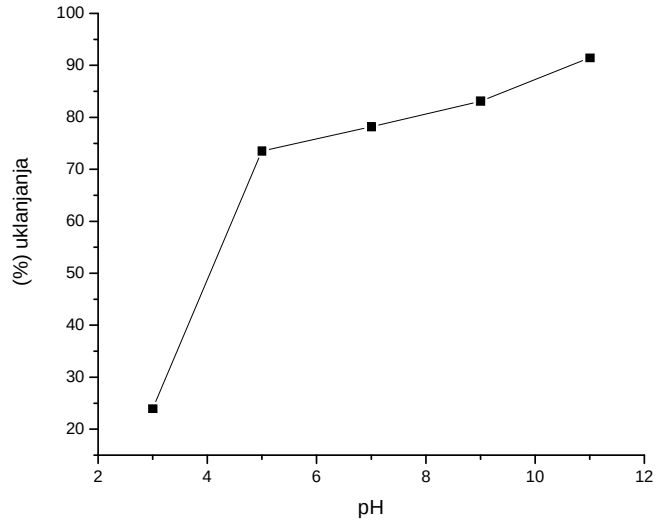


Sl. 4.19. Stepen uklanjanja Mn^{2+} (A) i koloidnog MnO_2 (B) iz sintetičke vode (doza kompozita, 2 g/dm^3; vreme kontaktiranja, 20 min; početna koncentracija mangana 0.25 – 10 mg/dm^3; početna pH 5.75 ± 0.1; temperatura, 20 ± 0.5°C).

Prosečna pH vrednost sintetičkih voda jonskog i koloidnog mangana je pre tretmana bila 5.75, dok je posle 20 min kontakta sa kompozitnim materijalom, prosečna pH vrednost povećana na 6,70. Što se tiče stepena uklanjanja, zapaža se da procenat uklanjanja Mn^{2+} i koloidnog MnO_2 raste za opseg početnih koncentracija 0,25-1,0 mg(Mn)/dm^3, a onda opada sa daljim povećanjem početnih koncentracija. Optimalni stepen uklanjanja se tek postiže za početne koncentracije mangana do 1 mg/dm^3, što pokazuju prevojne tačke na krivama sa **Sl. 4.19**. Posle interakcije sintetičke vode sa kompozitom u trajanju od 20 min, koncentracija mangana se smanjuje od polaznih 250 µg/dm^3 - 1000 µg/dm^3 na vrednost ispod 50 µg/dm^3, koja je definisana kao MDK, po standardima u Republici Srbiji.

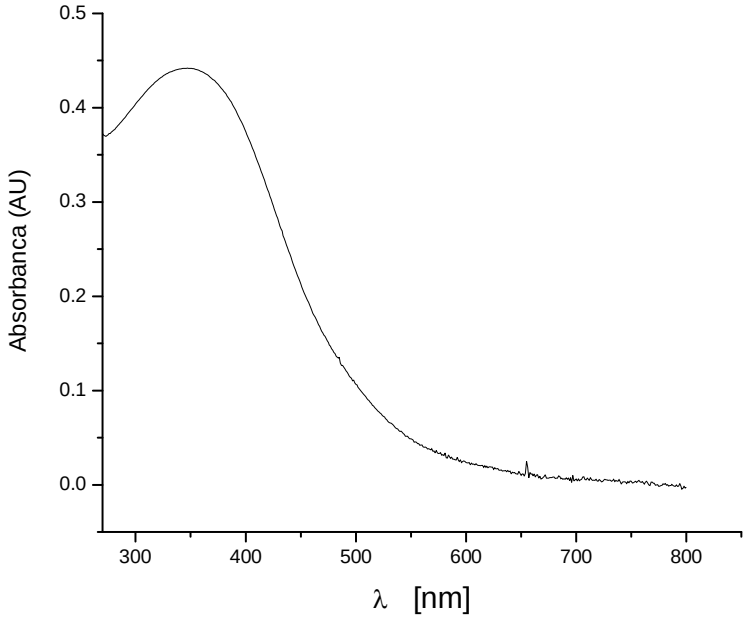
Kao što to pokazuje dijagram na **Sl 4.20**, uticaj pH vrednosti pokazuje najpre nagli porast stepena uklanjanja pri porastu pH vrednosti u oblasti od 3-5, kada se ostvaruje stepen uklanjanja od 75%. Dakle, na dijagramu se uočava oštar prelaz na pH 5, gde dalje povećanje pH povećava stepen uklanjanja jonske vrste mangana sa 75 na 90 % za porast pH vrednosti od 5-12. Pri nižim pH vrednostima, zbog povećanja koncentracije H^+ jona, nije moguće izbeći njegovu paralelnu redukciju u molekule vodonika, pa tako imamo nadmetanje dva istovremena katodna procesa (*Cvetković, 2008*). Uprkos paralelnom izdvajanju vodonika direktnom redukcijom H^+ ili molekula vode, nije moguće rastvaranje deponovanog mangana, čak ni na znatno nižim pH vrednostima. Razlog takvom ponašanju se nalazi u pogodnoj

elektrohemijski aktivnoj morfologiji i strukturi kompozita *KPM1*, gde amorfni mikrolegirani aluminijum vrši protektorsku zaštitu bilo kojeg depozita metala, čiji je potencijal pozitivniji od stacionarnog potencijala mikrolegiranog aluminijuma. Jedini dodatni proces koji je moguć je navodoničenje deponovanog mangana sa atomskim vodonikom i proces njegove mikroamorfizacije usled delovanja visokog pritiska tek molekulizovanog vodonika. Drugim rečima, moguć je proces fragmentacije zrna depozita, bez obzira na to da li se radi o tek deponovanom manganu ili o bilo kojem depozitu koji je ostvaren primarnim procesima sinteze i sinterovanja kompozita. Na višim pH vrednostima, moguća je koprecipitacija koloidnih vrsta mangana na kompozitu i tek stvorenom $Al(OH)_3$, potpomognuta elektroforetskim procesima. Upravo zato, zapaženo je efikasnije uklanjanje Mn^{2+} na pH većem od 7-8 koje se može pripisati precipitaciji Mn hidroksida (*Shafaei, 2010*).



Sl. 4.20. Uklanjanje Mn^{2+} iz sintetičke vode u funkciji pH vrednposti rastvora (početna koncentracija Mn, 5 mg/dm^3; doza kompozita, 2 g/dm^3; vreme kontaktiranja, 20 min; temperatura, 20 ± 0.5°C).

U cilju svestranije i preciznije karakterizacije jonskih vrsti i koloidnih formi mangana u sintetičkoj vodi, koja bi korisno poslužila, ne samo za razjašnjenje stepena uklanjanja, nego i karakter za rezidualne koncentracije mangana u sintetičkoj vodi, snimljen je apsorpcioni spektar koloidnog MnO_2 u UV i vidljivoj oblasti. Kao što to pokazuje **Sl. 4.21**, vidi se široka traka sa maksimumom na talasnoj dužini od na 349,5 nm. Pikovi jonskih vrsti mangana, pre svega MnO_4^- jona, koje bi trebalo očekivati u opsegu talasnih dužina 500-600 nm, na ovom spektru se ne uočavaju. Upravo ova oblast od 400 – 700 nm ukazuje da je sva količina permanganata prevedena u koloidni MnO_2.



Sl. 4.21. UV-vis apsorpcioni spektar koloidnog MnO_2, C(Mn) = 2.5 mg/dm^3.

Na osnovu prethodno izvedenog prikaza, analize i diskusije rezuiltata, vredi istaći da se efiksanost uklanjanja koloidnog MnO_2 može pripisati elektrohemijskim, elektroforetskim i adsorpciono-sorpcionim procesima koji se odvijaju na kompozitu i na tek stvorenom $Al(OH)_3$. Sa **Sl. 4.19** se uočava, takođe, da je u toku interakcije kompozita sa sintetičkom vodom, u manjoj meri uklonjen koloidni MnO_2 u odnosu na jonsku formu Mn^{2+}, što je normalno očekivati, imajući veoma složenu strukturu koloidne micele MnO_2. U ovoj disertaciji, poznavajući koloidno stanje mangana i onako kako su ga tumačili brojni autori, napravljen je model koloidne čestice, prikazan jednačinom (4.9).

$$\{m[MnO_2]nSO_4^{2-}\ 2(n-x)K^+\}2xK^+ \qquad (4.9)$$

Kao što to pokazuje model, potencijal određujući joni u strukturi micele su SO_4^{2-}. Oni su adsorbovani u primarnom sloju na česticama MnO_2 i odgovorni su za stabilnost koloida i njegovo ponašanje u spontanom statičkom električnom polju, koje je ostvareno egzistencijom mikrogalvanskim spregovima i neekvipotencijalnošću površine kompozita *KPM1*. Elektrostatička naelektrisanja u kompozitu, naročito na razvijenim porama, kao i prelazna naelektrisanja tek stvorenog $Al(OH)_3$ pogoduju uklanjanju koloidne forme mangana. U toku elektrohemijske interakcije sintetičke vode koja sadrži Mn^{2+} i koloidni MnO_2 sa kompozitom dolazi do prelaska Al^{3+} jona u rastvor povećavajući tako TDS vrednost kao što se može videti u Tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Rezultati analize sintetičke vode pre i posle tretmana kompozitnim materijalom

C_0(Mn) mg/dm^3	TDS (mg/dm^3)	pH	C(Mn) mg/dm^3	TDS (mg/dm^3)	pH
Pre tretmana Mn^{2+} sintetičke vode			Posle tretmana Mn^{2+} sintetičke vode		
0.25	3	5.75	0.0223	17	6.65
0.50	7	5.73	0.0318	21	6.71
1.0	10	5.71	0.0363	25	6.72
5.0	14	5.70	0.9271	29	6.70
10.0	28	5.76	3.9773	39	6.58
Pre tretmana MnO_2 sintetičke vode			Posle tretmana MnO_2 sintetičke vode		
0.25	3	5.82	0.2108	18	6.73
0.50	6	5.75	0.3928	22	6.71
1.0	11	5.71	0.7366	25	6.72
5.0	14	5.72	3.768	29	6.75
10.0	28	5.75	7.549	39	6.67

U prvih 20 min praćenja uklanjanja mangana nije zapažena koagulacija koloidne forme usled oslobađanja Al^{3+} jona, ali je nađeno da se njihova kritična koncentracija koja izaziva koagulaciju dostiže tek nakon 35-40 min kontaktiranja kompozita sa sintetičkom vodom. Dakle, ne sme se izgubiti iz vida da se na ovaj način vrlo efiksno može uklanjati koloidna forma mangana ne samo elektrohemijskim, elektroforetskim i adsorpciono-sorpcionim procesima koji se odvijaju na kompozitu već i jonima Al^{3+}, nastalih spontanim elektrohemijskim rastvaranjem metalnog aluminijuma iz kompozita. Inicijalno rastvaranje pojedinih deponovanih formi mikrolegiranih depozita i slojeva aluminijuma sa kalajem unosi aluminijum i kalaj u rastvor, ne samo elektrohemijskom oksidacijom aluminijuma već dolazi do odvajanja pojedinih fragmenata i sitnih zrna oblivenih gasovitim vodonikom i njihovo dispergovanje u sintetičku vodu, u kojoj naknadnim procesom hemijskog rastvaranja sav aluminijum iz disperznih čestica odlazi u vidu jona ili koloidne forme, ali pritom dolazi do

redepozicije suspendovanog kalaja na aktivnim centrima površine (*Purenovic 1978; Gudic 2010*), tako da isti nije mogao da se detektuje kao sastojak u vodi i najsavremenijom ICP-OES metodom.

Aluminijumovi joni, koji su generisani u toku elektrohemijskog procesa uklanjanja mangana, grade monomere kao što su $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ i $Al(OH)_4^-$. U toku vremena ovi monomeri imaju tendenciju da polimerizuju u opsegu pH 4-7, što kao rezultat daje formiranje amorfnog taloga hidroksida aluminijuma prema kompleksnoj precipitacionoj kinetici. Postoje publikacije koje izveštavaju da u sistemu postoje mnoge polimerne vrste kao što su $Al_6(OH)_{15}^{+3}$, $Al_7(OH)_{17}^{+4}$, $Al_8(OH)_{20}^{+4}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{+5}$ (*Can i sar., 2003*). Prosečna koncentracija aluminijuma odmah nakon 20 min interakcije kompozita sa Mn^{2+} sintetičkom vodom je iznosila 0,2131 mg/dm^3 i uključuje sve gore navedene monomerne i polimerne hemijske vrste, koje nisu koagulisane. Posle dužeg vremena stajanja koncentracija aluminijuma ima tendenciju da se smanjuje, dostižući vrednost koja je ispod 0,1 mg/dm^3, usled precipitacije slabo rastvornog taloga $Al(OH)_3$.

Povećanje pH vrednosti u toku eksperimenata se može objasniti elektrohemijskim i hemijskim reakcijama, koje se odigravaju u sistemu kompozit-sintetička voda. Redukcija vode na katodnim delovima komkpozita - jdnačina (4.10), elektrohemijsko rastvaranje aluminijuma - jdnačina (4.11) i protolitičke reakcije jednačina (4.12 - 4.16) povećavaju pH vrednost, jer se genmerišu OH^- joni.

$$H_2O + e^- \leftrightarrows 1/2H_2 + OH^- \quad (4.10)$$

$$2Al + 6H_2O \leftrightarrows 2Al^{3+} + 3H_2 + 6\,OH^- \quad (4.11)$$

$$Al(OH)_4^- + H^+ \leftrightarrows Al(OH)_3 + H_2O \quad (4.12)$$

$$Al(OH)_3 + H^+ \leftrightarrows Al(OH)_2^+ + H_2O \quad (4.13)$$

$$Al(OH)_2^+ + H^+ \leftrightarrows Al(OH)^{2+} + H_2O \quad (4.14)$$

$$Al(OH)^{2+} + H^+ \leftrightarrows Al^{3+} + H_2O \quad (4.15)$$

$$Al(OH)_3(s) \leftrightarrows Al^{3+} + 3OH^- \quad (4.16)$$

Svi pomenuti mehanizmi uklanjanja mangana su međusobno povezani i utiču jedan na drugi. Zbog toga je teško odrediti u kojoj meri svako od njih doprinosi uklanjanju mangana, jer je proces uklanjanja veoma kompleksan i neselektivan uprkos težnji da se napravi kompozit, koji će imati preferentni afinitet prema jonskim i drugim oblicima mangana. Međutim, na osnovu ostvarenog amperčasovnog kapaciteta dobijenog kompozita, može se projektovati ukupna teoretska količina elektrohemijski deponovanog mangana, koja direktno

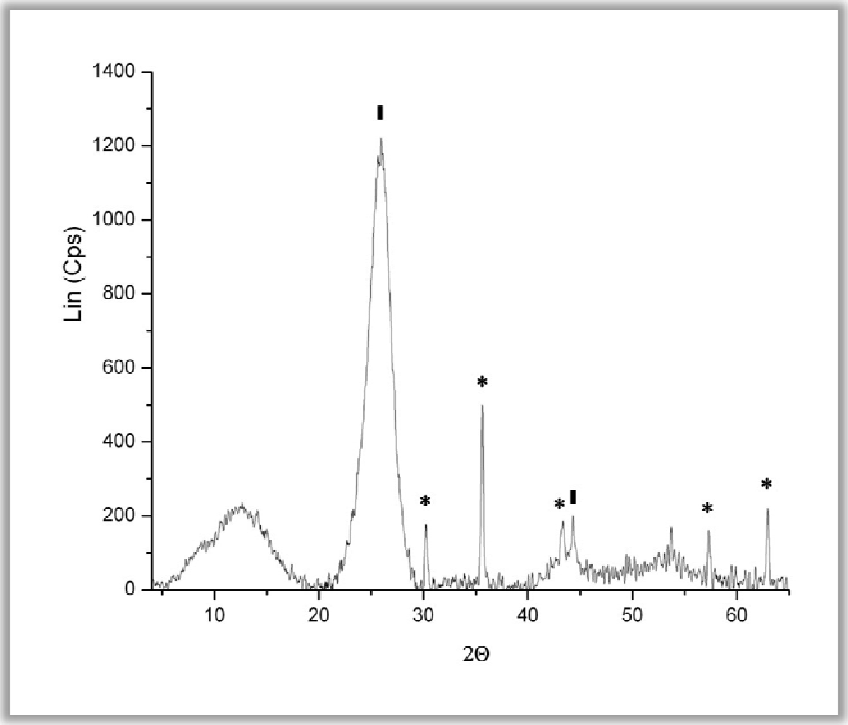
zavisi od količine upotrebljenog elektrohemijski aktivnog aluminijuma u sintezi kompozita. Na ovaj način se može predvideti elektrohemijska aktivnost kompozita i vreme trajanja njegove aktivnosti, projektovanjem sastava kompozita pre njegove sinteze. Na osnovu teorijskih proračuna, 1 g ovog kompozita može elektrohemijski deponovati oko 30 mg Mn iz Mn^{2+} rastvora, što je, imajući u vidu realne koncentracije mangana u pitkim i podzemnim vodama, veoma zadovoljavajući rezultat, jer se sa jednim gramom može prečistiti nekoliko metara kubnih vode.

Selektivnost *KPM1* kompozita u uklanjanju pojedinih štetnih sastzojaka iz vode se zasniva na njegovoj elektrohemijskoj aktivnosti, odnosno izraženoj negativnoj vrednosti redoks potencijala aktivnih komponenata i faza u kontaktu sa vodom. Naime, hemijske vrste koje su prirodno prisutne u svim izvorskim i pitkim vodama, kao što su joni alkalnih i zmenoalkalnih metala (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+), ne učestvuju u elektrohemijskim reakcijama redukcije zbog svog elektrodnog potencijala koji je negativniji od istog za aluminijum, pa je njihovo uklanjanje kompozitom zanemarljivo i u vezi je sa adsorpciono-sorpcionim procesima. U procesima interakcije kompozit-voda, preferentna depozicija je omogućena kod onih metala koji imaju znatno elektropozitivniji stacionarni-elektrodni potencijal. Upravo zbog toga će se iz vodenih rastvora elektrolita najpre izdvajati plemeniti metali, kao npr. bakar, čiji je potencijal veoma blizak reverzibilnom vodoničnom potencijalu. Isto tako, joni metala, čiji je potencijal znatno negativniji od potencijala redukcije vodonika i relativno blizu stacionarnom potencijalu mikrolegiranog aluminijuma, će se vrlo teško ili sve teže i teže redukovati iz vode, gde tu gornju nepovoljnu granicu imaju Mn i As. Zato nije čudo što se uparvo ovi metali teško uklanjaju iz pitkih i podzemnih voda. Bez obzira na prethodno diskutovane procese i pojave, rezultati ispitivanja interakcije materijala *KPM1* sa Mn^{2+} i koloidnim MnO_2 ukazuju da se isti uspešno uklanjaju korišćenjem kompozita *KPM1*, uprkos činjenici što mangan ima prilično negativni elektrodni potencijal (-1,18 V)

Sprovedena tehno-ekonomska analiza upotrebe kompozita za uklanjanje mangana je pokazala brojne pogodnosti u odnosu na konvencijalne procese, kada se materijal koristi u kontaktnim kolonama i reaktorima, kao delovima modernih kompaktnih modularnih postrojenjima za prečišćavanje vode (*Purenović, 2010*). Male količine otpadnog mulja i iskorišćeni kompozitni materijali se mogu lako solidifikovati u betonske blokove kao pasivni otpad.

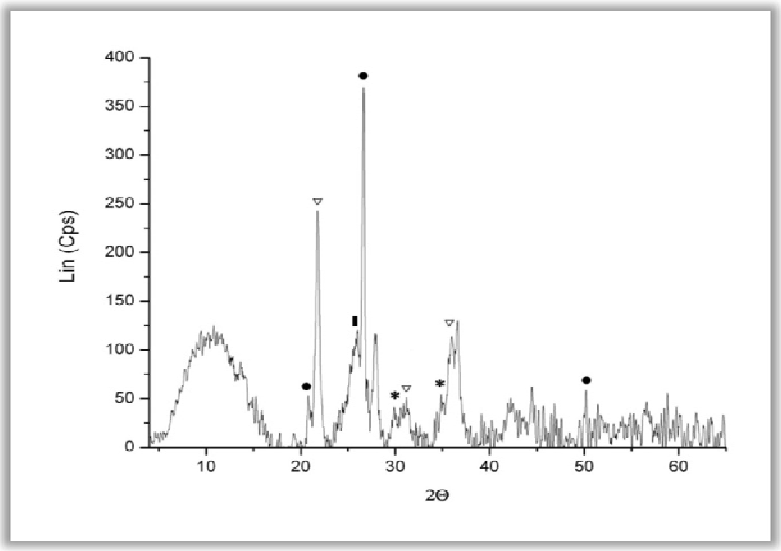
4.3. Sinteza, sinterovanje i karakterizacija kompozita za uklanjanje S^{2-}, derivata jona sumopra i koloidnog S iz vode na bazi matrica bentonita i grafita, legiranjem i mikrolegiranjem sa gvožđem i mikrolegiran bakrom – kompozit *KPM2*

Rezultati rendgenostrukturne analize grafita posle modifikacije su prikazani na **Sl. 4.22.**



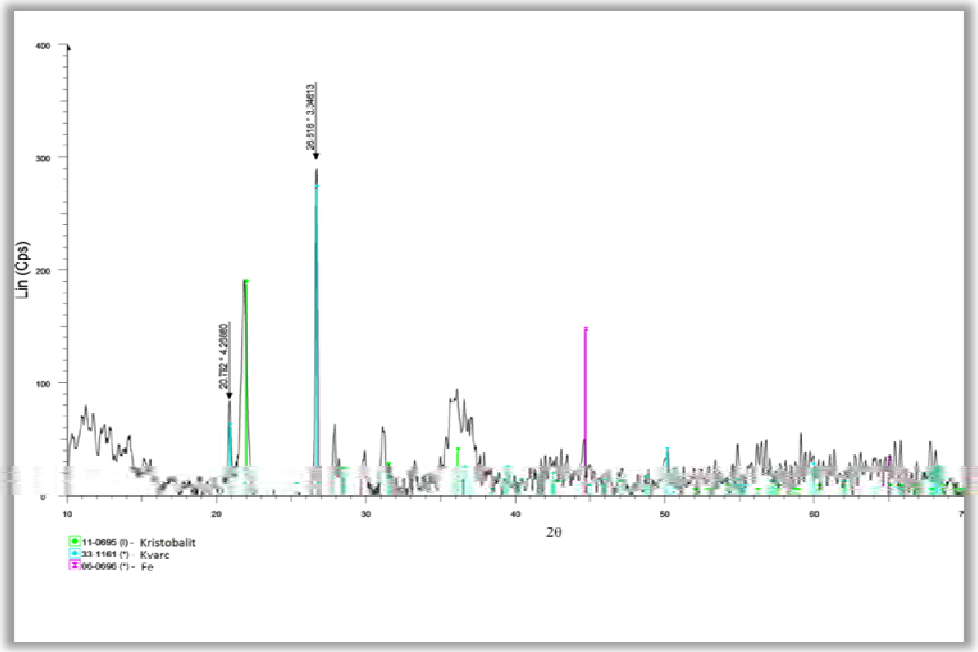
Sl. 4.22. Rendgenski diftaktogram modifikovanog grafita

Diskretni pikovi za maghemit su na difraktogramu označeni zvezcicom (*), što ukazuje da je prisutan kao kristalna faza (**Sl. 4.22**). U opsgu 2θ vrednosti 5-20°, zapaža se difuzni maksimum koji ukazuje na prisustvo amorfnih faza. Iako se na osnovu Ellingham-ovog dijagrama očekuje pojava elementarnog gvožđa, njegovo postojanje se ne može utvrditi na osnovu ovog difraktograma jer se pik za gvožđe preklapa sa pikovima za grafit. Poret toga, postoji mogućnost da se gvožđe javi i kao amorfna legura koja daje difuziono rasejanje rentgenskog zračenja i razvučene pikove. Širok pik koji odgovara grafitu (▮) na oko 26° je pomeren za oko 1° ka manjim uglovima difrakcije, u odnosu na one koje se očekuju za nemodifikovani grafit. Ovo pomeranje najintenzivnijeg pika grafita ukazuje na činjenicu da je došlo do parcijalne amorfizacije i razlistavanja (eksfolijacije) grafita u toku hemijsko-termičke modifikacije. Difraktogram kompozita je prikazan na **Sl. 4.23** i na njemu se ne uočavaju pikovi koji potiču od montmorilonita, što ukazuje da je kristalna slojevita struktura montmorilonita narušena i da je došlo do amorfizacije, slično kao kod kalcinisanog bentonita.



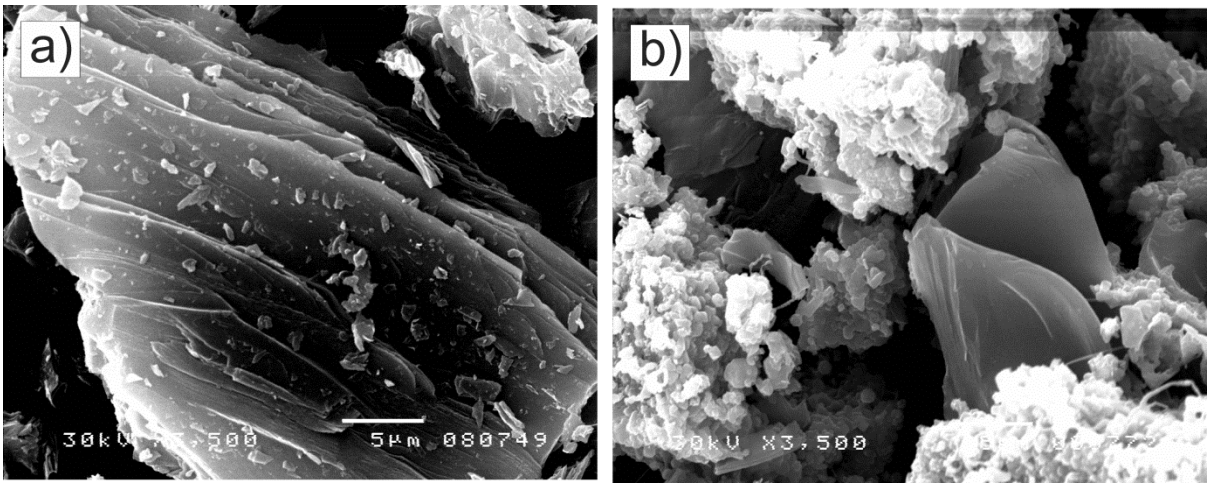
Sl. 4.23. Rentgenski diftaktogram kompozita *KPM2*

Međutim, jasno se uočavaju pikovi koji potiču od neglinenih minerala, kristobalita (∇) i kvarca (•), kod kojih je došlo do amorfizacije ali samo u vidu vrlo tankog sloja na površini, koji ne narušava značajno izgled diskretnih pikova kristobalita i kvarca na difraktogramu kompozita. Pik koji se javlja na uglu difrakcije 2θ oko 44,8° može da potiče od elementarnog gvožđa ili od grafita. S obzirom da grafit ima difrakcione maksimume koji se poklapaju sa gvožđem i drugim komponentama iz kompozita, izvršeno je njegovo uklanjanje i ponovo je snimljen difraktogram, prikazan na **Sl. 4.24**, na kome je utvrđen pik koji odgovara elememtarnom gvožđu. Istovremeno, primećuje se odsustvo pika na 26,6° 2θ, koji je karakterističan za grafit i jasnije se zapažaju pikovi kristobalita.



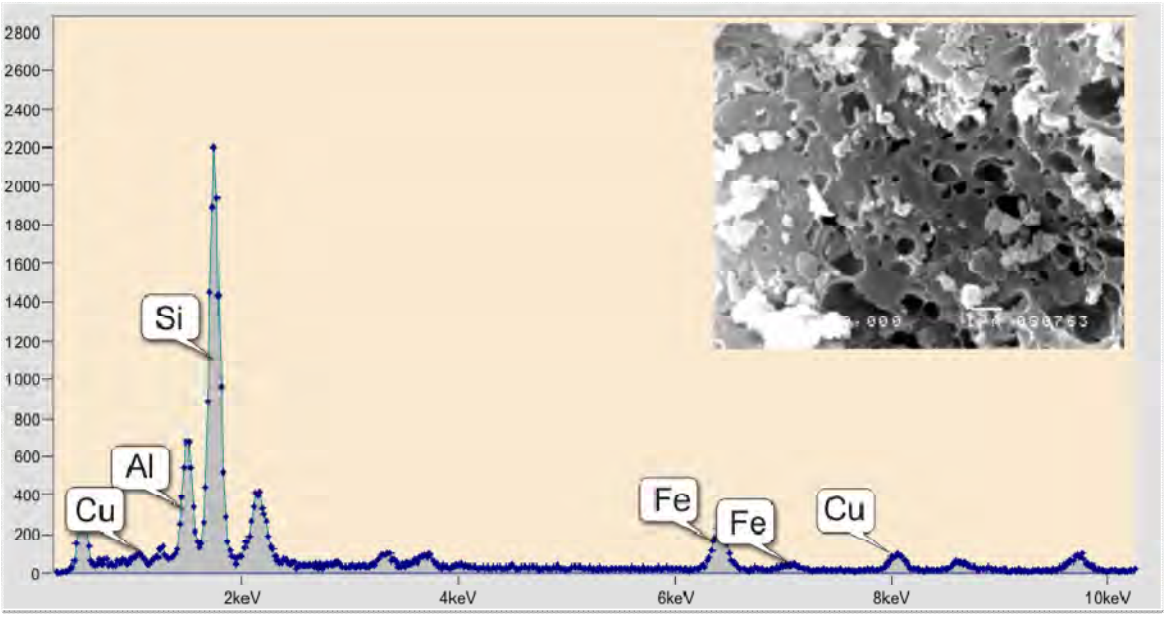
Sl. 4.24. Difraktogram kompozita *KPM2* nakon uklanjanja grafita

Nakon modifikacije grafita dolazi do usitnjavanja kristalnih zrna, delimične razlistavanja i amorfizacije grafita, a oksidi gvožđa (pretežno maghemit) se nalaze na površini čestica grafita ili su prisutni kao posebne čestice, što se može videti sa mikrofotografije date na **Sl. 4.25a i b**.



Sl. 4.25. a) Mikrofotografija čestice grafita pre modifikacije i b) nakon modifikacije

Na kraju, mikromorfologija površine kompozita *KPM2* snimljena elektronskim mikroskopom i odgovarajući EDS spektar su dati na **Sl. 4.26**.



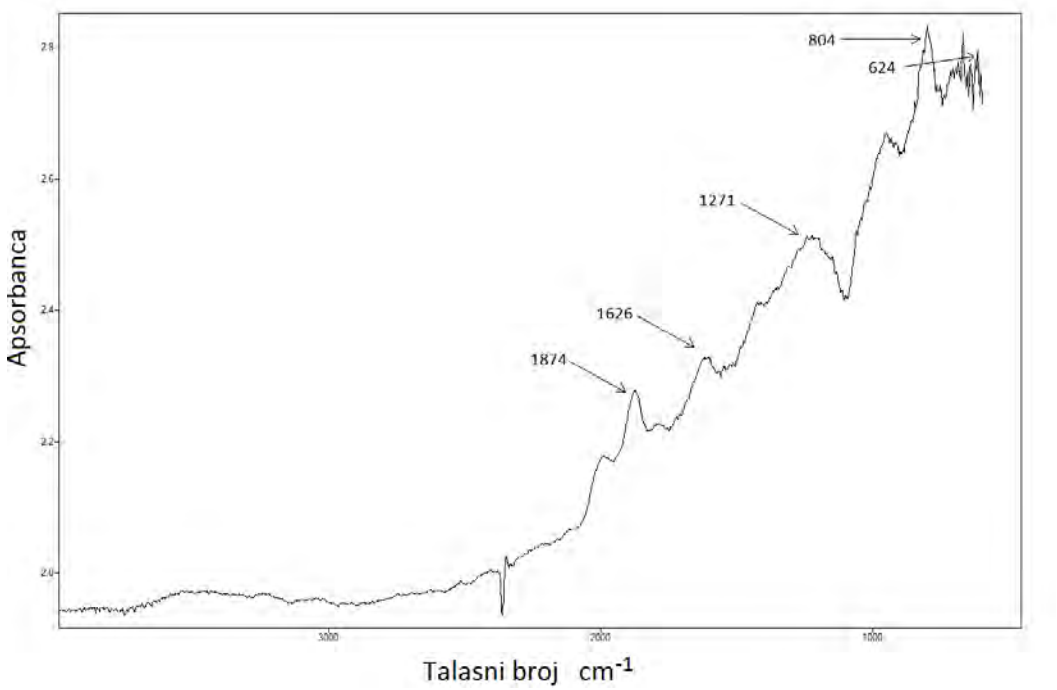
Sl. 4.26. Izgled površine mikrolegirane kompozitne keramike, snimljene SEM mikroskopom i kvalitativni sastav dobijen analizom EDS spektra

Sa slike se može videti vrlo porozna struktura i neuniformna površina. Ovakva struktura je posledica izdvajanja gasova u toku sinterovanja, koji nastaju razlaganjem određenih komponenti, dodatih u postupku pripreme kompozita. Na osnovu mikrofotografije uočavaju

se pore vidljive pod ovim uvećanjem u ospegu 100-1000 nm. Kompozit, dakle, ima višefaznu kristalno-amorfnu strukturu sa nestehiometrijskim sastavom pojedinih faza. Najverovatnije se kristalne faze nalaze utisnute u poroznu amorfnu masu alumosilikatne matrice.

Kao što je već napomenuto, EDS spektri pružaju informaciju o kvalitativnom sastavu keramike i ukazuju na broj prisutnih oksida. Glavni oksidi u uzorcima keramike su oksidi aluminijuma i silicijuma ili alumosilikati, a glavni primesni oksid je oksid gvožđa. Međutim, postoje razlike u intenzitetu EDS pikova elemenata čiji se udeo može dobiti integracijom površine ispod svakog pika. U svakom slučaju, razlikuju se osnovni – dominantni oksidi u odnosu na primesne okside. Na slici su identifikovani i pikovi koji odgovaraju mikrolegirajućem Cu, za čiju se strukturu ne mogu dobiti nikakve informacije sa difraktograma na **Sl. 4.23**, a razlog može biti njegova klasterska struktura, koju odlikuje mali sadržaj nakupina atoma ili njegova amorfna struktura koja ne daje diskretne pikove.

Sledeći analogiju izvedene karakterizacije samo jedne matrice u kompozitu *KPM1*, izvedena je karakterizacija kompozita *KPM2*, a dobijeni ATR-FTIR spektar čvrstog uzorka je prikazan na **Sl. 4.27**.



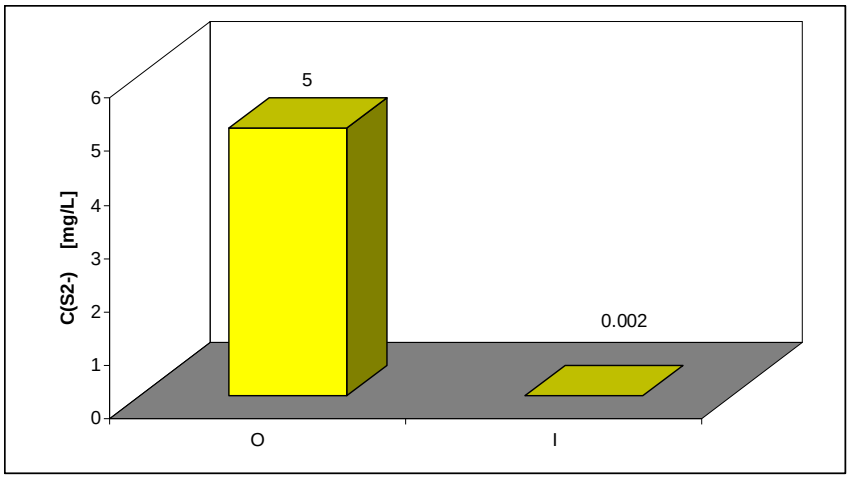
Sl. 4.27. ATR-FTIR spektar kompozita

Kao što to pokazuje spektar sa **Sl. 4.27**, traka na oko 796 cm^{-1} predstavlja valencionu Si-O vibraciju kristobalita, dok pik na 624 cm^{-1} potiče od kuplovanih deformacionih Al-O i Si-O vibracija izvan ravni. Prisustvo kvarca se može objasniti Si-O simetričnom deformacionom vibracijom u opsegu 795-806 cm^{-1}, dok se apsorpciona oblast od 1169 do 1174 cm^{-1} u spektru pojavljuje zbog Si-O asimetrične valencione vibracije, kao posledica suspstitucije Si sa Al.

Apsorpcioni pikovi u opsegu od 1616 do 1619 cm^{-1} i od 1871 do 1876 cm^{-1}, takođe, potvrđuju prisustvo kvarca. Trake koje se pojavljuju u oblasti apsorpcije –OH grupa nisu prisutne ili su veoma malo izražene. Vibracije koje potiču od Si-O veza su pomerene ka većim talasnim brojevima, što ukazuje na proces kondenzacije alumosilikatne strukture i formiranje novih Si-O-Si veza u toku sinterovanja. Pomeranju traka takođe doprinosi supstitucija Si^{4+} sa jonima Fe^{3+}.

4.3.1. Elektrohemijski i hemijski model interakcije mikrolegirane keramike sa sintetičkom vodom koja sadrži S^{2-} jone

Nakon izvedene standardizacije rastvora sintetičke vode, izvršeno je određivanje S^{2-} jona u vodi dobijenoj posle tretmana sa kompozitom i nađeno smanjenje koncentracije S^{2-} jona od polazne 5 mg/dm^3 na 0,002 mg/dm^3, kao što to pokazuje histogram na **Sl. 4.28**. Pri tome, u toku procesa, došlo je i do promene pH sintetičke vode od polaznog pH 9,1 na pH 9,78.



Sl. 4.28. Koncentracija S^{2-} jona u modelnoj vodi (O) i nakon tretmana sa kompozitom (I)

Objašnjenje za ovako efikasno uklanjanje S^{2-} i ostalih frakcija vodonik-sulfida, treba tražiti u fizičko-hemijskim interakcijama kompozita sa modelnom vodom. Glavni procesi u kompozitu su elektrohemijski redoks procesi, u toku kojih se stanje Fe^{3+} iz kompozita redukuje zahvaljujući dovoljno negativnom redoks potencijalu S^{2-}, koji se u toku procesa oksiduje do koloidnog S i drugih različitih oblika polisulfida. Metalizirana površina zrna i prisutna fina i diperzna struktura provodnog grafita, pružaju veću električnu provodljivost generisanih elektrona u redoks procesu. Glavni procesi se odvijaju na mikrogalvanskim spregovima, gde mikrokatode predstavljaju depoziti bakra u strukturi kompozita, kao mikrolegirajućeg elementa, a mikromorfologija i struktura katodnih oblasti uslovljava visoku elektrohemijsku aktivnost mikrogalvanskih spregova. Na drugoj strani, anodnu oblast mikrogalvanskih spregova čine amorfno-kristalni mikroslojevi depozita gvožđa u kompozitu,

tako da se u kontaktu kompozita sa vodom, Fe^{3+} joni gvožđa, stvoreni u reakciji sa sintetičkom vodom, služe kao preferentni prijemnici za pokretne S^{2-} i HS^- jone, gradeći tako površinske sulfide, što je pored ove disertacije potvđeno i rezultatima drugih autora (*Li i sar., 1997; Poulton i sar., 2002; Thanh i sar., 2005; Petre i Larachi, 2008*). Dakle, u poroznoj i veoma razvijenoj strukturi mikrolegirane keramike, deponovanje novonastalih jedinjenja sulfida je moguće u makro-, mezo-, mikroporama, kao i na površinama nestehiomestrijskih faza koje prekrivaju ili dotiču pojedina kristalna zrna i intergranularni prostor. Redoks procesi na mikrogalvanskim spregovima, odvijaju se i traju sve dok ima raspoloživih Fe^{3+} jona.

Na osnovu prikazanih procesa, može se postaviti prihvatljiv mehanizam interakcije koji se može predstaviti kao višestadijumski heterogeni proces na hidroksiliranoj površini, kroz sledeće stadijume (*Li i sar., 1997; Poulton i sar., 2002*).

I) građenje površinskih kompleksa

$$> Fe'''\text{-}OH + HS^- \leftrightarrows > Fe'''\text{-}S^- + H_2O \quad (4.17)$$

II) prenos e^-

$$> Fe'''\text{-}S^- \leftrightarrows > Fe''\text{-}S \quad (4.18)$$

III) oslobađanje oksidovanog proizvoda

$$> Fe''\text{-}S + H_2O \leftrightarrows > Fe''\text{-}OH_2^+ + S^{\cdot -} \quad (4.19)$$

IV) odvajanje Fe^{2+}

$$> Fe''\text{-}OH_2^+ \rightarrow \text{novo površinsko stanje} + Fe^{2+} \quad (4.20)$$

$$8 > Fe\text{-}OH + 8S^{\cdot -} \rightarrow S_8 + 8Fe^{2+} \quad (4.21)$$

V) Fe^{2+} reaguje sa HS^- iz rastvora

$$Fe^{2+} + HS^- \leftrightarrows > Fe\text{-}S + H^+ \quad (4.22)$$

Iz prikazanih jednačina se nedvosmisleno vidi da se uklanjanje sulfida vrši elektrohemijskim putem, kada nastaje koloidni sumpor i hemijskim putem pri čemu nastaje gvožđe(II)-sulfid, FeS.

Kao što je već napomenuto, uloga mikroporoznosti, mikromorfologije i strukture kompozita je odlučujuća za procese interakcije u višefaznom sistemu čvrsto – čvrsto, kao i u sistemu kompozit – tečno. Da bi se ostvarile odgovarajuća poroznost, mikromorfologija i mikrostruktura, moraju da se prethodno dese primarne fizičke promene u toku sinteze i sinterovanja kompozita, gde presudnu ulogu imaju hemijsko-termički procesi. Upravo za vreme sinteze i sinterovanja dolazi do bitne promene mikromorfologije i mikrostrukture,

procesima fragmentacije krupnih zrna u mikrozrna i tada nastaje određena poroznost, koja je dodatno uslovljena razlaganjem organskih anjona soli Fe i Cu i oslobađanjem gasovitog CO_2, koji prolazeći kroz intergranularni prostor uslovljava dodatnu pojavu makro-, mezo- i mikropora (*Pushpaletha, 2003; Cosenza, 2004*). U toku interakcije kompozita *KPM2* i sintetičke vode, nastali koloidni sumpor, kao i FeS, bivaju zarobljeni i deponovani unutar ovih pora i u međuzrnom intergranularnom prostoru, spontanim elektroforetskim procesima (*Purenović 1978, Despić 2000*).

Pored toga, u čvrstom kompozitu, pod uticajem ugljen-dioksida, neizbežno dolazi i do interakcije oslobođenog CO_2 sa grafitnim delom matrice na pogodnoj temperaturi procesa sinterovanja, po sledećoj jednačini:

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)} \qquad (4.23)$$

nastali ugljenik(II)-oksid reaguje dalje sa pojedinim nestehiometrijskim oksidima (Fe_2O_3, CuO itd.) stvarajući tako nove jonske defekte, koji mogu da lociraju slobodne elektrone i nagrade odgovarajuće aktivne centre u strukturi kompozita, koji učestvuju u procesu razmene elektrona u redoks procesima:

$$CO_{(g)} \leftrightarrow O_{\square}^{\cdot\cdot} + 2e^- + CO_{2(g)} \qquad (4.24)$$

Obrazuju se, dakle, kiseonične praznine u kristalnoj rešetci oksida. Materijal pored oksida gvožđa sadrži i elementarno gvožđe i bakar u vidu vrlo malih čestica raspoređenih na zrnima keramike. S obzirom na postojanje elementarnog gvožđa ne može se zanemariti ni proces redukcije H_2S po jednačini:

$$2H_2S + 2e \rightarrow H_2 + 2HS^- \qquad (4.25)$$

Pri tome, stvara se HS^- jon, kao veoma aktivna jonska vrsta za direktnu interakciju sa hidroksilirnim gvožđem ili bakrom ili samo sa Fe^{2+} jonima, čime se proširuje mogućnost u uklanjanju štetnih jonskih vrsta sumpora. Dakle, proces uklanjanja jonskih vrsta sumpora, ne završava se samo redukcijom Fe^{3+} jona, već i redukcijom H_2S, kao što to eksplicitno pokazuje jednačina (4.25).

Naporedo sa prikazanim interakcijama, odvijaju se i interakcije sa površinskim hidroksiliranim jedinjenjima bakra, gde se u kontaktu kompozita sa sintetičkom vodom, odvija interakcija sa HS^- jonima, prema prikazanoj modelnoj jednačini (4.26).

$$> Cu\text{-}OH + HS^- \rightarrow > Cu\text{-}SH + OH^- \qquad (4.26)$$

Sumarno gledano, kompozit ima izvanrednu efikasnost za uklanjanje S^{2-} jona iz sintetičkih i drugih voda i pouzdanije je sredstvo u odnosu na sve poznate metode koje se koriste za ovu svrhu. Pored derivata jona sumpora, postoji i koloidni sumpor u različitim koloidnim formama, pa postavljanjem odgovarajućeg modela koloidnog sumpora sa prisutnim jonskim vrstama u sitetičkoj vodi, kao što je to prikazano jednačinom (4.27).

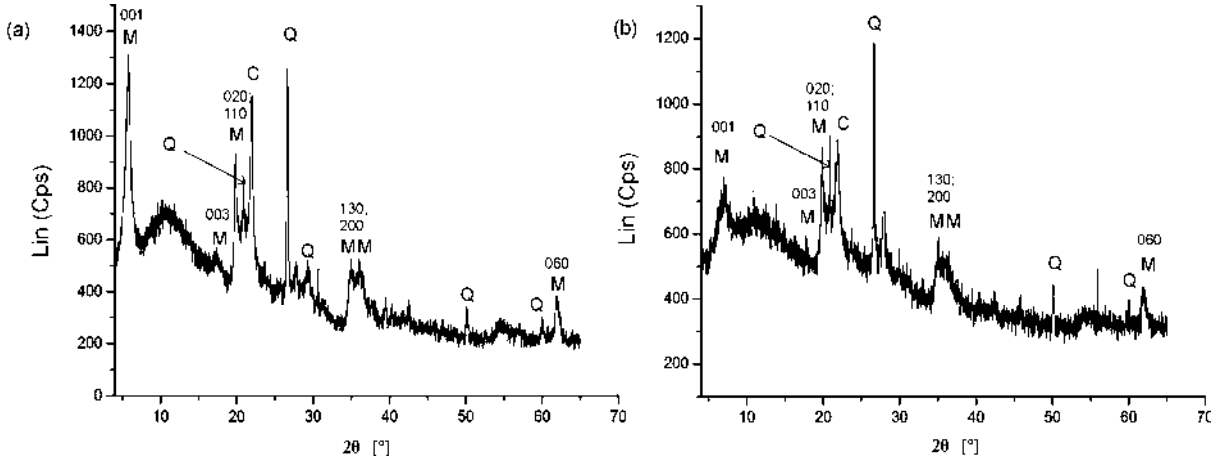
$$\{m[S]nNa^{+}\ 2(n-x)OH^{-}\}2xOH^{-} \qquad (4.27)$$

Dakle, elektroforetsko taloženje koloidnog sumpora će se odvijati u porama, zahvaljujući naelektrisanju koloidne micele, definisane jednačinom 4.18, a uz egzistenciju lokalnog spontanog električnog polja, kao posledica velike gustine statičkog površinskog naelektrisanja i površinske aktivnosti kompozita *KPM2*.

4.4. Prikaz dobijenih rezultata karakterizacije kompozita *KPM3* i uklanjanja Pb(II) jona i koloidnih formi Pb(II)

4.4.1. XRD i SEM rezultati karakterizacije kompozita KPM3

Koristeći se metodologijom istraživanja za kompozite *KPM1* i *KPM2*, snimljeni su difraktogrami kompozita KPM3 i prirodnog bentonita, koji su prikazani na slikama **Sl. 4.29a i b**.



Sl. 4.29. Difraktogram prirodnog a) bentonita i b) kompozita *KPM3*

Za razliku od XRD analize matrice u kompozitima *KPM1* i *KPM2*, za kompozit *KPM3*, posebna pažnja je obraćena na položaje pikova rastojanja između ravni odgovarajućih indeksa d_{001}, d_{003}, $d_{020\text{-}110}$, $d_{130\text{-}200}$ i d_{060}. Kod prirodnog bentonita gore navedeni indeksi ravni se uočavaju na uglovima refleksije 2θ sa vrednostima 5,74; 17,30; 19,88, 34.88, 61.93 (° 2θ), a odgovarajući pikovi u kompozitu su na 6.90, 17.60, 19.87, 34.95, 61.85 (° 2θ). Pošto u sastav

bentonita i kompozita ulaze i neglineni minerali, kao što su kvarc i kristobalit, pikovi koji potiču od d_{100} i d_{101} difrakcije na kvarcu se zapažaju na uglovima refleksije 2θ, sa vrednostima 20.86 i 26.64 (° 2θ). Na drugoj strani, za razliku od kvarca, pik od kristobalita koji odgovara d_{101} difrakciji se uočava na uglu refleksije 2θ sa vrednošću 21.84°. Kao što je to pokazano, strukturne promene montmorilonita se uglavnom ogledaju u smanjenju intenziteta d_{001} difrakcionog pika i njegovog pomeranja prema većim vrednostima uglova 2θ. Takođe, uočava se da je isti pik proširen na kompozitu, što ukazuje da je rastojanje između slojeva neuniformno sa neuređenijom i delimično delaminisanom strukturom, u poređenju sa prirodnim bentonitom. Kristalografsko rastojanje d_{001} montmorilonita u nativnom bentonitu i kompozitu, izračunato korišćenjem Bragg-ove jednačine ($n\lambda = 2d \sin \theta$), iznosi sukcesivno 1.54 nm i 1.28 nm. Ove promene u strukturi se dešavaju zbog toga što je d-rastojanje veoma osetljivo na vrstu interlamelarnog katjona i stepen njegove hidratacije (*Caglar i sar., 2009*).

SEM mikrofotografije (**Sl. 4.30a-c**) pokazuju da su bentonit i kompozit sastavljeni od slojevitih čestica, koje formiraju agregate sa prečnikom do 50 μm. Naravno, ideja ove disertacije je da se na definisanu alumosilikatnu bentonitnu matricu izvrši molekulsko naslojavanje, sa blago destruktivnim procesima, koji prate ova naslojavanja sveže pripremljenih hidroksida gvožđa i magnezijuma. Metodologijom istraživanja hemije čvrstog stanja silikata i alumosilikata, došlo se do ideje da će se 2:1 slojevi alumosilikata, deformisati jače u prisustvu hidroksida magnezijuma i gvožđa. Usled naslojavanja tankih filmova hidroksida i njihovim kondenzacijama, stvaraju se tanki naslojeni filmovi na alumosilikatnu matricu sa odgovarajućom dodatnom preraspodelom hidroksilnih grupa, gradeći složene poliedarske strukture, koje se mogu simbolički predstaviti na sledeći način:

$$[M(O,OH,H_2O)_n] \qquad (4.28)$$

Veza je obezbeđena po ivicama, tako da se formiraju krupniji klasteri. U ovim strukturama katjoni M (Mg^{2+} i Fe^{3+}) i poliedar $[M(O,OH,H_2O)_n]$ se pregrupišu tako da obrazuju povezane oktaedre sa heksagonalnom simetrijom, koji stvaraju prostor za pojavu mikro poroznosti (**Sl. 2.20** i **Sl. 2.21)**. Tako je bitno modifikovana osnovna struktura alumosilikatne bentonitne matrice sa znatno razvijenijom specifičnom površinom i mikroporoznošću, koja je nastala, kao što je već navedeno drugačijoim pregrupisavanjem slojeva i drugačijim povezaivanjem dobijenih oktaedara u formacije sa heksagonalnom simetrijom (*Libau, 1988*). Modifikacijom se i veštačkim putem, naslojavanjem hidroksida na matricu, mogu dobiti slojevite strukture silikata, kao hidratisani filosilikati. Takođe, ovako obogaćena alumosilikatna matrica, može se shvatiti kao katjonima obogaćen silikat, sa izolovanim slojem i katjonom osiromašeni silikat sa izolovanim slojem. Dimenzije praznina u novostvorenoj oktaedarskoj strukturi u nenapregnutom oktaedarskom sloju, mogu biti

predstavljene preko parametra rešetke oktaedra. Dakle, dobijen je kompozit, koji po svojoj strukturi mora da ima određenu aktivnost, a i mogućnosti za sorpcione i jonoizmenjivačke procese.

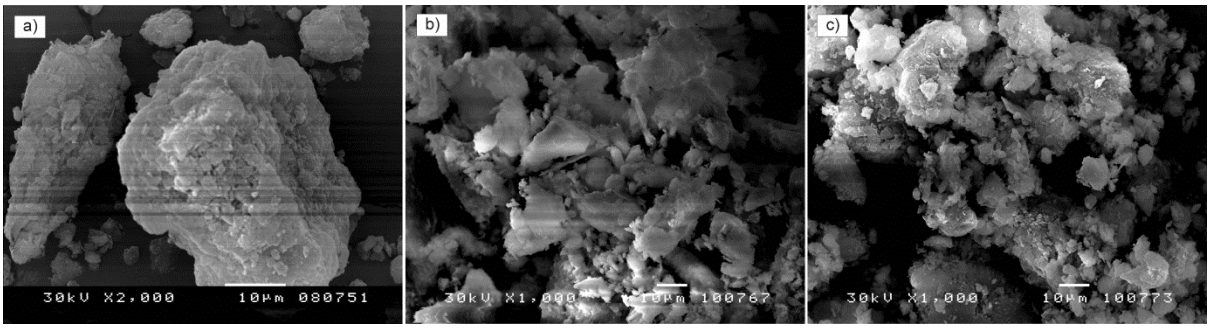
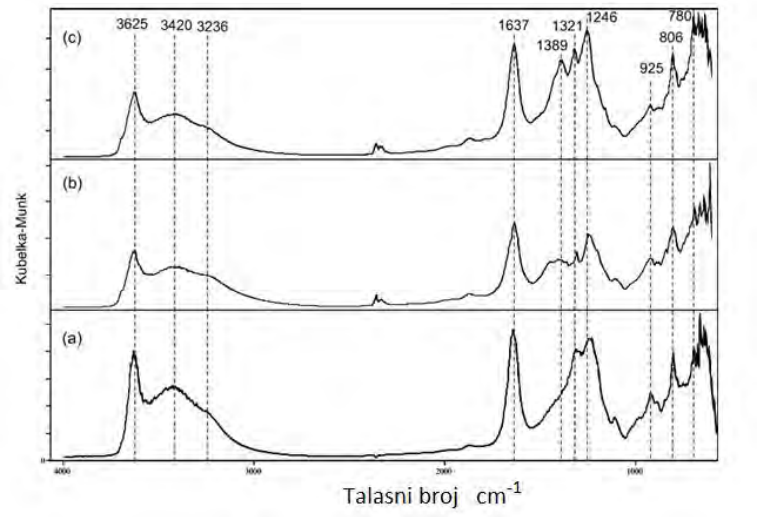


Fig. 4.30. (a) morfologija površine čestice prirodnog bentonita, (b) SEM mikrofotografija kompozita *KPM3* i (c) SEM mikrofotografija kompozita *KPM3* nakon interakcije sa rastvorom Pb(II).

U toku interakcije kompozita sa rastvorom Pb(II) nije došlo do značajne promene u mikrostrukturi površine kompozita *KPM3*, što ne znači da kompozit nije ispoljio zadatu aktivnost, već nije došlo do dodatne promene mikromorfologije i mikrostrukture, koja bi se mogla detektovati SEM analizom.

4.4.2. ATR-FTIR spektroskopski podaci, površinsko naelektrisanje i katjonoizmenjivačka svojstva

ATR-FTIR spektri nativnog bentonita i kompozita pre i nakon interakcije sa rastvorom Pb(II) su prikazani na **Sl. 4.31**.



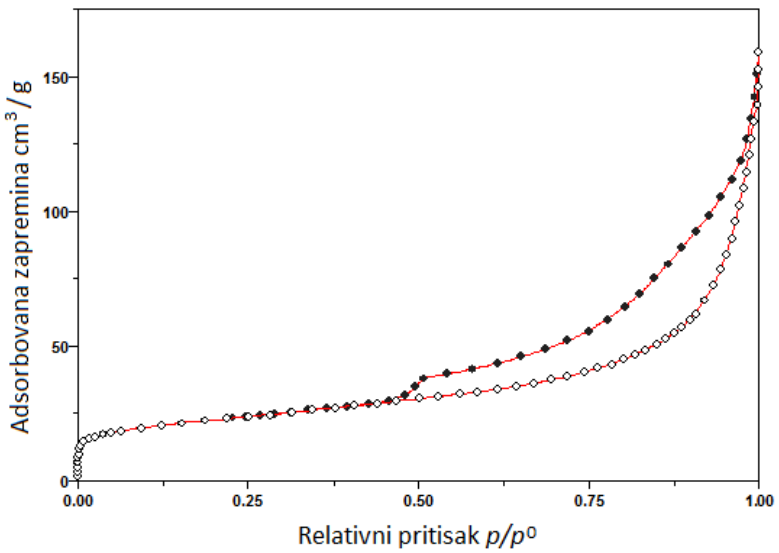
Sl. 4.31. ATR-FTIR spektri (a) bentonita, (b) kompozita nakon interakcije sa Pb(II) rastvorom i (c) kompozita pre imnterakcije sa Pb(II) rastvorom

Valencione OH vibracije koje potiču od Al-Al-OH se uočavaju u spektrima na 3625 cm^{-1}. Prevoj na 3420 cm^{-1} pripada OH valencionoj vibraciji vode koja je vezana vodoničnim vezama, sa ramenom blizu 3236 cm^{-1}, zbog overtona deformacione vibracije vode na 1637 cm^{-1}. Traka na 1389 cm^{-1} se može pripisati NO_3^- valencionim vibracijama. Uprkos ispiranju, velika količina NO_3^- se zadržava na kompozitu, jer su relativno niske temperature dehidratacije kompozita (225°C). Međutim, sama pojava NO_3^- ukazuje da izvestan broj pozitivno naelektrisanih centra postoji na površini kompozita koji su ispoljili aktivnost prema prisutnim NO_3^-, čime su isti ostali vezani na tim centrima, a postoji mogućnost da isti uđu u proces jonske izmene sa drugim anjonima.

Pojava traka za nitratne jone u FTIR spekttru ukazuje da je veoma verovatno formiranje slabo kristalnih faza magnezijum - hidroksonitrata u opsegu pH 9-11 (*Krasnobaeva, 2007 i 2009*), u kome je izvršena precipitacija Fe/Mg preko čestica bentonita. Trake na 1331 cm^{-1} i 1246 cm^{-1} se javljaju zbog Si-O deformacionih vibracija. Dodatna traka na 925 cm^{-1} odgovara Al-Al-OH vibracijama, dok traka na 806 cm^{-1} sa pregibom na 780 cm^{-1} potvrđuje prisustvo kvarca u smeši. U cilju karakterizacije aktivnih centara, primenjena je metoda adsorpcije NH_4Cl, na osnovu koje je dobijena približna vrednost za pozitivno i negativno naelektrisanje na površinskim centrima, koje iznosi kako sledi 0.5123 mmol/g i 0.0137 mmol/g.

4.4.3. Specifična površina kompozita određena BET metodom

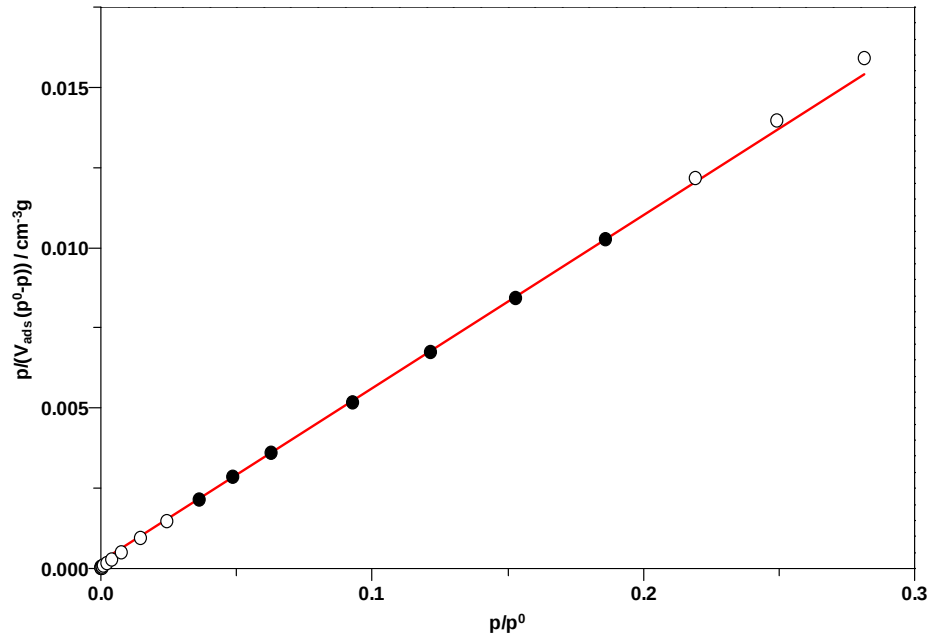
Na **Sl. 4.32**. je prikazana adsorpciono-desorpciona izoterma N_2 na 77K, za uzorak kompozita *KPM3*.



Sl. 4.32. Adsorpciono-desorpciona izoterma azota na kompozitu *KPM3* (77K)

Izoterma pripada tipu II, što odgovara neporoznim ili makroporoznim adsorbensima. Na izotermi se takođe uočava i karakteristična histerezis petlja, koja se po IUPAC nomenklaturi može svrstati u Tip 3 i pojavljuje se na p/p^0 > 0.5, što je izvan tipične BET oblasti. Oblik histerezis petlji je takav da ukazuje na pore u obliku razreza, kao što je slučaj ovde, gde se radi o agregatima pločastih čestica montmorilonota. Zapremina pora po Gurvich-u na p/p^0 0.999 iznosi 0.2459 cm^3/g, dok je na p/p^0 0.980 vrednost zapremine pora 0.1766 cm^3/g, što predstavlja povećanje u odnosu na date vrednosti koje odgovaraju bentonitu. Takođe, u poređenju sa prirodnim bentonitom, u toku sinteze dolazi do formiranja dodatnih mezo- i mikropora.

Grafički prikaz zavisnosti odnosa $p/(V_{ads}(p^0-p))$ u funkciji relativnog pritiska, na čemu se zasniva BET metoda sa dva parametra, je dat na **Sl. 4.33**, a dobijeni rezultati i uslovi rada su predstavljeni u Tabeli 4.12.



Sl. 4.33. Izoterma dobijena korišćenjem BET metode sa dva parametra

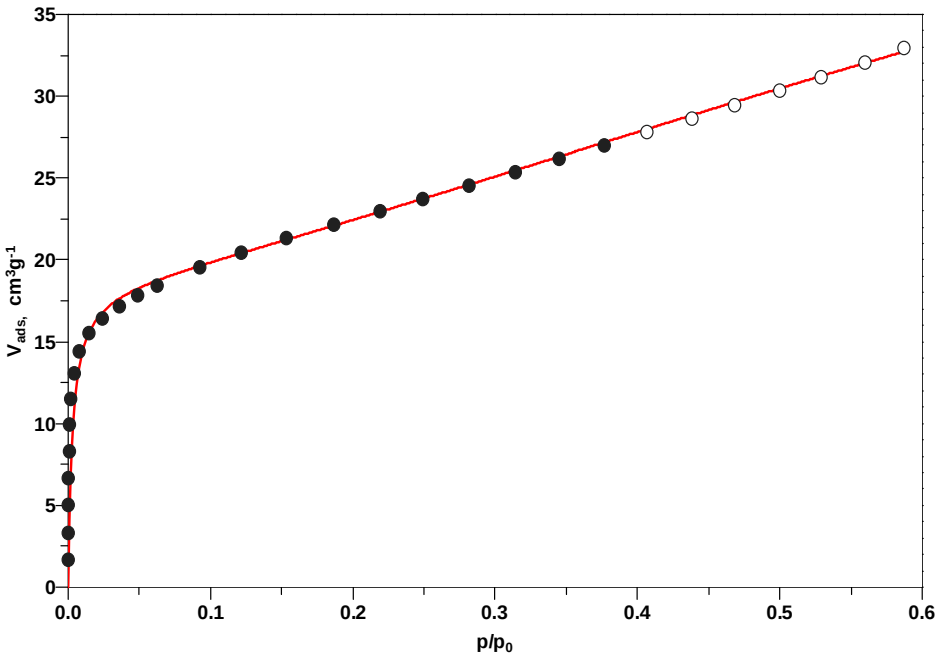
Za određivanje površine ovom metodom važno je ustanoviti oblast linearnosti kako bi se površina odredila sa što većeom tačnošću. Za ispitivani uzorak kompozita *KPM3* linearna regresija je vršena u oblasti p/p^0 od 0,03 do 0,194. Vrednost parametra *C* je visoka i iznosi 238,5, što ukazuje na visoku energiju adsorpcije prvog adsorpcionog sloja azota. Ovo je veoma bitan parametar, jer njegova visoka vrednost ukazuje da je udeo nepokrivene površine u toku adsorpcije azota zanemarljiv, u trenutku dostizanja statističkog monosloja, što omogućava tačnije određivanje površine. Dakle, formiranje monosloja se dešava na nižim parcijalnim pritiscima, pri čemu ne postoji preklapanje jednoslojne i višeslojne adsorpcije, zbog čega je jasno definisana tačka koja predstavlja granicu između dostizanja monoslojnog kapaciteta na jednoj strani i višeslojne adsorpcije na drugoj strani. Osim toga parametar *C*

ukazuje i na činjenicu da je energija interakcije između adsorbata i adsorbensa relativno jaka u poređenju sa interakcijom adsorbat-adsorbat.

Tabela 4.12. Uslovi rada i dobijeni rezultati pri određivanju specifične površine kompozita *KPM3* BET metodom sa dva parametra

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija p/p^0	0,03 – 0,194
Poravnanje	0.00022703 ± 1.68826E-5
Nagib	0.05392043 ± 0.00014972
r^2	0.99998073
Rezultati	
Zapremina monosloja (cm^3 / g)	18.468
Količina monosloja (mmol/ g)	0.824
C	238.5
Specifična površina (m^2/ g)	80.385

Prikaz zavisnosti V_{ads} od relativnog pritiska, na čemu se zasniva BET metoda sa tri parametra, je pri ispitivanju specifične površine i raspodele pora dat na **Sl. 4.34**, a dobijeni rezultati sa uslovima rada su prikazani u Tabeli 4.13.



Sl. 4.34. Izoterma dobijena BET metodom korišćenjem tri parametra

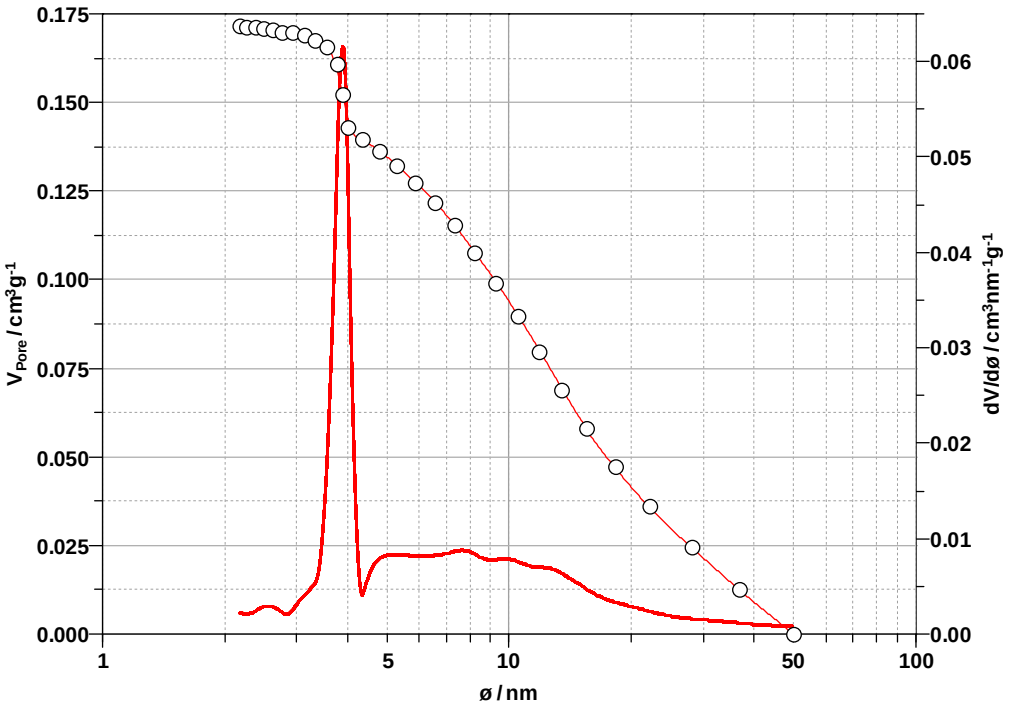
Rezultati pokazuju da je vrednost parametra *C* koja je dobijena ovom metodom veća od one

određene BET metodom sa dva parametra. Vrednost *E* predstavlja broj slojeva i iznosi 3,54, što omogućva da se postigne najbolje fitovanje u oblasti višeslojne adsorpcije. Iz ovog razloga je fitovanje vršeno u širem rasponu p/p^0 i to od 0 do 0,4.

Tabela 4.13. Uslovi rada i rezultati dobijeni BET metodom sa tri parametra

Uslovi rada	**Vrednost**
Simpleks fitovanje p/p^0	0-0,4
r^2	0.99831842
Rezultati	
Zapremina monosloja (cm^3/g)	18.345
Količina monosloja (mmol/g)	0.8185
C	340.96
N	3.5366
Specifična površina (m^2/g)	79.85

U daljem ispitivanju specifične površine kompozita *KPM3*, akcenat je stavljen na određivanje raspodele pora. Grafički prikaz zavisnosti zapremine pora od prečnika pora, prema BJH metodi, kao i ogovarajući prvi izvod funkcije zavisnosti su prikazani na **Sl. 4.35**, a dobijeni rezultati su dati u Tabeli 4.14.



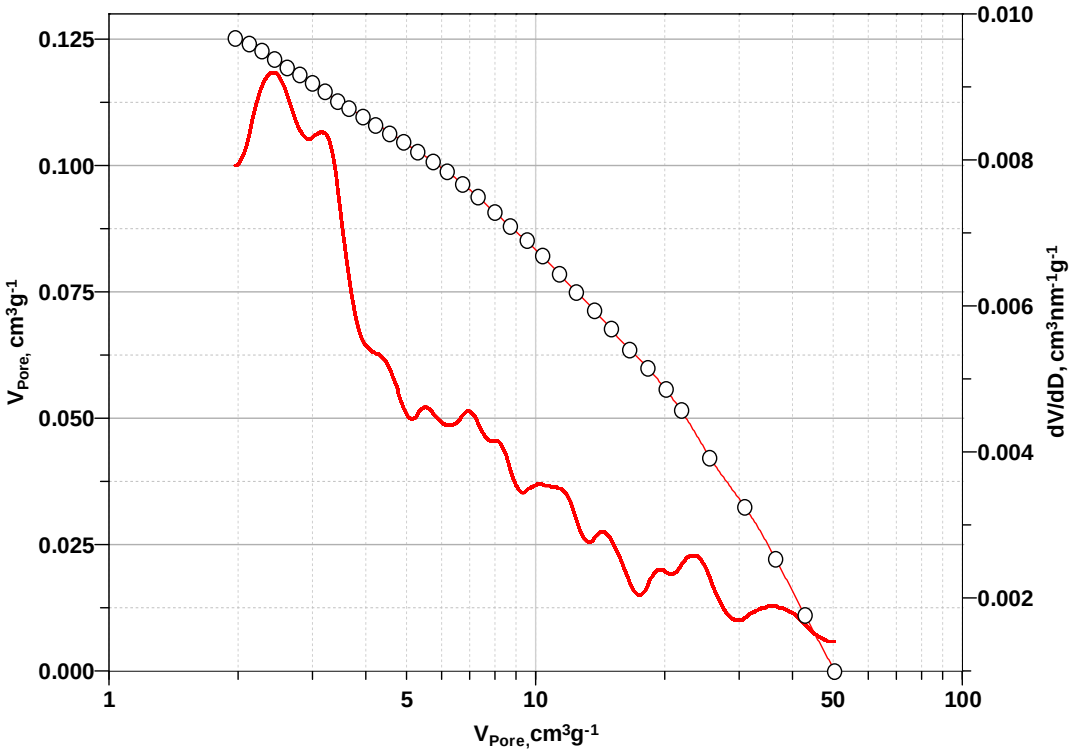
Sl. 4.35. Ispitivanje pora kompozita *KPM3* po Barrett, Joyner i Halenda (BJH) metodi

Sa Sl. 4.35 se zapaža da je srednji prečnik pora nešto manji od 4 nm što ukazuje da se u ove pore mogu smestiti pretežno jonske vrste olova, a u manjoj meri koloidne čestice, usled sternih ograničenja.

Tabela 4.14. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora po BJH metodi

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija za p/p^0	0,18 - 0,962
Gustina tečnosti (g/cm^3)	0,8086
Površinski napon (Dyne/cm)	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pora (nm)	11.021
Maksimalni dijametar pora (nm)	3.8932
Ukupna zapremina pora (cm^3/g)	0.1716
Ukupna površina pora (m^2/ g)	82.675

Zavisnost zapremine pora od njihovog prečnika, prema Dollimore i Heal metodi, je prikazana na **Sl. 4.36**., a dobijeni rezultati sa uslovima rada su predstavljeni u Tabeli 4.15.



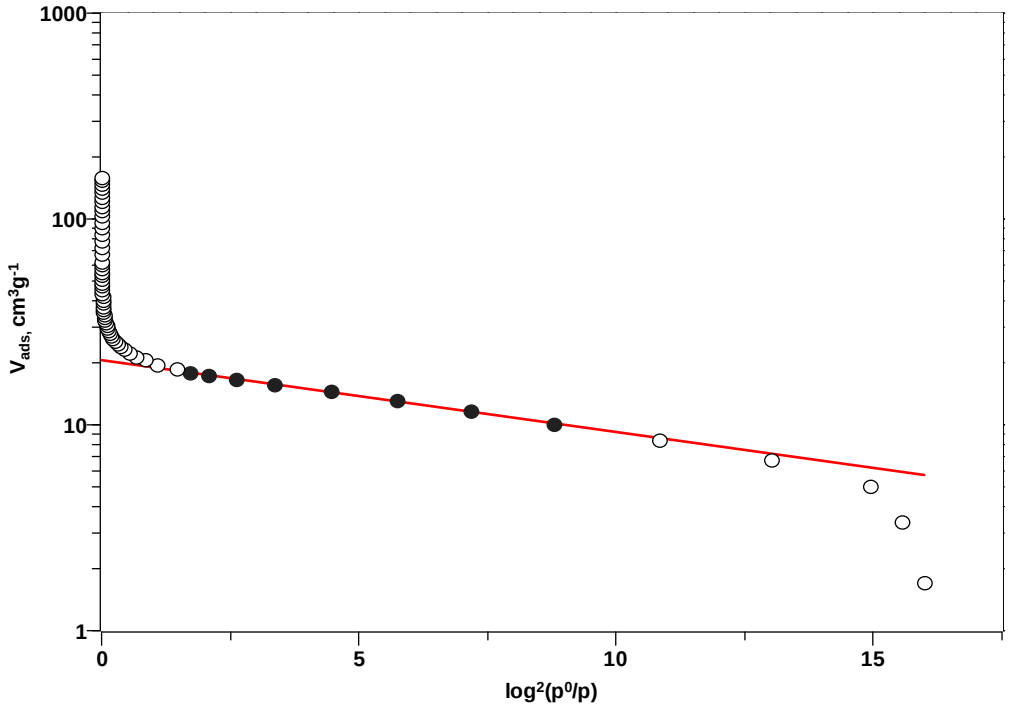
Slika 4.36. Ispitivanje pora kompozita *KPM3* po Dollimore i Heal metodi

Tabela 4.15. Uslovi rada i dobijeni rezultati ispitivanja pora po Dollimore i Heal metodi

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija p/p^0	0,18 - 0,96
Gustina tečnosti (g cm^{-3})	0,8086
Površinski napon (Dyne cm^{-1})	8,85
Rezultati	
Srednji dijametar pore (nm)	17.106
Maksimalni dijametar pore (nm)	2.4159
Ukupna zapremina pora (cm^3/g)	0.1253
Ukupna površina pora (m^2/g)	53.903

Upoređivanjem rezultata dobijenih BJH i Dollimore i Heal metodom zapaža se da ukupna površina pora, određena jednom i drugom metodom, ima značajno različite vrednosti, koje redom iznose 82,675 m^2/ g i 53,903 m^2/ g. Svakako, rezultati ukazju da površina pora ima veliki udeo u ukupnoj površini kompozita i oko dva puta je veća od površine bentonita.

Raspodela pora po metodi Dubinin-Raduskevich-a je prikazana na **Sl. 4.37**., a uslovi rada i dobijeni rezultati su dati u Tabeli 4.16.



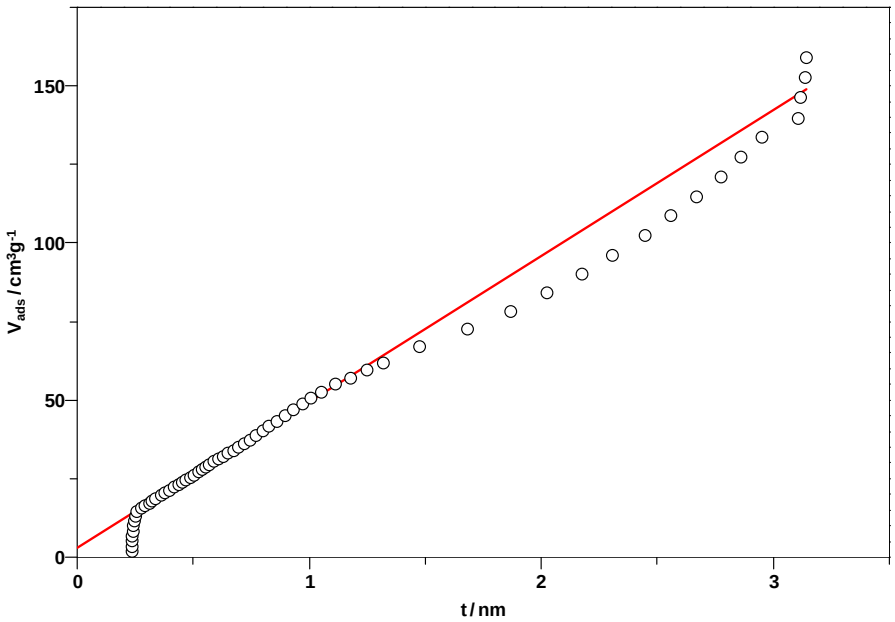
Sl. 4.37. Ispitivanje mikropora kompozita *KPM3* po metodi Dubinin-Raduskevich-a

Tabela 4.16. Uslovi rada i rezultati određivanja mikropora kompozita *KPM3* po metodi Dubinin-Raduskevich-a

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija od $\log^2(p^0/p)$	1.589 - 10.48
Poravnanje	1.31094241 ± 0.00305881
Nagib	-0.0348591 ± 0.00060158
r^2	0.9991077
Rezultat	
Zapremina mikropora (cm^3 /g)	0.0316
Površina (Kaganer) (m^2/ g)	89.063

Vrednost zapremine mikropora kompozita *KPM3* je oko dva puta veća od odgovarajuće vrednosti za bentonit, što ukazuje da je u toku sinteze kompozita došlo do značajne promene mikroporoznosti, koja je veoma važna sa aspekta brojnih procesa koji se odigravaju u sistemu kompozit-sintetička voda.

t-grafik dobijen po metodi Lippens-Boer-a je prikazan na **Sl. 4.38**., a uslovi rada na instrumentu, kao i dobijeni rezultati za različite opsege linearne regresije od vrednsoti *t* su dati u Tabeli 4.17. Ova metoda se zasniva na grafičkom predstavljanju zavisnosti debljine multislojeva od p/p^0. Uzeto je da efektivna debljina monosloja iznosila 0,354 nm.



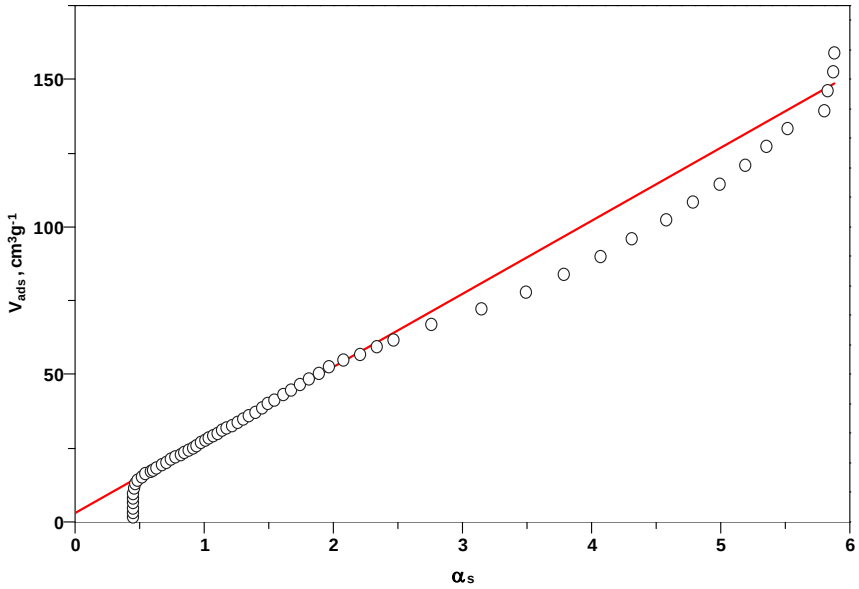
Sl. 4.38. *t*-grafik dobijen po metodi Lippens-de Boer-a

Prema ovoj metodi, specifična površina se izračunava iz nagiba dobijene prave.

Tabela 4.17. Uslovi rada i rezultati ispitivanja mikropora bentonita po metodi Lippens-de Boer-a

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija od *t* (nm)	0.327 to 0.806
Poravnanje	2.80942969 ± 0.0988677
Nagib	46.5044 ± 0.1733588
r^2	0.99984717
Rezultat	
Ukupna površina (m^2/g)	71.656

Ispitivanje specifične površine i raspodele pora kompozita *KPM3* je po metodi Sing-a predstavljeno kao zavisnost V_{ads} od α_S na **SI 3.39**. Uslovi rada i dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 4.18.



Slika 4.39. σ_S-grafik za kompozit *KPM3* dobijen po metodi Sing-a

Tabela 4.18. Uslovi rada i rezultati ispitivanja pora kompozita *KPM3* po metodi Sing-a

Uslovi rada	**Vrednost**
Linearna regresija od α_S	0.569 -1.422
Poravnanje	2.89047899 ± 0.0760489
Nagib	24.77286 ± 0.07657032
r^2	0.99989493
Rezultat	
Ukupna površina (m^2/g)	78.662

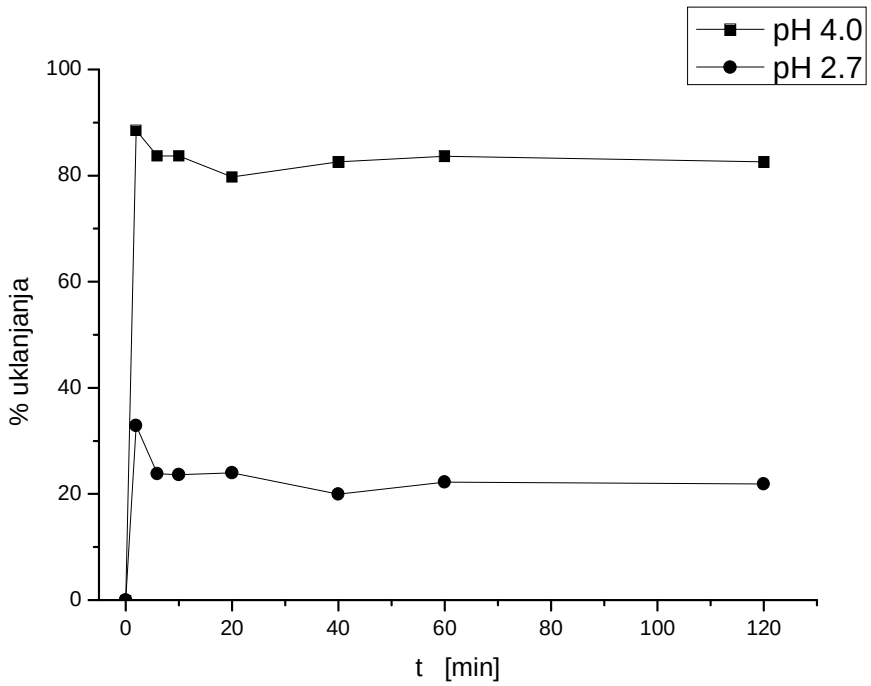
Ova metoda predstavlja modifikaciju *t*-grafik metode po Lippens i de Boer-u.

Kao što se polaznom hipotezom disertacije i očekivalo, kompozit *KPM3* ima specifičnu površinu, koja je znatno veća od specifične površina kompozita *KPM1* i *KPM2*, što je normalno i očekivati,, jer su ovi kompoziti sintetizovani i sinterovani na višim temperaturama (900°C), čime je došlo do delimičnog srastanja i zatvaranja prisutnih pora, što kod kompozita *KPM3* nije slučaj, jer je kalcinacija vršena na 225°C. Isto tako, u poređenju sa polaznom strukturom prirodnog bentonita, dobijena je dva puta veća specifična površina *KPM3*, što je već i objašnjeno tumačenjem strukturnih promena naslojavanjem hidroksida magnezijuma i gvožđa. Pored toga, strukturne promene uključuju delimičnu delaminaciju kao i smanjenje rastojanja između slojeva čestica montmorilonita, zato što se voda između slojeva gubi zagrevanjem. Veća specifična površina kompozita je posledica međučestičnog prostora koji nastaje trodimenzionalnom koagregacijom magnezijum plioksokatjona, klastera gvožđe oksida i pločastih čestica montmorilonita. Makro- i mezopore nastaju interakcijom između čestica, dok se mikropore javljaju u međuslojnom prostoru glinenih minerala, zbog nepravilnog spajanja slojeva različitih lateralnih dimenzija (*Rouquerol i sar., 1999*).

Evidentno je da su promene strukture montmorilonita odgovorne za stvaranje nove porozne strukture u kompozitu, koja je onda stabilizovana niskotemperaturnim tretmanom uz uklanjanje H_2O molekula. Promene, koje uključuju delimičnu dehidroksilaciju i dehidrataciju katjona se dešavaju termijskom aktivacijom i dovode do različitih oblika umrežavanja između oksida i bentonita kao matrice. Kao rezultat, kompozit ne bubri u vodi i može se lako odvojiti od vode filtracijom ili centrifugiranjem. Postoji širok opseg distribucije pora što potvrđuje neuređenost strukture koja obuhvata delaminisane delove sa mezoporoznišću i slojevite delove sa mikroporoznošću.

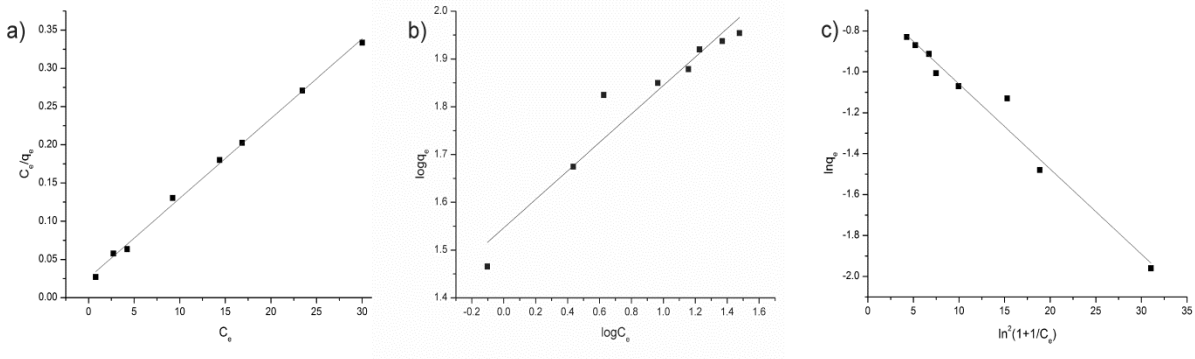
4.4.4 Adsorpcija Pb(II)

Najpre je ispitan uticaj kontaktnog vremena na adsorpciju Pb(II) na kompozitu, a rezultat je prikazan na **Sl. 4.40** za početne vrednosti pH 2.7 and 4.0. Interesantno je uočiti da je procenat uklanjanja Pb(II) na obe pH vrednosti brzo dostiže maksimalnu vrednost na početku adsorpcionog procesa. Nakon toga količina adsorbovanog Pb(II) se smanjuje sa povećanjem kontaktnog vremena i adsorpcioni proces skoro u potpunosti dostiže ravnotežno stanje nakon 40 min. Dakle, vrlo je važno istaći da je proces hemisorpcije ekstremno brz, jer se za vrlo kratko vreme ostvaruju traženi maksimumi stepena uklanjanja Pb^{2+}.



Sl. 4.40. Efekat vremena kontaktiranja na adsorpciju Pb(II) na kompozitu

U cilju utvrđivanja karaktera adsorpciono-sorpcionih procesa, eksperimentalni rezultati adsorpcije su fitovani teorijskim modelima Langmuir-a, Freundlich-a i Dubinin – Radsuhkevich-a (**Sl. 4.41a-c**), pošto je proces kompleksan i uključuje različite hemijske i fizičke interakcije. Parametri lineranih jednačina adsorpcionih izotermi su određeni pomoću Origin 7 softvera i prikazani u Tabela 4.19.



Sl. 4.41. a) Langmuir-ova izoterma, b) Freundlich-ova izoterma i c) D-R izoterma adsorpcije Pb(II) na kompozitu

Tabela 4.19. Parametri Langmuir-ove, Freundlich-ove i D-R-ove adsorpcione izoterme.

Langmuir					Freundlich			D-R		
K_L	α_L	Q_0	R_L	r^2	K_F	n	r^2	E	q_m	r^2
(dm^3/g)	(dm^3/mg)	(mg/g)	/	/	($mg^{1-1/n}$ $dm^{3/n}g^{-1}$)	/	/	kJ/mol	(mg/g)	/
39.00	0.407	95.88	0.020-0.076	0.997	35.19	3.35	0.923	8.45	108.82	0.967

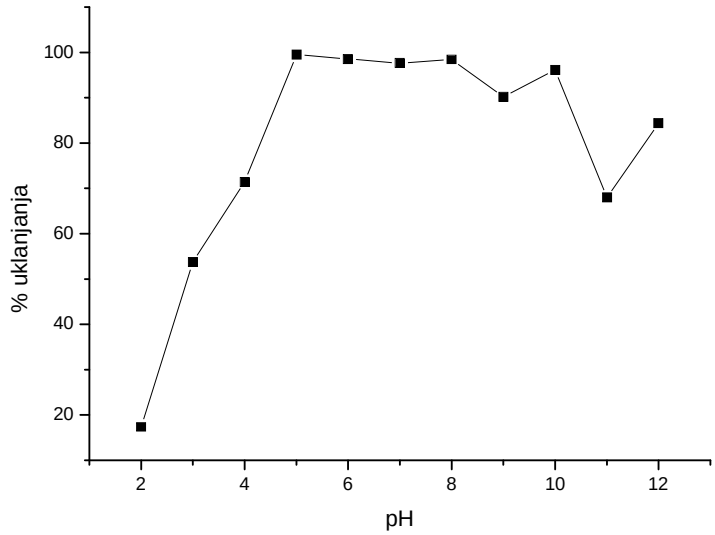
Vrednosti R_L koje su u opsegu 0–1 (Tabela 4.19), potvrđuju favorizovanu adsorpciju Pb(II). Vrednost E je u oblasti vrednosti koje ukazuju da pored preferentne adsorpcije, značajno mesto zauzima jonska izmena, pa se može reći da se proces uklanjanja Pb(II) na kompozitu oslanja na proces adsorpcije i jonske izmene. Dubinin–Radushkevich-eva jednačina ima bolje poklapanje sa eksperimentalnim rezultatima od Freundlich-ove jednačine, a najbolje poklapanje je u slučaju Langmuir-ove jednačine. Dalja razmatranja ukazuju da je maksimalni kapacitet za Pb^{2+} (q_{max}) se može uporediti sa drugim adsorbensima dostupnim u literaturi, kao što to pokazuju rezultati u Tabeli 4.20.

Tabela 4.20. Rezultati adsorpcije Pb(II) od strane različitih adsorbenasa iz literature

Adsorbent	Adsorptcioni kapacitet q_{max} (mg/g)	Lit.
Expanded perlite	13.39	*Sari i sar., 2007*
Activated alumina	83.33	*Naiya i sar., 2009*
Mustard husk	30.48	*Meenaa i sar., 2008*
MX-80 bentonite	68.58	*Xu i sar., 2008*
Coconut-shell carbon	26.51	*Sekar i sar., 2004*
GMZ bentonite	23.83	*Wang i sar., 2009*
Pine cone activated carbon	27.53	*Momčilović i sar., 2011*
Clinoptilolite	80.93	*Inglezakis i sar., 2007*
Fallen *Cinnamomum camphora* leaves, at 303.2 K	73.15	*Chen i sar. 2010.*
Iron oxide coated bentonite	22.20	*Eren, 2009*
Magnesium oxide coated bentonite	31.86	*Eren, 2009*
Bentonite based composite	95.88	*U ovoj disertaciji*
Bentonite	68.84	*U ovoj disertaciji*

Najlogičnije je očekivati, da bi se održala elektroneutralnost kompozita *KPM3*, da se jonska izmena vrši između Mg^{2+} i Pb^{2+} jona, što je potvđeno merenjem koncentracije magnezijuma nakon kontaktiranja kompozita sa destilovanom vodom i Pb(II) rastvorima početne vrednosti pH 4. Posle interakcije kompozita sa destilovanom vodom, koncentracija magnezijuma je bila 0,250 mg/dm^3. Nasuprot tome, u toku interakcijom kompozita sa Pb(II) rastvorom koncentracije 120 mg/dm^3, oslobađa se mnogo veća koncentracija magnezijuma u vodu, koja iznosi 2,651 mg/dm^3. Stoga, proces uklanjanja Pb(II) kompozitom dovodi do smanjenja Pb(II) koncentracije i obogaćivanja vode magnezijumom koji je vredan i značajan element za ljudsko zdravlje.

Takođe, imajući u vidu aktivne kiselinsko-bazne površinske grupe i njihovu aktivnost, pH vrednost sintetičke vode koja sadrži Pb(II) jone ima važnu ulogu u adsorpionom procesu i utiče ne samo na pH zavisno površinsko naelektrisanje adsorbensa, usled disocijacije funkcionalnih grupa aktivnih centara adsorbensa, već i na hemiju vodenog rastvora Pb(II), što se može proceniti na osnovu Pourbaix-ovog dijagrama za Pb (**Sl. 2.36**). Pošto su za kompozit *KPM3* od presudnog značaja površinske -OH grupe, kao što to pokazuje dijagram na **Sl. 4.42,** stepen uklanjanja Pb(II) se smanjuje sa smanjenjem pH vrednosti.



Sl. 4.42. Adsorpcija Pb(II) na kompozitu kao funkcija pH

Smanjenje adsorpcije ispod pH 5 je posledica kompeticije između H^+ i Pb^{2+} za negativno naelektrisane površinske centre kompozita. Maksimalna adsorpcija je u području pH 5-10. Glavne Pb(II) hemijske vrste u pH opsegu 6.5-10 su $Pb(OH)^+$ i $Pb(OH)_2$ koji mogu stvarati koloidne micele čija je struktura, imajući u vidu prisutne jone i Fajansovo pravilo, prikazana na sledeći način, kao što je pokazano jednačinom (4.28):

$$\{m[Pb(OH)_2]nPb(OH)^+ \cdot (n-x)NO_3^-\}xNO_3^- \qquad (4.28)$$

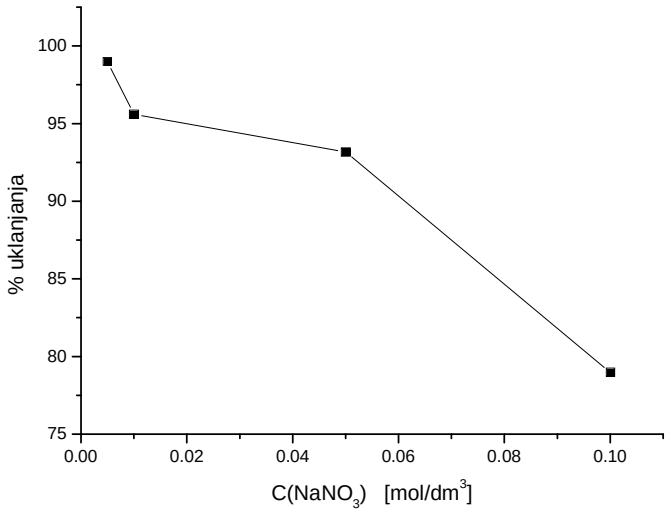
Potencijal određujući joni su $Pb(OH)^+$ i to je razlog za pozitivnu vrednost zeta-potencijala koloidnog Pb(II) na pH ispod 10 (*Liu i Liu, 2003; Kosmulski, 2009*). Iz tog razloga koloidne micele mogu biti lako elektrostatički privučene negativno naelektrisanom površinom kompozita. Veličina koloidnih čestica koje nastaju na pH 7±0.1 je određena metodom rasejanja svetlosti i ima vrednost 268.7 ± 16.7 nm. U opsegu pH 10-12 preovladavaće Pb(II) hemijske vrste su $Pb(OH)_2$ i $Pb(OH)_3^-$ koje formiraju koloidne micele sledeće strukture:

$$\{m[Pb(OH)_2]nPb(OH)_3^- \cdot (n-x)Na^+\}xNa^+ \qquad (4.29)$$

Zeta-potencijal koloidnog Pb(II) na pH 11,8 iznosi -50.7±3.6 mV, a veličina čestica je 252.7±28.2 nm. Imajući u vidu površinsku heterogenost kompozita i visoku vrednost tačke nultog naelektrisanja of $Mg(OH)_2$ (između pH 12 i pH 13) (*Krishnan i Iwasaki, 1986*), može doći do adsorpcije negativnih jona i čestica na pozitivno naelektrisanim površinskim centrima na pH 10-12.

Efikasnost uklanjanja $Pb(OH)_3^-$ je veća nego u slučaju negativno naelektrisanih koloidnih čestica, verovatno zbog toga što su negativno naelektrisane jonske vrste polarizabilne, a mogu biti uključene u proces jonske izmene, dok se koloidne micele mogu vezati za površinu samo elektrostatičkim silama i ne mogu da prodru u pore malih dimenzija.

Analizom uticaja promene koncentracije indiferentnog elektrolita u sintetičkoj vodi, nađeno je da povećanje koncentracije soli smanjuje efikasnost uklanjanja Pb(II).



Sl. 4.43. Efekat koncentracije indiferentnog elektrolita ($NaNO_3$) na adsorpciju Pb(II) na kompozitu

Dakle, promenom koncentracije i aktivnosti jonske vrste, dolazi pre svega do povećanja jonske sile rastvora, zbog čega opada adsorpcioni kapacitet jer dolazi do zaklanjanja i neutralisanja površinskog naelektrisanja kompozita. Adsorpcioni proces koji zavisi od jonske sile rastvora je u saglasnosti sa prethodno pretpostavljenim mehanizmom jonske izmene. Površinski kompleksi sa spoljašnjom sferom su osetljiviji na promenu jonske sile od površinskih kompleksa sa unutrašnjom sferom, zato što joni pozadinskog elektrolita dolaze u istu ravan kao i Pb^{2+} u površinskim kompleksima sa spoljašnjom sferom. Stoga, može se zaključiti da katjonska izmena i/ili formiranje komplesa sa spoljašnjom sferom uglavnom doprinose sorpciji Pb(II) na kompozitu u kiseloj oblasti pH. Površinski kompleksi sa unutrašnjom sferom uključuju formiranje Pb(II) polimera i mogu biti glavni mehanizam uklanjanja Pb(II) na pH > 7 (*Strawn i Sparks, 1999; Mercer i Tobiason, 2008; Wang i sar., 2009; Yang i sar. 2010*).

5. *Zaključak*

- Izabrana je veoma složena i stabilna alumosilikatna bentonitna matrica za sintezu i sinterovanje kompozita *KPM1*, *KPM2* i *KPM3*, za koju je urađena sveobuhvatna karakterizacija nemodifikovanog i modifikovanog stanja mikrolegiranjem i molekulskim naslojavanjem oksihidroksida.
- U disertaciji je identifikovan i naglašen problem najsavremenijih svetskih tehnologija uklanjanja jonskog, koloidnog i suspendovanog mikrodisperznog stanja mangana, sumpora i olova.
- Nađeni su novi postupci sinteze, sinterovanja i molekulskog naslojavanja kompozita *KPM1*, *KPM2* i *KPM3*, kao višefaznih sistema čvrsto-čvrsto, veoma složene i izdiferencirane mikrostrukture i mikromorfologije, razvijene površine i poroznosti. Navedeni materijali su zapravo aktivni kompoziti za uklanjanje mangana, sumpora i olova.
- Dobrim izborom mikrolegirajućih elemenata i aditiva aluminijuma, kalaja, bakra, gvožđa i magnezijuma, ostvarena je takva aktivnost i promena strukturno osetljivih osobina za preferentno uklanjanje štetnih sastojaka iz vode, čime je potvrđena prva polazna hipoteza disertacije.
- Potvrđena je i druga polazna hipoteza, jer je u složenom višefaznom sistemu kompozita *KMP1* i *KPM2* ostvarena takva mikrostruktura i mikromorfologija, koja obezbeđuje pojavu statičkog naelektrisanja i odvijanje dodatnog procesa elektroforetske depozicije koloidnih i mikrodisperznih čestica.
- Naslojavanjem oksihidroksida magnezijuma i gvožđa na alumosilikatnu matricu, sintetizovan je praškasti kompozit *KPM3*, izvršena je strukturna modifikacija 2:1 slojevite strukture montmorilonita, čime su stvoreni uslovi za istovremeno odvijanje adsorpciono-sorpcionih i jonoizmenjivačkih osobina kompozita, čime je potvrđena i treća polazna hipoteza disertacije.
- Aktivnim kompozitima ostvaren je glavni cilj preferentnog uklanjanja mangana, sumpora i olova iz sintetičkih voda, čime je ostvarena upotrebna vrednost rezultata ove disertacije.
- Ostvaren je i naučni cilj disertacije, jer se u ovako složenim kompozitnim materijalima rastvetljeni brojni fenomeni, vezani za interakcije u sistemu čvrsto-čvrsto i čvrsto-tečno, a objašnjena je i priroda morfoloških i drugih promena mikromorfologije i mikrostrukture, razvijena specifična površina i poroznost.
- Dobijeni aktivni kompozitni multifunkcionalni materijali imaju visok elektrohemijski, jonoizmenjivački i adsorpcioni kapacitet, koji se teško inhibira u kontaktu kompozit - sintetička voda, zbog toga što se dodatno procesima aktivira stanje površine i mikrostruktura kompozita, pa se od primarnih dobijaju primarno-sekundarne mikrostrukture i mikromorfologije.

- Mikrolegiranjem, deponovanjem i molekulskim naslojavanjem obezbeđuje se određena makro-, mezo- i mikroporoznost, formiranje nehomogenih i klasterskih nanostruktura i neekvipotencijalnost heterogene mikrostrukture.
- U ovako heterogenim i višefaznim heterogenim sistemima postoji veoma razvijena intergranularna površina i prostor, gde se odigravaju brojni procesi i interakcije između pojedinih faza i stvaraju nove granice i međuzrni prostori, koji sadrže amorfno-kristalne faze, defekte i dislokacije.
- U disertaciji, vredi posebno istaći pojavu primarne i primarno-sekundarne klasterske strukture, koje nastaju deponovanjem mikrolegirajućih elemenata za vreme stvaranja primerne strukture, kao i deponovanje štetnih sastojaka metala iz sintetičke vode, koji pri depoziciji uglavnom grade klasterske strukture.
- Novostvorena i primarno zaposednuta klasterska nanostruktura i tanki filmovi aluminijuma, bakra, gvožđa, kalaja i drugih mikrolegirajućih dodataka imaju veoma važnu ulogu u redoks procesima kao centri za razmenu elektrona Šotkijevom nadbarijernom emisijom.
- Imajući u vidu bitne promene nestehiometrijskog sastava alumosilikatne matrice, nestehiometrijski sastav prisutnih oksida, kao i brojne defekate nastale u procesima sinteze i sinterovanja, kada se stvaraju diskretni površinski centri, onda je jasno kako dolazi do razmene elektrona sa različito distanciranim aktivnim centarima u procesu redukcije.
- Diskretni aktivni površinski centri, imaju težnju ka asimilaciji u odgovarajuće veće agregate na površinama kompozita, pa u tim slučajevima, kada je dimenzija centara oko 6 nm, dominira Šotkijeva nadbarijerna emisija.
- Kada su diskretni površinski centri i klasterske nanostrukture, raspoređene na rastojanjima većim od 40 nm, onda se transfer elektrona u redoks procesima vrši po efektu Frenkela-Pula, što dokazuje da nanostrukturne faze imaju bitnu ulogu u redoks procesima.
- Kao što je izborom mikrolegirajućih dodataka prognozirano preferentno uklanjanje mangana, koloidnog mangana i suspendovanih čestica sa kompozitom *KPM1*, očigledno je da tanki metalni filmovi aluminijuma, mikrolegirani sa kalajem pokazuju veliku elektrohemijsku aktivnost za redukcione procese, a ostvarena poroznost i naelektrisanja na slojevitim strukturama kompozita utiču i na elektroforetsko taloženje koloidnih formi mangana.
- U doktorskoj disertaciji dat je model koloidne čestice mangana sa potencijal-određujućim jonima i odgovarajućim naelektrisanjima, koji nedvosmisleno pokazuje da je pokretljivost ovakvih čestica omogućena u spontanom

elektrostatičkom polju mikrogalvanskih spregova i na granicama pora, što omogućuje elektroforetsko taloženje koloidnih formi mangana.

- Kada je u pitanju sumpor, H_2S i njegove jonske frakcije, kao i koloidne forme sumpora, kompozit *KPM2*, zbog preferentnog afiniteta tankih metalnih filmova bakra i gvožđa prema sumporu, omogućuju efikasno uklanjanje svih navedenih formi sumpora iz sintetičke vode.
- U doktorskoj disertaciji, prikazan je odgovarajući originalni model koloidne micele sumpora, kao i model interakcije raznih oblika jona sumpora (S^{2-} i HS^-) sa aktivnim površinskim jedinjenjima mikrolegirajućih metala u kompozitu.
- Rezultati istraživanja procesa uklanjanja Pb(II) iz sintetičke vode na kompozitu *KPM3*, gde je sa ciljem izbegnuto mikrolegiranje, ostvarena je i egzistencija dva uzajamno nezavisna i sinergistički vezana procesa: adsorpciono-sorpcionih i jonoizmenjivačkih procesa, kojima su iz sintetičkih voda sa koncentracijom olova od 120 mg/dm^3 u visokom stepenu uklonjeni joni Pb(II).
- Razlog za ovaku visoku efikasnost uklanjanja jonskih i koloidnih formi Pb(II) nalazi se u bitnoj strukturnoj modifikaciji alumosilikatne matrice, naslojavanjem oksihidroksida magnezijuma i gvožđa, uz stvaranje uslova za jonsku izmenu, pored već stvorenih mogućnosti za adsorpciono-sorpcione procese.

6. Literatura

Adesina A.A., 2004 Industrial exploitation of photocatalysis progress, perspectives and prospects. Catal. Surv. Asia 8(4), 265–273.

Aleskovskij V.B. (Editor: M. Purenović), 2000 Hemija čvrstih materija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.

Asahi R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki & Y. Taga, 2001 Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science 293(5528), 269–271.

Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. 2004 Handbook of Layered Materials, Mercel Dekker, Inc.

Barrer, R.M., MacLeod, D.M., 1955 Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkylammonium montmorillonites. Transactions of the Faraday Society 51, 1290–1300.

Barsoum M.W. 2003 Fundamentals of ceramics, Institute of Physics Publishing, London.

Batane N.R., Morrison D.J., Moosbrugger J.C. 2008 Cyclic stress–strain behavior of conventional grain and ultrafine grain nickel under biaxial straining. Scripta Materialia 58(11), 955–958

Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. 2006 Handbook of clay science. (ELSEVIER).

Bergna H. E. i Roberts W. O. 2006 Colloidal silica: fundamentals and applications. CRC Taylor & Francis.

Bojic A., Purenovic M., Bojic D. and Andjelkovic T. 2007 Dehalogenation of trihalomethanes by a micro-alloyed aluminium composite under flow conditions. WATER SA, 33(2), 297-304.

Bojic Lj. A., Purenovic M. and Bojic D. 2004 Removal of chromium (VI) from water by micro-alloyed aluminium composite (MAlC) under flow conditions. WATER SA, **30**(3), 353-359.

Buamah R., Petrusevski B. and Schippers J. C. 2008 Adsorptive removal of manganese(II) from the aqueous phase using iron oxide coated sand. J. Water Supply Res. Technol. AQUA, **57**(1), 1–11.

Caglar B., Afsin B., Tabak A. and Eren E. 2009 Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement, Chem. Eng. J. 149, 242-248.

Caruta B.M. (Ed.) 2006 Ceramics and Composite Materials: *New Research*. Nova Sciences Publishers, Inc.

Chan R. W. and Haasen P. 1996 Physical Metallurgy, fourth edition, Elsevier Science B.V. Amsterdam, Netherlands.

Chaplin M. F. 1999 A proposal for the structuring of water, Biophys. Chem**.** 83 211-221. www. lsbu.ac.uk./water, and references therein.

Chaplin M. i saradnici: http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html

Chen H., Zhao J., Dai G., Wu J. and Yan H. 2010 Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen *Cinnamomum camphora* leaves. Desalination 262, 174–182.

Chung D. 2010 Composite Materials. Springer Science + Business Media B.V.

Cornell R. M. and Schwertmann U. 2003 The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses, second ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Cvetković S. V., Purenović M. J.and Jovićević N. J. 2008 Change of water redox potential, pH and rH in contact with magnesium enriched kaolinite–bentonite ceramics. Applied Clay Science, **38(**3-4), 268-278.

Cvetković S.V., J.M. Purenović, M.M. Purenović and Jovićević N.J. 2009 Interaction of Mg-enriched kaolinite–bentonite ceramics with arsenic aqueous solutions. Desalination, **249**(2), 582-590.

Cvetković V.S., Purenović M.M. and Jovicević J.N. 2010 Manganese removal from water by magnesium enriched kaolinite-bentonite ceramics. Desalin. Water Treat. 24, 202-209.

Đaković Lj. 1973 Koloidna hemija. Tehnika, Beograd.

Dalmacija B., Latinović N. 2001 Kontrola kvaliteta voda. Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju.

Daniel I.M, Rajapakse, Gdouts E.E. 2009 Major Accomplishments in Composite Materials and Sandwich Structures. Springer Science + Business Media B.V.

De Bors R., Sadowski T., (Eds.) 2008 Lesture Notes on Composite Materials. Current Topics and Achievements. Springer Science + Business Media B.V.

De Graef M. and McHenry M. 2007 *Structure of Materials,* Cambridge University Press, Cambridge.

DeFriend K.A., Wiesner M.R., Barron A.R. 2003 Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles. J. Membr. Sci. 224(1–2), 11–28.

Deliyanni E.A., Bakoyannakis D.N., Zouboulis A.I., Matis K.A. 2003 Sorption of As(V) ions by akagane´ite-type nanocrystals. Chemosphere 50(1), 155–163.

Despić A, Purenović M., 1974 Critical Overpotential and Induction Time of Dendritic Growth, J. Electrochemical Soc., 121(3), 329-335.

Despić A. 2003 Elektrohemija 2000, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd.

Despić A., Dražić D., Purenović M., Ciković N. 1976 Electrochemical properties of aluminium alloys containing indium and thallium. Journal of Appleied Electrochemistry 6, 527-542.

Dore J., 2000 Structural studies of water in confined geometry by neutrondiffraction, Chemical Physics 258, 327-347.

Doula M.K. 2006 Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolote and a clinoptilolite Fe oxide system. Water Res. 40, 3167-3176.

Du Q., Sun Z., Forsling W., Tang H. 1997 Acid–Base Properties of Aqueous Illite Surfaces. J. Colloid Interface Sci. 187 (1), 221-231.

Eisenberg D. and Kauzmann W. 2006 The Structure and Properties of Water. Clarendon Press, Oxford University Press 1969, Reprinted 2006.

EPA, 2005 Lead and Copper Rule: A Quick Reference Guide for Schools and Child Care Facilities that are Regulated Under the Safe Drinking Water Act, Office of Water.

Eren E. 2009 Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms. J. Hazard. Mater., 165, 63-70.

Fu L., Bienenstock A. and Brennan S., 2009 X-ray study of the structure of liquid water. The Journal of Chemical Physics, **131**, 234702.

Gersten J. I. and Smith F. W. 2001 The Physics and Chemistry of Materials, Wiley&Sons, New York.

Gleiter H. 2000 Nanostructured materials: Basic Concepts and Microstructure. Acta Mater. 48 1-29

Gubanov A. I. 1968 Kvantovo-elektronaa teorija amorfnih provodnikov, Izd. ANSSSR, Moskva.

Gudic S., Smoljko I. and Kliskic M., 2010 Electrochemical behaviour of aluminium alloys containing indium and tin in NaCl solution. Mater. Chem. Phys., 121, 561–566.

Holclajtner – Antunović I. 2000 Opšti kurs fizičke hemije. Zavod, Beograd.

Inglezakis V.J., Stylianou M.A., Gkantzou D. and Loizidou M.D. 2007 Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. Desalination 210, 248–256.

International Union of Crystallography: http://www.iucr.org/

Jackson, T.A., 1998. 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, 93–205.

Jaros M. 1985 Electronic Properties of semicondustor alloy systems. Rep. Prog. Phys. 48 1091-1154.

Jolivet J.P., Henry M. and Livage V. 2000 Metal oxide chemistry and synthesis from solution to solid state. John Wiley & Sons Ltd.

Kaufhold S., Dohrmann R., Klinkenberg M., Siegesmund S., Ufer K. 2010 N_2-BET specific surface area of bentonites. J. Colloid Interface Sci. **349** (1), 275-282.

Kaxiaras E. 2003 Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Press.

Kiricsi I., Pal-Borbely G., Nagy J.B., Karge H.G. (Eds.) 1999 Porous Materials in Environmentally Friednly Processes. Elsevier Science B.V.

Kosmulski M. 2009 Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature, Adv. Colloid Interface Sci. 152, 14–25.

Kostić-Gvozdenović Lj., Todorović M. and Petrović R. 2000 Praktikum iz tehnologije keramike. Beograd.

Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Isagulyants G.V., Nosova T.A., Elizarova T.A., Teplyakova T.D., Kondakov D.F. and Danilov V.P. 2007 Synthesis of Complex Hydroxo Salts of Magnesium, Nickel, Cobalt, Aluminum, and Bismuth and Oxide Catalysts on Their Base. Russ. J. Inorg. Chem. 52(2), 141–146.

Krasnobaeva O.N., Belomestnykh I.P., Isagulyants G.V., Nosova T.A., Elizarova T.A., Kondakov D.F. and Danilov V.P. 2009 Chromium, Vanadium, Molybdenum, Tungsten, Magnesium and Aluminum Hydrotalcite Hydroxo Salts and Oxide Catalysts on Their Base. Russ. J. Inorg. Chem. 54(4), 495–499.

Krishnan S. V. and Iwasaki I. 1986 Heterocoagulation vs. surface precipitation in a quartz-$Mg(OH)_2$ system, Environ. Sci. Technol. 20, 1224- 1229.

Li K. T., Yen C. S., Shyu N. S. 1997 Mixed-metal oxide catalysts containing iron for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. Applied Catalysis A: General, **156**(1), 117-130.

Li Y., Ding H., J., Luan Z.K., Di Z.C., Zhu Y.F., Xu C.L, Wu D.H., Wei B.Q. 2003 Competitive adsorption of Pb^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. Carbon 41(14), 2787–2792.

Liu Q., Liu Y., 2003 Distribution of Pb(II) species in aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. 268 266–269.

Mangun C.L., Yue Z.R., Economy J., Maloney S., Kemme P., Cropek D. 2001 Adsorption of organic contaminants from water using tailored ACFs Carbon. Chem. Mater. 13, 2356–2360.

Marechal Y., 2007 The Hydeogen Bond and Water Mlecule. The Physics and Chemistry of Water. Aqueous and Bio Media, Elsevier B.V.

Martienssen W, Warlimont H., (Eds.) 2005 Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Springer Science + Business Media B.V. Germany.

McBride D.G., Prendiville P.W., Hoover M.G. 1982 Design of the Los Angeles aqueduct water filtration plant. Public Works 113, 36–38.

McBride, M.B., 1991 Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface. Kluwer, Dordrecht, 149–175.

Meenaa A.K., Kadirvelu K., Mishraa G.K., Rajagopal C. and Nagar P.N. 2008 Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. J. Hazard. Mater. 150, 619–625.

Mercer K.L., Tobiason J.E. 2008 Removal of Arsenic from High Ionic Strength Solutions: Effects of Ionic Strength, pH, and preformed versus in situ formed HFO. Environ. Sci. Technol. 42, 3797-3802.

Mercier J. P., Zambelli G., Kurz W. 2002 Introduction to Materials Science, Elsevier, Paris.

Meunier A. 2005 Clays. Springer Science + Business Media B.V.

Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J., 2006 Mechanical properties of nanocrystalline materials. Progress in Materials Science 51, 427–556.

Mileiko S.T. 1997 Metal and Ceramic Mased Composites (R.B. Pipes, ed.). Elsevier Science B.V. Amsterdam, The Netherlands.

Millero F. J., LeFerriere A., Fernandez M., Hubinger S., Hershey J.P. 1989 Oxidation of H_2S with H_2O_2 in natural waters. Environ Sci Technol, **23**(2),209– 213.

Momčilović M. 2012 Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenim hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora. Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.

Momčilović M., Purenović M., Bojić A., Zarubica A. and Ranđelović M. 2011 Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. Desalination, doi:10.1016/j.desal.2011.03.013.

Moreno N., X. Querol & C. Ayora, 2001. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mines water. Environ. Sci. Technol. 35, 3526–3534.

Murray H.H. 2007 Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-sepiolite, and Common Clays. Elsevier B.V.

Naiya T.K., Bhattacharya A.K. and Das S.K. 2009 Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, J. Colloid Interface Sci. 333, 14–26.

Newcombe G. and Dixon D. 2006 Interface science in drinking water treatment, Elsevier, London.

Nguyen-Thanh D., Block K., Bandosz T. J. 2005 Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. Chemosphere **59**(3), 343-353.

Pansu M., Gautheyrou J. 2006 Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Peng X., Luan Z., Ding J., Di Z., Li Y., Tian B. 2005 Ceria nanoparticles supported nanotubes for the removal of arsenate from water. Mater. Lett. 59, 399–403.

Perez-Benito J.F., 2002 Reduction of Colloidal Manganese Dioxide by Manganese(II). J. Colloid Interface Sci., 248 130–135.

Petre F. C., Larachi F. 2008 Reactivity of Fe/M (M = Ce, Mn, Al) oxide-hydroxides for hydrosulfide removal in anoxic and oxic solutions. Sep. Purif. Technol. 59, 151-163.

Poultona S. W., Kroma M. D., Rijnb J. V., Raiswell R. 2002 The use of hydrous iron (III) oxides for the removalof hydrogen sulphide in aqueous systems. Water Research, 36(4) 825–834.

Purenović J. 2009 Karakteristike mikrostrukture i električna svojstva modifikovane alumo-silikatne keramike. Magistarski rad, Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.

Purenović M. 1978 Uticaj nekih legirajućih dodataka i primesa na elektrohemijsko ponašanje sistema aluminijum-oksidni sloj-elektrolit. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.

Purenović M. 1994 Reakcije u čvrstim telima in a njihovoj površini, SKC, Niš.

Purenović M. 2010 http://www.frp.nrw.de/frp2/en/fpa/evt/aga/?v=408&lce=EN

Purenović M., Despić A., Dražić D. 1976 Anodnie svojstva splavov aluminija s indiem i galiem, Elektrokhimiya 12, 296.

Purenović, M. 1992 Yu patent P 669/92.

Qi L., Xu Z., 2004 Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. Colloid. Surf. A. 251(1–3), 183–190.

Rahman M.A., Basu S. K., Roychoudhury A. and Ghosh A. K. 1982 Comparison of methods of determination of specific surface area using samples of cupric oxide, ferric oxide, and alumina powders. J. Colloid Interface Sci. **85** (2) 452-456.

Ranđelović M., Purenović M., Zarubica A., Purenović J., Matović B., Momčilović M. 2012 Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite - a use for the removal of Pb(II) from water. Journal of Hazardous Materials, 199-200, 367-374.

Ranđelović M., Purenović M., Zarubica A., Purenović J., Mladenović I., Nikolić G., 2011 Alumosilicate ceramics based composite microalloyed by Sn: An interaction with ionic and colloidal forms of Mn in synthetic water, Desalination, 279 (1-3), 353-358.

Randjelovic M. S., Purenovic M. M., Purenovic J. M. 2010 Physico-chemical interaction between microalloyed and structurally modified composite ceramics and sulphide solutions. Journal of Environmental Protection and Ecology**,** book 4, vol 11.

Rickard D., Luther III W. G. 2007 Chemistry of Iron Sulfides. Chem. Rev. 107, 514-562.

Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W. 1999 Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press, San Diego USA.

Santamarina J.C., Klein K. A., Wang Y. H., Prencke E. 2002 Specific surface: determination and relevance. Can. Geotech. J. **39** 233-241.

Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M., 2007 Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. J. Hazard. Mater. 148, 387–394.

Savage N., Diallo M.S. 2005 Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. Journal of Nanoparticle Research 7 331- 342.

Scheidegger, A.M., Sparks, D.L., 1996 A critical assessment of sorption–desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. Soil Science 161, 813–831.

Sekar M., Sakthi V. and Rengaraj S. 2004 Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. J. Colloid Interface Sci. 279, 307–313.

Sharma V. K., Smith J.O., Millero F. J. 1997 Ferrate (VI) oxidation of hydrogen sulfide. Environ Sci Technol, **31**(9), 2486–2491.

Shechtman D., Blech I., Gratias D., Chan J.W. 1984 Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. Physical Review Letters, 53(20) 1951-1954.

Simon J., Šestak J., Mareš J.J., Hubik P (Eds.) 2011 Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials. Vol. 8. Springer Science + Business Media B.V.

Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H., 2004 Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles. Macromol. Rapid Commun. 25(18), 1632–1637.

Sondi I. Salopek-Sondi B. 2004 Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E-coli as a model for Gram-negative bacteria. J. Coll. Interf. Sci. 275(1), 177–182.

Spark. D.L. 2003 Environmental Soil Chemistry. Academic Press, Elsevier Science.

Srivastava A., Srivastava O.N., Talapatra S., Vajtai R., Ajayan P.M. 2004 Nature Mater. 3(9), 610–614.

Stoimenov P.K., Klinger R.L., Marchin G.L., Klabunde K.J. 2002 Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. Langmuir 18(17), 6679–6686.

Stolen S., Grande T., Allan N. 2004 Chemical Thermodyinamics of Materials. Macroscopic and Microscopic Aspects. John Wiley and Sons, Ltd.

Strawn D.G., Sparks D.L., 1999 The Use of XAFS to Distinguish between Inner- and Outer-Sphere Lead Adsorption Complexes on Montmorillonite, J. Colloid Interface Sci. 216, 257-269.

Swift, R.S., McLaren, R.G., 1991 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, 257–292.

Tjong S.C., Chen H. 2004 Nanocrystalline materials and coatings. Materials Science and Engineering R45 1-88.

Tomar M, Abdullah T.H.A. 1994 Evaluation of chemicals to control the generation of malodorous hydrogen-sulfide in waste-water. Water Res, **28**(12), 2545–2552.

Van Smaalen S. 2007 Incommensurate Crystallography. Oxford University Press.

Voyutsky S. 1978 Colloid Chemistry. MIR, Moscow.

Wang S., Dong Y., He M., Chen L., Yu X. 2009 Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. Appl. Clay Sci. 43, 164-171.

Wang S., Dong Y., He M., Chen L., Yu X. 2009 Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. Appl. Clay Sci., 43(2) 164-171.

Wei Q., Ren X., Du J., Wei S., Hu S. 2010 Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor. Miner. Eng., 23, 578–586.

Wen H., Huse N., Schoenlein R. W., Lindenberg A. M. 2009 Ultrafast conversions between hydrogen bonded structures in liquid water observed by femtosecond x-ray spectroscopy. The Journal of Chemical Physics 131, 234505.

West A. R. Basic State Chemistry, Wiley&Sons, New York, 2002.

WHO 1996 Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.

WHO 2003 Lead in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, World Health Organization.

WHO 2004 Manganese in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.

WHO 2008 Guidelines for Drinking-water Quality, 3th edition incorporating the first and second addenda, Volume 1 Recommendations, WHO, Geneva.

Wu, J., Laird, D.A., Thompson, M.L., 1999 Sorption and desorption of copper on soil clay components. Journal of Environmental Quality 28, 334–338.

Wypych F., Satyanarayana K.G., (Eds.) 2004 Clay Surfaces. Fundamentals and Applications. Elsevier Ltd.

Xu D., Tan X.L., Chen C.L., Wang X.K. 2008 Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. Appl. Clay Sci. 41, 37–46.

Yang S.T., Zhao D.L., Zhang H., Lu S.S., Chen L., Yu X.J. 2010 Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. J. Hazard. Mater. 183, 632-640.

Yukselen Y., Kaya A., 2008 Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. Eng. Geol. **102**, 38–45.

Zhang W. X., 2003 Nanoscale iron particles for environmental remediation. J. Nanopart. Res. 5, 323–332.

Zhao H.T. and K.L. Nagy, 2004. Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. J. Coll. Interf. Sci. 274(2), 613–624.

Zhao H.T., Nagy K.L. 2004. Dodecyl sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. J. Coll. Interf. Sci. 274(2), 613–624.

7. Prilog

Tabela 7.1. Eksperimentalni razultati adsorpcije azota na bentonitu (77 K)

#	V_{dos} [cm^3]	p_{load} [Torr]	p_{equi} [Torr]	t_{equi} [min:s]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm^3g^{-1}]	n_{ads} [mmol g^{-1}]
1	4.341	296.8	0.0961	12:36	763.26	0.00013	1.5284	0.0682
2	4.341	285.1	0.174	9:36	763.26	0.00023	2.9979	0.1338
3	4.341	295.5	0.8614	6:42	763.13	0.0011	4.466	0.1993
4	4.341	288.2	2.7755	6:36	763.13	0.0036	5.7852	0.2581
5	4.341	285.9	7.0196	6:36	763.13	0.0092	6.881	0.307
6	4.341	295	15.681	9:42	762.99	0.0206	7.6229	0.3401
7	4.341	298.4	27.101	9:42	763.53	0.0355	8.1302	0.3627
8	4.341	285.7	39.193	6:36	763.66	0.0513	8.5079	0.3796
9	8.581	303	65.726	6:30	763.79	0.0861	9.1245	0.4071
10	8.581	289	91.851	7:06	763.39	0.1203	9.63	0.4297
11	8.581	305.3	119.8	6:30	763.39	0.1569	10.125	0.4517
12	8.581	285.9	146.2	7:06	763.53	0.1915	10.558	0.471
13	8.581	304.8	174.4	6:30	763.53	0.2284	11.008	0.4911
14	8.581	289.9	201	7:06	763.53	0.2633	11.446	0.5107
15	8.581	307.7	229	6:30	763.66	0.2999	11.926	0.5321
16	8.581	309.4	257.1	7:06	763.79	0.3366	12.405	0.5535
17	8.581	303.2	284.5	7:06	763.93	0.3724	12.877	0.5745
18	8.581	307.5	312	7:06	764.06	0.4083	13.375	0.5967
19	8.581	289.5	337.7	6:54	764.06	0.442	13.849	0.6179
20	8.581	308.2	365	6:30	763.93	0.4778	14.356	0.6405
21	8.581	303	391.6	7:12	763.79	0.5127	14.866	0.6632
22	8.581	286.6	416.3	7:00	764.32	0.5447	15.378	0.6861
23	8.581	307	442.4	6:30	764.32	0.5788	15.958	0.712
24	8.581	307.5	468.1	6:54	764.72	0.6121	16.572	0.7394
25	8.581	286.1	491.4	7:00	764.72	0.6426	17.184	0.7667
26	8.581	307.4	515.5	6:30	764.45	0.6743	17.929	0.7999
27	8.581	291.3	537.6	7:06	764.45	0.7032	18.689	0.8338
28	8.581	310.9	560	6:30	764.58	0.7324	19.612	0.875
29	8.581	290.1	579.8	10:00	764.72	0.7582	20.559	0.9172
30	8.581	310.6	599.7	9:30	764.85	0.7841	21.696	0.968
31	8.581	285.2	617	10:00	764.98	0.8066	22.812	1.0178
32	8.581	308.1	634.1	9:30	764.98	0.8289	24.172	1.0784
33	8.581	302.6	648.9	13:00	764.58	0.8487	25.683	1.1459
34	8.581	290.5	662.2	10:00	765.25	0.8653	27.208	1.2139

35	8.581	311.5	674.9	12:30	765.38	0.8818	28.994	1.2936
36	8.581	289.1	685.2	10:18	765.52	0.8951	30.775	1.373
37	8.581	310.9	694.6	12:30	765.78	0.9071	32.854	1.4658
38	8.581	285	702.3	13:06	765.65	0.9173	34.828	1.5539
39	8.581	308.7	709.3	12:30	766.18	0.9258	37.102	1.6553
40	8.581	290.1	715.3	13:00	766.05	0.9338	39.281	1.7525
41	8.581	312.2	720.7	12:30	765.92	0.941	41.734	1.862
42	8.581	310.6	725.6	12:54	766.18	0.947	44.217	1.9728
43	8.581	311.3	729.2	15:54	766.18	0.9517	46.825	2.0891
44	8.581	287.1	732.7	13:00	766.32	0.9561	49.199	2.1951
45	8.581	310.4	735.9	15:30	766.45	0.9601	51.834	2.3126
46	8.581	287.9	738.9	13:00	766.45	0.9641	54.261	2.4209
47	8.581	310	741.7	12:30	766.71	0.9674	56.927	2.5398
48	8.581	285.2	743.9	12:54	766.84	0.9701	59.4	2.6502
49	8.581	309.7	745.7	15:30	766.84	0.9724	62.154	2.773
50	8.581	285.7	747.5	15:54	766.84	0.9748	64.668	2.8852
51	8.581	310.1	749.1	15:30	766.71	0.977	67.443	3.009
52	8.581	287.1	750.4	12:54	766.71	0.9787	70.016	3.1238
53	8.581	311	751.9	12:30	766.45	0.981	72.81	3.2485
54	8.581	286.9	753.3	16:00	766.71	0.9825	75.371	3.3627
55	8.581	310.1	754.5	12:30	766.71	0.9841	78.182	3.4882
56	8.581	287.8	755.5	15:54	766.84	0.9852	80.789	3.6045
57	8.581	310.8	757.1	12:30	767.11	0.9869	83.57	3.7285
58	8.581	310.8	758.5	13:00	767.24	0.9886	86.369	3.8534
59	8.581	306.4	759.7	16:00	767.51	0.9898	89.142	3.9771
60	8.581	287.4	760.5	12:54	767.24	0.9912	91.761	4.094
61	8.581	311.7	761.5	12:30	767.37	0.9923	94.605	4.2209
62	8.581	301.3	762.6	13:00	767.51	0.9936	97.336	4.3427
63	8.581	300.3	763.5	13:00	767.77	0.9944	100.07	4.4649
64	8.581	312.7	764.4	12:54	768.04	0.9953	102.94	4.5926
65	8.581	314.6	765	12:54	768.04	0.996	105.85	4.7224
66	8.581	309.2	765.6	12:54	768.17	0.9967	108.7	4.8498
67	8.581	285.7	766.6	9:54	767.64	0.9986	111.28	4.965
68	8.581	310.6	767.1	12:30	767.91	0.9989	114.16	5.0934
69	8.581	309	767.4	13:00	768.17	0.999	117.04	5.2219

Tabela 7.2. Eksperimentalni razultati desorpcije azota na bentonitu (77 K)

#	V_{dos} [cm^3]	p_{equi} [Torr]	t_{equi} [min:s]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm^3g^{-1}]	n_{ads} [mmol g^{-1}]
70	8.581	764.8	15:54	768.17	0.9956	109.59	4.8892
71	8.581	761.9	18:54	768.04	0.992	102.18	4.559
72	8.581	757.5	15:54	768.17	0.9861	94.966	4.237
73	8.581	752.9	18:54	768.44	0.9798	87.813	3.9178
74	8.581	746.8	18:54	768.44	0.9718	80.859	3.6076
75	8.581	739.1	18:54	768.31	0.962	74.13	3.3074
76	8.581	729	15:54	768.57	0.9485	67.723	3.0215
77	8.581	718	18:54	768.84	0.9339	61.51	2.7443
78	8.581	704.6	15:54	768.84	0.9165	55.652	2.483
79	8.581	689.2	15:54	769.1	0.8961	50.133	2.2367
80	8.581	670.6	12:54	769.1	0.8719	45.095	2.0119
81	8.581	648.9	12:54	769.36	0.8434	40.559	1.8095
82	8.581	623.5	12:54	769.63	0.8101	36.617	1.6337
83	8.581	594.5	9:54	770.03	0.772	33.295	1.4855
84	8.581	563.4	9:54	770.3	0.7314	30.477	1.3598
85	8.581	530.3	9:54	770.7	0.6881	28.173	1.257
86	8.581	496.5	12:48	770.96	0.644	26.27	1.172
87	8.581	462.9	9:54	771.35	0.6001	24.684	1.1013
88	8.581	429.9	6:54	771.35	0.5573	23.372	1.0427
89	8.581	398.5	6:54	771.75	0.5164	22.227	0.9917
90	8.581	387.3	24:54	771.89	0.5018	19.349	0.8632
91	8.581	377.1	21:54	772.29	0.4883	16.481	0.7353
92	8.581	358.1	12:54	772.69	0.4634	14.608	0.6518
93	8.581	330.6	6:54	773.09	0.4276	13.785	0.615
94	8.581	303.3	6:54	773.09	0.3923	13.217	0.5897
95	8.581	277.9	6:54	772.95	0.3595	12.73	0.568
96	8.581	254.5	6:54	772.95	0.3293	12.295	0.5485
97	8.581	232.9	6:54	772.82	0.3014	11.912	0.5315
98	8.581	213.1	6:54	773.09	0.2756	11.564	0.5159
99	8.581	194.9	6:54	773.22	0.2521	11.253	0.5021
100	8.581	178.2	3:54	773.22	0.2305	10.974	0.4896

Tabela 7.3. Rezultati ispitivanja poroznosti bentonita BJH metodom

From [nm]	To [nm]	V [cm^3g^{-1}]	V [%]	A [m^2g^{-1}]	A [%]
2	3				
3	4	0.0164	13.62	17.339	32.51
4	5	0.0122	10.13	11.62	21.79
5	6	0.0042	3.498	3.0643	5.746
6	7	0.0042	3.483	2.5785	4.835
7	8	0.0042	3.516	2.2564	4.231
8	9	0.0039	3.267	1.8547	3.478
9	10	0.0034	2.858	1.4477	2.715
10	11	0.0034	2.812	1.2888	2.417
11	12	0.0033	2.735	1.1446	2.146
12	13	0.0032	2.691	1.0359	1.942
13	14	0.0032	2.634	0.9389	1.761
14	15	0.0029	2.447	0.8123	1.523
15	16	0.0027	2.256	0.7003	1.313
16	17	0.0026	2.122	0.6187	1.16
17	18	0.0024	2.033	0.5589	1.048
18	19	0.0024	1.974	0.5131	0.962
19	20	0.0023	1.927	0.4754	0.891
20	21	0.0023	1.876	0.4401	0.825
21	22	0.0021	1.78	0.3982	0.747
22	23	0.002	1.678	0.3586	0.672
23	24	0.0019	1.587	0.3249	0.609
24	25	0.0018	1.504	0.2953	0.554
25	26	0.0017	1.433	0.2704	0.507
26	27	0.0017	1.382	0.2508	0.47
27	28	0.0016	1.345	0.2352	0.441
28	29	0.0016	1.317	0.2223	0.417
29	30	0.0016	1.295	0.2111	0.396
30	31	0.0015	1.277	0.2013	0.377
31	32	0.0015	1.259	0.1922	0.36
32	33	0.0015	1.234	0.1826	0.342
33	34	0.0014	1.199	0.1721	0.323
34	35	0.0014	1.156	0.1612	0.302
35	36	0.0013	1.109	0.1502	0.282

36	37	0.0013	1.059	0.1395	0.262
37	38	0.0012	1.007	0.1292	0.242
38	39	0.0011	0.956	0.1194	0.224
39	40	0.0011	0.904	0.1101	0.206
40	41	0.001	0.856	0.1016	0.191
41	42	0.00098	0.814	0.0944	0.177
42	43	0.00094	0.781	0.0884	0.166
43	44	0.00091	0.754	0.0834	0.156
44	45	0.00088	0.733	0.0792	0.149
45	46	0.00086	0.716	0.0757	0.142
46	47	0.00084	0.702	0.0726	0.136
47	48	0.00083	0.691	0.07	0.131
48	49	0.00082	0.682	0.0676	0.127
49	50	0.00081	0.674	0.0655	0.123

Tabela 7.4. Rezultati ispitivanja poroznosti bentonita Dollimore i Heal metodom

From [nm]	To [nm]	V [cm^3g^{-1}]	V [%]	A [m^2g^{-1}]	A [%]
2	3	0.0041	5.8324	6.6325	23.585
3	4	0.0036	5.109	4.1978	14.927
4	5	0.0027	3.8734	2.4486	8.7069
5	6	0.0023	3.3219	1.7101	6.081
6	7	0.0022	3.146	1.3685	4.8664
7	8	0.0023	3.2482	1.2243	4.3535
8	9	0.0021	2.9931	0.9961	3.542
9	10	0.0019	2.6507	0.7886	2.8044
10	11	0.0018	2.5481	0.6854	2.4371
11	12	0.0018	2.5241	0.6196	2.2033
12	13	0.0018	2.5585	0.5778	2.0546
13	14	0.0018	2.5379	0.5308	1.8874
14	15	0.0017	2.3457	0.4569	1.6247
15	16	0.0015	2.169	0.3951	1.405
16	17	0.0014	2.0482	0.3505	1.2462
17	18	0.0014	1.9566	0.3156	1.1223
18	19	0.0014	1.9645	0.2996	1.0655
19	20	0.0015	2.0879	0.3021	1.0742

20	21	0.0015	2.1612	0.2976	1.0581
21	22	0.0014	2.0064	0.2635	0.9369
22	23	0.0013	1.772	0.2224	0.7907
23	24	0.0012	1.7078	0.2051	0.7292
24	25	0.0013	1.8367	0.2115	0.752
25	26	0.0014	2.0253	0.2241	0.7968
26	27	0.0014	2.0494	0.2183	0.7761
27	28	0.0014	1.9149	0.1966	0.699
28	29	0.0012	1.725	0.1708	0.6075
29	30	0.0011	1.6296	0.1559	0.5544
30	31	0.0011	1.6237	0.1502	0.5342
31	32	0.0012	1.6716	0.1497	0.5325
32	33	0.0012	1.7046	0.148	0.5263
33	34	0.0012	1.6985	0.1431	0.5088
34	35	0.0012	1.6638	0.1361	0.4839
35	36	0.0011	1.621	0.1289	0.4582
36	37	0.0011	1.6262	0.1257	0.447
37	38	0.0012	1.6807	0.1265	0.4497
38	39	0.0012	1.7691	0.1296	0.461
39	40	0.0013	1.8603	0.1329	0.4725
40	41	0.0013	1.8805	0.131	0.4659
41	42	0.0013	1.8289	0.1244	0.4422
42	43	0.0012	1.7244	0.1145	0.4072
43	44	0.0011	1.6131	0.1046	0.3721
44	45	0.0011	1.5469	0.0981	0.3488
45	46	0.0011	1.5203	0.0943	0.3353
46	47	0.00091	1.2937	0.0786	0.2796

Tabela 7.5. Eksperimentalni razultati adsorpcije azota na kompozitu *KPM3* (77 K)

#	V_{dos} [cm^3]	p_{load} [Torr]	p_{equi} [Torr]	t_{equi} [min:s]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm^3g^{-1}]	n_{ads} [mmol g^{-1}]
1	4.341	299.8	0.0778	9:36	776.28	0.0001	1.7022	0.0759
2	4.341	286.4	0.0886	6:36	776.41	0.00011	3.3347	0.1488
3	4.341	297.1	0.1062	6:42	775.48	0.00014	5.0276	0.2243
4	4.341	299.7	0.1915	6:42	775.88	0.00025	6.7284	0.3002
5	4.341	287.3	0.3949	6:36	775.48	0.00051	8.3467	0.3724

6	4.341	296.7	0.8429	6:42	775.48	0.0011	9.9941	0.4459
7	4.341	285.2	1.6245	6:36	775.48	0.0021	11.542	0.515
8	4.341	296.4	3.1157	6:42	775.34	0.004	13.083	0.5837
9	4.341	286	5.9921	6:36	775.48	0.0077	14.426	0.6436
10	4.341	297.1	11.433	6:42	775.74	0.0147	15.574	0.6948
11	4.341	286.5	18.859	6:36	775.88	0.0243	16.461	0.7344
12	4.341	297.6	28.094	6:42	775.88	0.0362	17.228	0.7686
13	4.341	287	37.815	9:36	775.61	0.0488	17.883	0.7979
14	4.341	296.7	48.538	6:42	775.48	0.0626	18.49	0.825
15	8.581	310.9	71.78	6:30	775.34	0.0926	19.571	0.8732
16	8.581	288.4	94.271	7:06	775.34	0.1216	20.472	0.9134
17	8.581	306	118.7	6:30	776.14	0.1529	21.365	0.9532
18	8.581	314.9	144.4	6:54	775.61	0.1862	22.22	0.9914
19	8.581	310.3	169.9	6:54	775.48	0.2191	23.036	1.0277
20	8.581	287.8	193.5	7:00	775.88	0.2494	23.786	1.0612
21	8.581	307.4	218.6	6:30	776.14	0.2817	24.594	1.0973
22	8.581	310.3	243.8	6:54	776.01	0.3142	25.415	1.1339
23	8.581	291.7	267.3	6:54	775.74	0.3446	26.195	1.1687
24	8.581	310.4	292.1	6:30	776.14	0.3764	27.041	1.2065
25	8.581	293.1	315.4	6:54	775.88	0.4065	27.84	1.2421
26	8.581	311.8	340.2	6:30	776.14	0.4383	28.686	1.2798
27	8.581	293	363.3	6:54	775.74	0.4683	29.488	1.3156
28	8.581	312.1	387.8	6:30	775.88	0.4998	30.352	1.3542
29	8.581	291	410.4	7:00	775.74	0.529	31.167	1.3906
30	8.581	311.2	434.1	6:30	775.48	0.5598	32.087	1.4316
31	8.581	290	455.6	6:54	775.74	0.5873	32.988	1.4718
32	8.581	310.6	478.3	6:30	775.61	0.6167	33.987	1.5163
33	8.581	301.9	499.3	7:00	775.21	0.6441	35.055	1.564
34	8.581	289.7	518.7	7:00	775.34	0.669	36.145	1.6126
35	8.581	311	538.7	9:30	775.61	0.6946	37.403	1.6687
36	8.581	312.3	557.5	9:54	775.34	0.719	38.79	1.7306
37	8.581	311.4	575.6	9:54	775.34	0.7424	40.233	1.795
38	8.581	286.4	591.1	9:54	775.34	0.7624	41.659	1.8587
39	8.581	310.1	607.1	9:30	775.48	0.7829	43.291	1.9315
40	8.581	289.5	620.8	9:54	775.34	0.8007	44.925	2.0044
41	8.581	312.1	634.5	12:30	775.48	0.8182	46.805	2.0882
42	8.581	303.4	647	13:00	776.01	0.8338	48.706	2.1731

43	8.581	304.7	658.7	13:00	775.21	0.8497	50.7	2.262
44	8.581	287.8	668.7	12:54	775.34	0.8625	52.678	2.3502
45	8.581	311.8	678.6	12:30	775.21	0.8754	54.927	2.4506
46	8.581	288.4	687.4	12:54	774.94	0.887	57.028	2.5443
47	8.581	312.3	695.4	12:30	774.94	0.8974	59.471	2.6533
48	8.581	287.7	701.8	15:54	774.94	0.9056	61.805	2.7575
49	17.102	300.2	712.4	18:30	774.94	0.9193	67.051	2.9915
50	17.102	306.4	722.7	18:30	774.68	0.9329	72.459	3.2328
51	17.102	310.8	731	18:36	774.81	0.9435	78.164	3.4874
52	17.102	313.2	737.9	18:36	775.34	0.9517	84.062	3.7505
53	17.102	314.5	743.6	18:36	775.21	0.9592	90.109	4.0203
54	17.102	314.5	748.6	18:36	775.61	0.9652	96.226	4.2932
55	17.102	313.9	752.9	18:36	775.21	0.9712	102.4	4.5687
56	17.102	314.1	756.8	18:36	775.48	0.9759	108.62	4.8461
57	17.102	313	760.4	18:36	775.61	0.9804	114.84	5.1238
58	17.102	312.8	763.6	21:36	775.61	0.9845	121.1	5.403
59	17.102	312.4	767.2	18:36	776.54	0.988	127.31	5.6801
60	17.102	311.9	770	15:36	776.54	0.9916	133.59	5.9602
61	17.102	311.9	774.6	6:36	776.54	0.9975	139.68	6.2321
62	17.102	311.2	775.3	6:36	776.81	0.9981	146.16	6.5211
63	17.102	310.3	775.9	12:36	776.81	0.9988	152.63	6.8096
64	17.102	310.4	775.9	9:36	776.68	0.999	159.16	7.101

Tabela 7.6. Eksperimentalni razultati desorpcije azota na kompozitu *KPM3* (77 K)

#	V_{dos} [cm^3]	p_{equi} [Torr]	t_{equi} [min:s]	p^0 [Torr]	p/p^0	V_{ads} [cm^3g^{-1}]	n_{ads} [mmol g^{-1}]
65	8.581	773.8	13:00	777.21	0.9956	150.87	6.7312
66	8.581	771.5	16:00	777.33	0.9925	142.63	6.3635
67	8.581	768	16:00	777.73	0.9875	134.55	6.003
68	8.581	763.2	19:06	777.21	0.982	126.65	5.6507
69	8.581	756	19:06	777.21	0.9727	119.08	5.3129
70	8.581	745.5	16:00	777.33	0.959	111.96	4.9952
71	8.581	733.2	16:00	776.94	0.9437	105.16	4.6918
72	8.581	719.7	19:06	777.21	0.926	98.627	4.4003
73	8.581	704.9	16:00	777.73	0.9064	92.39	4.122
74	8.581	689.4	16:00	777.73	0.8864	86.393	3.8545

75	8.581	673.7	16:00	777.73	0.8662	80.588	3.5955
76	8.581	658.1	16:06	777.73	0.8462	74.943	3.3436
77	8.581	641.7	16:00	777.47	0.8254	69.559	3.1034
78	8.581	623.7	13:00	777.6	0.8021	64.535	2.8793
79	8.581	604	13:00	777.33	0.777	59.898	2.6724
80	8.581	582.2	13:00	777.6	0.7487	55.713	2.4857
81	8.581	558.4	13:00	777.33	0.7184	51.991	2.3196
82	8.581	532.7	10:00	777.33	0.6853	48.743	2.1747
83	8.581	505.8	15:48	777.6	0.6505	45.909	2.0483
84	8.581	477.8	9:54	777.33	0.6147	43.492	1.9404
85	8.581	449.6	9:48	777.21	0.5785	41.403	1.8472
86	8.581	421.5	9:54	777.33	0.5422	39.61	1.7672
87	8.581	394.2	9:54	777.08	0.5073	38.034	1.6969
88	8.581	384.6	21:54	776.94	0.495	34.775	1.5515
89	8.581	373.2	18:54	776.94	0.4803	31.823	1.4198
90	8.581	354.8	12:54	777.08	0.4566	29.779	1.3286
91	8.581	330.8	6:54	776.81	0.4258	28.562	1.2743
92	8.581	306.7	6:54	776.81	0.3948	27.618	1.2322
93	8.581	283.7	6:54	776.41	0.3654	26.815	1.1964
94	8.581	262.4	6:54	776.94	0.3377	26.073	1.1633
95	8.581	242.4	6:54	776.68	0.3121	25.419	1.1341
96	8.581	223.9	6:54	776.54	0.2883	24.817	1.1072
97	8.581	206.7	6:54	776.68	0.2661	24.272	1.0829
98	8.581	190.8	6:54	776.41	0.2457	23.771	1.0605
99	8.581	176.2	6:54	776.68	0.2269	23.299	1.0395

Tabela 7.7. Rezultati ispitivanja poroznosti kompozita *KPM3* BJH metodom

From [nm]	To [nm]	V [cm^3g^{-1}]	V [%]	A [m^2g^{-1}]	A [%]
2	3	0.0025	1.452	3.902	4.72
3	4	0.0234	13.61	25.003	30.24
4	5	0.0115	6.713	10.67	12.91
5	6	0.0083	4.821	6.0399	7.306
6	7	0.0083	4.81	5.0856	6.151
7	8	0.0087	5.051	4.6269	5.596
8	9	0.0081	4.718	3.8188	4.619

9	10	0.0078	4.55	3.2886	3.978
10	11	0.0076	4.408	2.8854	3.49
11	12	0.0071	4.127	2.4648	2.981
12	13	0.0069	3.998	2.1968	2.657
13	14	0.0063	3.689	1.8771	2.27
14	15	0.0055	3.182	1.5078	1.824
15	16	0.0047	2.714	1.2031	1.455
16	17	0.0041	2.369	0.9863	1.193
17	18	0.0036	2.122	0.8326	1.007
18	19	0.0033	1.932	0.7172	0.868
19	20	0.003	1.77	0.6231	0.754
20	21	0.0028	1.62	0.5427	0.656
21	22	0.0025	1.461	0.4665	0.564
22	23	0.0023	1.323	0.4035	0.488
23	24	0.0021	1.216	0.3553	0.43
24	25	0.0019	1.133	0.3176	0.384
25	26	0.0018	1.067	0.2872	0.347
26	27	0.0017	1.012	0.2621	0.317
27	28	0.0017	0.965	0.2408	0.291
28	29	0.0016	0.924	0.2225	0.269
29	30	0.0015	0.887	0.2064	0.25
30	31	0.0015	0.854	0.1921	0.232
31	32	0.0014	0.823	0.1792	0.217
32	33	0.0014	0.794	0.1676	0.203
33	34	0.0013	0.766	0.157	0.19
34	35	0.0013	0.741	0.1473	0.178
35	36	0.0012	0.716	0.1384	0.167
36	37	0.0012	0.693	0.1302	0.158
37	38	0.0011	0.67	0.1226	0.148
38	39	0.0011	0.648	0.1155	0.14
39	40	0.0011	0.627	0.1089	0.132
40	41	0.001	0.606	0.1026	0.124
41	42	0.001	0.585	0.0968	0.117
42	43	0.00097	0.565	0.0913	0.11
43	44	0.00094	0.546	0.0861	0.104
44	45	0.0009	0.527	0.0813	0.098
45	46	0.00087	0.51	0.0769	0.093

46	47	0.00085	0.493	0.0727	0.088
47	48	0.00082	0.476	0.0688	0.083
48	49	0.00079	0.461	0.0652	0.079
49	50	0.00076	0.446	0.0618	0.075

Tabela 7.8. Rezultati ispitivanja poroznosti kompozita *KPM3* Dollimore i Heal metodom

From [nm]	To [nm]	V [cm^3g^{-1}]	V [%]	A [m^2g^{-1}]	A [%]
2	3	0.0087	6.96	14.11	26.177
3	4	0.0071	5.6697	8.283	15.367
4	5	0.0051	4.0555	4.5499	8.4409
5	6	0.0045	3.6134	3.3007	6.1234
6	7	0.0044	3.5409	2.733	5.0702
7	8	0.0043	3.446	2.3087	4.2831
8	9	0.0039	3.1364	1.8551	3.4415
9	10	0.0035	2.7899	1.4729	2.7326
10	11	0.0035	2.8306	1.3522	2.5086
11	12	0.0035	2.7854	1.2148	2.2537
12	13	0.003	2.4241	0.9737	1.8065
13	14	0.0028	2.2658	0.8411	1.5604
14	15	0.0029	2.2888	0.7916	1.4685
15	16	0.0027	2.1213	0.6865	1.2737
16	17	0.0023	1.8002	0.5475	1.0157
17	18	0.0021	1.6405	0.4698	0.8717
18	19	0.0022	1.7944	0.4859	0.9015
19	20	0.0024	1.8842	0.4843	0.8986
20	21	0.0023	1.8469	0.4516	0.8378
21	22	0.0024	1.9186	0.4471	0.8295
22	23	0.0026	2.0731	0.4617	0.8566
23	24	0.0026	2.0808	0.4439	0.8235
24	25	0.0025	1.9638	0.4019	0.7455
25	26	0.0022	1.7744	0.3489	0.6473
26	27	0.002	1.5902	0.3008	0.5581
27	28	0.0019	1.4784	0.2695	0.4999
28	29	0.0018	1.4213	0.25	0.4637
29	30	0.0018	1.4009	0.238	0.4416

30	31	0.0018	1.4047	0.2308	0.4282
31	32	0.0018	1.4219	0.2262	0.4197
32	33	0.0018	1.4423	0.2224	0.4126
33	34	0.0018	1.4626	0.2188	0.4059
34	35	0.0019	1.4814	0.2152	0.3992
35	36	0.0019	1.4977	0.2114	0.3923
36	37	0.0019	1.5109	0.2075	0.3849
37	38	0.0019	1.5115	0.202	0.3748
38	39	0.0019	1.4916	0.1942	0.3602
39	40	0.0018	1.4558	0.1847	0.3427
40	41	0.0018	1.4085	0.1743	0.3234
41	42	0.0017	1.3528	0.1634	0.3031
42	43	0.0016	1.2913	0.1523	0.2825
43	44	0.0015	1.2352	0.1423	0.264
44	45	0.0015	1.1965	0.1348	0.25
45	46	0.0015	1.1725	0.1292	0.2396
46	47	0.0015	1.1597	0.125	0.2319
47	48	0.0014	1.1554	0.1219	0.2262
48	49	0.0015	1.1575	0.1196	0.2219
49	50	0.0015	1.1642	0.1179	0.2186

8. Sažetak/Abstract

Sažetak

Bez novih materijala, nema ni novih tehnologija i postupaka. Imajući ovo u vidu, došlo se do ideje da se putem mikrolegiranja i naslojavanja oksihidroksida određenih metala naprave elektrohemijski aktivni i strukturno modifikovani kompoziti, polazeći od bentonita, kao alumosilikatnog prekursora. Pre upotrebe za sintezu kompozita, bentonit je podvrgnut detaljnoj karakterizaciji strukturnih i površinskih svojstava, a takođe, utvđen je i njegov hemijski sastav. Posle uspešnog dobijanja kompozitnih materijala, označenih skraćenicama *KPM1*, *KPM2* i *KPM3*, sa prognoziranim elektrohemijskim, jonoizmenjivačkim i adsorpcionim svojstvima, kao vrlo osetljivim strukturnim i površinskim karakteristikama materijala, i nakon izvedenih serija eksperimenata, prikazani su i analizirani dobijeni rezultati, sistematizovani u vidu odgovarajućih modela interakcije.

U toku dobijanja kompozita *KPM1* na temperaturi sinterovanja od 900°C dolazi do infiltracije istopljenog aluminijuma u pore alumosilikatne matrice. Mala količina metalnog kalaja koji nastaje redukcijom Sn^{2+}, dolazi u kontakt sa aluminijumom vršeći njegovo mikrolegiranje, što uz brzo hlađenje u zaštitnoj atmosferi azota omogućuje elektrohemijsku aktivnost kompozita. Ovakvim postupkom dobijanja ostvarena je primarna struktura kompozita. Dobijenim eksperimentalnim rezultatima, potvrđena je prva polazna hipoteza jer je izvršena strukturna modifikacija i metalizacija bentonitne matrice, sa specifično uređenom strukturom, koja se sastoji od amorfnih oblasti u koje su uronjene kristalne faze. Ovakva struktura kompozita je odgovorna za elektrohemijske i druge karakteristike koje se ispoljavaju u kontaktu sa sintetičkom vodom koja sadrži mangan u jonskom stanju (Mn^{2+}) ili koloidni mangan (MnO_2). Modifikovan porozni kompozit *KPM1* ispoljio je određenu elektrohemijsku i elektroforetsku aktivnost, kao i efikasnost mikrogalvanskih spregova, što potvrđuje i drugu polaznu hipotezu. Redukcijom mangana do elementarnog stanja, pri čemu se on u vidu metala deponuje i zadržava u poroznoj strukturi kompozita, ostvaruje se primarno-sekundarna struktura, odgovorna za dalju elektrohemijsku aktivnost kompozita. Eksperimentalni rezultati su pokazali da se koloidni MnO_2 uklanja iz sintetičke vode u mnogo manjoj meri nego jonska forma. Ovo se objašnjava strukturom koloidnih micela koje nose ukupno negativno naelektrisanje i višim oksidacionim stanjem mangana (+4) u MnO_2.

Kompozit *KPM2* je sintetisan sa ciljem da preferento uklanja H_2S, njegove jonske frakcije i koloidni sumpor iz vodenih rastvora. Imajući u vidu da osobine svakog materijala zavise od njegovog hemijskog sastava i strukture, izvršena je detaljna karakterizacija mikrostrukture i mikromorfologije kompozita, kao i određivanje njegovog hemijskog stastava EDS metodom. Pored već uobičajenih pikova koji se odnose na hemijski sastav alumosilikatne matrice, pojavljuju se dodatni pikovi gvožđa i bakra na EDS dijagramima, čime se potvrđuje da je

izvršeno legiranje i mikrolegiranje alumosilikatne matrice, i tako bitno promenjene njene početne elektrohemijske osobine. Razlike u intenzitetima pikova prisutnih legirajućih i mikrolegirajućih dodataka, kao i rezultati rendgenostrukturne analize ukazuju da su uzorci kompozita sastvaljeni od individualnih faza, koje se razlikuju po količini. Sagledavanjem svih hemijskih i elektrohemijskih procesa na površini kompozita u toku interakcije sa sintetičkom vodom koja sadrži sulfidne jone, postavljen je odgovarajući model inetrakcije koji detaljno i u fazama predstavlja sve pomenute procese. Kao što je to već navedeno, kompozit ima izrazitu elektrohemijsku aktivnost pri čemu dolazi do razmene mase između kompozita i vode. Naime, osnovni mehanizam uklanjanja S^{2-} jona iz sintetičke vode je njegova oksidacija do elementarnog, koloidnog sumpora, koji zatima biva „zarobljen" i zadržan u poroznoj strukturi kompozita. Takođe, dešava se i hemijsko vezivanje sulfida za Fe^{2+} centre na površini. Pored toga, sigurno je da se višak, pre svega, elementarnog gvožđa rastvara kada keramika dođe u kontakt sa vodenim rastvorima, zahvaljujući negativnom reverzibilnom potencijalu gvožđa, zbog čega su mogući i procesi redukcije H_2S do HS^- jona. Ova aktivnost se nastavlja do potpune oksidacije legirajućeg gvožđa.

Jednostavna procedura naslojavanja gvožđe(III)- i magnezijum-hidroksida na bentonitnu matricu, u toku dobijanja *KPM3* kompozita, dovodi do značajnih promena u strukturi i teksturi montmorilonita, koji je najzastupljeniji sastojak bentonita. U toku sinteze dolazi do parcijalnog raslojavanja (delaminacije) i formiranja manje uređene strukture koja podseća na kulu od karata. Termijski tretman dovodi do dehidratacije površine i međuslojne oblasti što rezultuje u povećanju specifične površine i mikroporoznosti u poređenju sa polaznim bentonitom. Langmuir-ov model adsorpcione izoterme bolje se poklapa sa eksperimentalnim rezultatima od Freundlich-ovog i Dubinin-Radushkevich-evog modela. Kompozit efikasno uklanja jonske i koloidne oblike Pb(II), sa najvećom efikasnošću uklanjanja u oblasti pH 5-10. Objašnjenje je u činjenici da smanjenje pH vrednosti ispod 5 uzrokuje protonaciju površine, tj. postoji kompetitivni proces adsorpcije protona i Pb(II) jona. Povećanje pH vrednosti dovodi do formiranja koloidnih oblika Pb(II), koji su slabije ili jače vezani za površinu kompozita u zavisnosti od vrste naelektrisanja koje nose koloidne micele. Na pH 12 rastvorni oblik olova $Pb(OH)_3^-$ je uklonjen veoma dobro. Glavni mehanizam uklanjanja Pb(II) je jonska izmena, ali je i formiranje površinskih kompleksa sa spoljašnjom i unutrašnjom sferom isto tako moguće. Sa povećanjem jonske sile rastvora procenat uklanjanja olova se smanjuje zato što je površinsko naelektrisanje na kompozitu zaklonjeno Na^+ jonima. Imajući u vidu dobijene rezultate, može se zaključiti da kompozit ima visok adsorpcioni afinitet za Pb(II) u vodi i može se upotrebiti za prečišćavanje kontaminiranih vodenih sistema koji sadrže Pb(II) u visokoj koncentraciji. Dobijenim rezultatima potvrđena je i treća polazna hipoteza.

Rezultati ove disertacije, nedvosmisleno su dali odgovor na predmet i ciljeve rada pokazujući jedinstvo uticaja sastava, strukture, morfologije i mikrolegiranja u tehnologiji prečišćavanja sintetičkih voda od štetnih sastojaka u jonskom i koloidnom stanju.

Abstract

Without new materials, there are no new technologies. Having in mind this fact, the main idea was to obtain electrochemically active and structurally modified composites through microalloying and certain metals hydroxides layering, starting from bentonite as aluminosilicate precursor. The chemical composition and structural and surface characteristics of bentonite were determined prior to its using for the synthesis of composites. The composite were successfully obtained and denoted as *KPM1*, *KPM2* and *KPM3*, with prognosed electrochemical, ion-exchanging and adsorption properties, as very sensitive structural and surface properties of materials. After the series of experiments, including composites interaction with synthetic waters, the obtained results are presented, analyzed and then systematized in the form of appropriate models of interactions. During composite *KPM1* obtaining, at sintering temperature of 900°C, the infiltration of molten aluminum into the pores of aluminosilicate matrix occurs. A small amount of metallic tin, resulting by reduction of Sn^{2+}, comes into contact with aluminum carrying out its microalloying which, together with rapid cooling in a protective atmosphere of nitrogen, allows the electrochemical activity of the composite *KPM1*. This procedure provides the primary structure of the composite. The obtained experimental results confirmed the first hypothesis because structural modification and metallization of bentonite matrix occurred, with specifically arranged structure, consisting of amorphous regions in which crystalline phases are submerged. Such composite structure is responsible for the electrochemical and other characteristics that are manifested in contact with synthetic water containing manganese in the ionic state (Mn^{2+}) or colloidal manganese (MnO_2). The modified porous composite *KPM1* shows a particular electrophoretic activity, electrochemical activity and efficiency of microgalvanic couples, which confirm a second starting hypothesis. Manganese reduction to elemental state, wherein it is in the form of metal deposited and retained in the porous structure of the composite, leads to the secondary structure, responsible for the further electrochemical activity of the composite is achieved. Experimental results showed that the colloidal MnO_2 was removed from the synthetic water to a much lesser extent than the ionic form. This is explained with the structure of colloidal micelles which carry a total negative charge and with higher oxidation states of manganese (+4) in MnO_2. *KPM2* composite was synthesized in order to preferenly removes H_2S, its ionic fractions and colloidal sulfur from aqueous solutions.

Bearing in mind that the characteristics of each material depends on its chemical composition and structure, a detailed characterization of the composite microstructure and micromorphology was carried out, as well as thir chemical composition was acquired by EDS method. Besides the usual peaks related to the chemical composition of the aluminosilicate matrix, there are additional peaks of iron and copper on the EDS diagrams, which confirms that the alloying and microalloying of aluminosilicate matrix was performed, resulting in essentially changed initial electrochemical properties. Differences in peak intensities of present alloying and microalloying additions, combined with XRD analysis, indicate that the composite samples are composed of individual phases, which differ in quantity. Taking into account the chemical and electrochemical processes on the surface of the composite, during its interaction with synthetic water containing sulfide ions, the model of the interactions which in detail presents all the stages of this process was created. As already mentioned, the composite has a distinct electrochemical activity, which causes mass exchange between the composite and water. The basic mechanism of sulphide removal from synthetic water is its oxidation to elemental, colloidal sulfur, which then gets "captured" and retained in the porous structure of the composite. Additionally, chemical bonding of sulfur to Fe^{2+} centers occurrs on the composite surface. Moreover, it is certain that the surplus of elemental iron dissolves when ceramic comes in contact with sulfide aqueous solutions, owing to the negative reversible potential of iron, causing the reduction of H_2S to HS^- ions. This activity continues until complete oxidation of alloying iron. Simple procedure of iron(III) hydroxide and magnesium hydroxide layering on the bentonite matrix, during obtaining *KPM3* composite, leads to significant changes in structure and texture of montmorillonite, which is the most common ingredient of bentonite. During the synthesis, partial delamination of montmorillonite and the formation of less ordered structures resembling a house of cards occurrs. Thermal treatment leads to dehydration of surface and interlayer area which increase the specific surface area and microporosity compared to the starting bentonite. Langmuir adsorption isotherm model fits the experimental results better than Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. The composite effectively removes ionic and colloidal forms of Pb(II), with the highest removal efficiency in the pH region 5-10. The explanation lies in the fact that a decrease in pH values below 5 causes protonation of the surface, i.e. there is a competitive process bitween adsorption of protons and Pb(II) ions. Increase in pH leads to the formation of colloidal forms of Pb(II), which are more or less binded to the surface of the composite depending on the colloidal micelle charge. At pH 12, soluble form of lead $Pb(OH)_3^-$ was removed very well. The main mechanism of Pb (II) removal was ion exchange, but the formation of the outer- and inner-sphere surface complexes is also possible. With increasing ionic force of solution, the percentage removal of lead is reduced because the surfaces charge on the composite sheltered by Na^+ ions. Having in mind the results obtained we can conclude

that the composite has a high adsorption affinity for Pb(II) in water and can be used for purification of contaminated water systems containing Pb(II) in high concentration.

9. Biografija i bibliografija

MARJAN RANĐELOVIĆ je rođen 25.12.1982. godine u Knjaževcu. Počev od 26.11.2004. godine živi u Nišu sa stalnom adresom Rentgenova 17/16; br. telefona 064/ 25-205-99 i 018/536-595, e-mail: hemija@gmail.com.

Osnovnu i srednju školu je završio u Knjaževcu. U osnovnu školu Timočki partizani se upisao školske 1989/90. godine i završio je 1997. sa prosečnom ocenom 4,92. U toku osnovnog školovanja učestvovao je na mnogobrojnim takmičenjima, na kojima je postigao zapažene rezultate. Za osvojeno drugo mesto na Međuokružnom takmičenju iz hemije dobio je diplomu Srpskog hemijskog društva. Školske 1997/98. godine je upisao gimnaziju i završio je 2001. sa prosečnom ocenom 5,00, zbog čega je nagrađen Vukovom diplomom. Upisuje se kao redovni student na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, školske 2001/02. Redovno je upisivao godinu za godinom i diplomirao u apsolventskom roku. Na četvrtoj godini osnovnih studija učestvovao je u naučnim istraživanjima kod profesora dr Milovana Purenovića, kod koga je kasnije i diplomirao. Diplomirao je 12.07.2006. sa prosečnom ocenom 9,36 (devet, 36/100), a na diplomskom ispitu 10 (deset). Izabran je za studenta generacije na Odseku za hemiju, na kraju četvrte godine, a nakon diplomiranja za najbolje diplomiranog hemičara školske 2005/06. Srpsko hemijsko društvo mu je dodelilo Specijalno priznanje za 2007. godinu za izuzetan uspeh u toku studija. Školske 2006/07 je upisao doktorske studije na Prirodno-matenatičkom fakultetu u Nišu i u predviđenom roku položio sve ispite prosečnom ocenom 9,87 (devet, 87/100). Za mentora na doktorskim studijama izabrao je prof. dr Milovana Purenovića. Kao doktorant – stipendista Ministarstva nauke, radio je sa diplomcima na Katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju, pomagajući im i usmeravajući ih pri izradi eksperimentalnog dela diplomskih radova, kao i pri pisanju radova. Ugovorom o radu, dana 15.10.2008. zasniva radni odnos na određeno vreme sa Prirodno-matematičkim fakultetom u Nišu, na poslovima istraživača – pripravnika, radi istraživanja na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, pod nazivom: "**Razvoj elektrohemijski aktivnih, mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozitnih materijala**", sa evidencionim brojem 19031. U periodu od 01.09.2009. do 01.06.2010. mu miruje radni odnos usled služenja vojnog roka, nakon čega je radni odnos nastavljen. Od 10.12.2010. radi kao asistent za užu naučnu oblast Primenjena i industrijska hemija na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu. U toku doktorskih studija, radeći na istraživanjima sa profesorom Purenovićem u oblasti sinteze elektrohemijski aktivnih materijala i njihove primene za prečišćavanje vode za piće, objavio je izvestan broj naučnih radova u međunarodnim časopisima i učestvovao na nekoliko međunarodnih simpozijuma.

Dobro poznaje računare, govori, čita i piše engleski jezik i koristi stručnu literaturu na ovom jeziku.

Bibliografija kandidata Marjana Ranđelovića

a) Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije M21 (8 poena)

1. **M. Ranđelović**, M. Purenović, A. Zarubica, J. Purenović, I. Mladenović, G. Nikolić, Alumosilicate ceramics based composite microalloyed by Sn: An interaction with ionic and colloidal forms of Mn in synthetic water, Desalination, 279 (1-3) (2011) 353-358.
2. **M. Ranđelović**, M. Purenović, A. Zarubica, J. Purenović, B. Matović, M. Momčilović, Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite - a use for the removal of Pb(II) from water, Journal of Hazardous Materials, 199-200 (2012) 367-374.
3. M. Momčilović, M. Purenović, A. Bojić, A. Zarubica, **M. Ranđelović**, Removal of lead(II)ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, Desalination 2011 276 (1-3) 53-59.

b) Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima kategorije M22 (5 poena)

4. **M. Ranđelović**, M. Purenović, J. Purenović, M. Momčilović, Removal of Mn^{2+} from water by bentonite coated with immobilized thin layers of natural organic matter, *Journal of Water Supply*: Research and Technology – AQUA 60(8) (2011) 486-493.

c) Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja, M23 (3 poena)

5. M. Momčilović, M. Purenović, M. Miljković, A. Bojić, **M. Ranđelović**, Adsorption of cationic dye methylene blue onto activated carbon obtained from horse chestnut kernel, Hemijska Industrija 2011 65 (2):123-129.
6. N. Stanković, M. Purenović, **M. Ranđelović**, J. Purenović, The effects of colloidal SiO_2 and inhibitor on the solid deposit formation in geothermal water of low hardness, Hemijska industrija, 65(1), 2011. 43-51.
7. N. Stankovic, M. Purenovic, **M. Randelovic**, J. Purenovic, **P**revention of solid deposit formation processes in geothermal and synthetic mineral waters of high hardness level, Journal of Environmental Protection and Ecology**,** book 4, vol 11, December 2010.
8. **M. S. Randjelovic**, M. M. Purenovic, J. M. Purenovic, Physico-chemical interaction between microalloyed and structurally modified composite ceramics and sulphide

solutions, Journal of Environmental Protection and Ecology**,** book 4, vol 11, December 2010.

9. M. Z. Momčilović, M. M. Purenović, M. N. Miljković, A. Lj. Bojić, A. R. Zarubica, **M. S. Ranđelović**, Fizičko-hemijska karakterizacija praškastih aktivnih ugljeva dobijenih termo-hemijskom konverzijom biljnog komunalnog otpada, Hem. Ind. 65 (3) 241–247 (2011).
10. **M. S. Ranđelović**, M. M. Purenović, A. R. Zarubica, I. D. Mladenović, J. M. Purenović, M. Z. Momčilović, Fizičko-hemijska karakterizacija bentonita i njegova primena u uklanjanju Mn^{2+} iz vode, Hemijska industrija, 65 (4) 381–387 (2011).
11. M. Miljković, M. Purenović, **M. Ranđelović**, M. Momčilović, Uklanjanje reaktivnog bojila Procion Red MX-5B iz modelnih vodenih otopina pomoću Mg-Al slojevitog dvostrukog hidroksida, 2010, *Tekstil*, 59 (3), 59-67
12. **M. Randelovic**, M. Purenovic, J. Purenovic, Effect of Immobilised Thin Layers of Organic Matter on Mn^{2+} Removal From Water Systems by Bentonite Composite, Journal Of Environmental Protection And Ecology 2011 12 (3):1049-1057.
13. M.Z. Momčilović, A.E. Onjia, M.M. Purenović, A.R. Zarubica, **M.S. Ranđelović**, Removal of cationic dye from water by activated pine cones, Journal of the Serbian Chemical Society, 2011 doi: 10.2298/JSC110517162M
14. N. Stojkovic, M. Vasic, M. Marinkovic, **M. Randjelovic**, M. Purenovic, P. Putanov, A. Zarubica, A comparative study of *n*-hexane isomerization over solid acids catalysts: sulfated and phosphated zirconia, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2011, DOI:10.2298/CICEQ110602062S.

d) Rad objavljen u časopisu nacionalnog značaja, M52 (vrednost rada iznosi 1,5 poena)

15. Ivan Gutman, Boris Furtula, V. Vučković, B. Arsić, **M. Ranđelović**, Partition of π-electrons in rings of double linear hexagonal chains, *Bulletin: Classe des sciences mathématiques et natturalles - Sciences natturalles,* 2005, 130 (43), 97-105.
16. **M. Ranđelović**, M. Purenović, A. Zarubica, M. Kostić, R. Ljupković, A. Bojić, Dobijanje biosorbenta hemijsko-termičkom modifikacijom treseta i primena u prečišpćavanju vode, Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu 20 (2011) 44-51.

Radovi navedeni pod rednim brojevima 1, 2, 8 i 10 su iz oblasti teme doktorske disertacije

e) Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu, M34 (0,5 poena)

1. **M**. **Ranđelović**, M. Purenović, Dobijanje kompozitnih keramičkih materijala i njihova primena u prečišćavanju vode od sulfida. 5. simpozijum "Hemija i zaštita životne sredine" sa međunarodnim učešćem, Knjiga izvoda, 27-30. maj, 2008, Tara, p. 186-187.

f) Saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampana u izvodu, M64 (0,2 poena)

2. M. Purenović, **M.Ranđelović**, Uklanjanje arsena (V) iz vode mikrolegiranim aluminijumom i mikrolegiranim i hemijsko-termički modifikovanim kvarcnim peskom, VII Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj" sa međunarodnim učešćem, Zbornik izvoda radova, 19-20. oktobar, 2007, Tehnološki fakultet Leskovac, p. 165.
3. **M**. **Ranđelović**, M. Purenović, Efekat imobilisanih tankih slojeva prirodne organske materije na uklanjanje Mn^{2+} iz vodenih sistema bentonitnim kompozitom. VIII Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj" sa međunarodnim učešćem, Zbornik izvoda radova, 23-24. oktobar, 2009, Tehnološki fakultet Leskovac, p. 156.