

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Denis G. Dinić

**RAZVOJ POROZNE KERAMIKE NA BAZI
PRIRODNIH ZEOLITA I GLINA ZA
UKLANJANJE ODABRANIH KATJONA IZ
RASTVORA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2026

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Denis G. Dinić

**DEVELOPMENT OF POROUS CERAMICS
BASED ON NATURAL ZEOLITES AND CLAYS
FOR THE REMOVAL OF SELECTED
CATIONS FROM SOLUTIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026

Mentor:

Dr Sanja Jevtić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi Komisije:

Dr Željko Kamberović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Đorđe Veljović, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jelena Dikić, viši naučni saradnik

Inovacioni centar Tehnološko-Metalurškog Fakulteta, Beograd

Dr Zoran Anđić, naučni savetnik

Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Beograd

Datum odbrane

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije realizovan je u laboratorijama Katedre za opštu i neorgansku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Laboratorije za hemijsku dinamiku i permanentno obrazovanje Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, kao i u laboratoriji Odseka Tehničko-tehnoloških studija Kruševac Akademije vaspitačko-medicinskih strukovnih studija Kruševac. Iskreno zahvaljujem svim zaposlenima u ovim institucijama na pruženoj pomoći, podršci i saradnji tokom realizacije eksperimentalnog dela istraživanja.

Posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru, dr Sanji Jevtić, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na ukazanom poverenju, stručnom vođstvu, nesebičnoj pomoći, korisnim savetima i kontinuiranoj podršci tokom planiranja, realizacije istraživanja i izrade ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost upućujem dr Jeleni Dikić i Katarini Sokić na dragocenoj pomoći u brojnim fazama eksperimentalnog rada, tumačenju rezultata, kao i na svim savetima, sugestijama i podršci tokom doktorskih studija.

Iskreno se zahvaljujem dr Mirjani Čujić na uspešnoj saradnji u realizaciji dela eksperimentalnih istraživanja. Njena pomoć i stručni doprinos bili su od velikog značaja i doprineli su da ova disertacija dobije svoj konačni oblik.

Zahvaljujem prof. Željku Kamberoviću i dr Zoranu Anđiću, na korisnim sugestijama, stručnim savetima i konstruktivnim komentarima koji su doprineli unapređenju kvaliteta ove doktorske disertacije.

Zahvalnost upućujem svojim dragim prijateljima i kolegama, dr Milanu Taniću i dr Stevanu Stuparu, na saradnji, razmeni ideja i zajednički provedenom vremenu, uz nadu da smo svojim radom dali makar skroman doprinos razvoju srpske nauke.

Najveću zahvalnost dugujem Tamari i našim ćerkama. U ovom periodu često su bile uskraćene za moje vreme i pažnju, ali su upravo one bile snaga da istrajem do kraja.

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem Teodori i Milici, bez kojih ništa ne bi imalo pravi smisao.

Razvoj porozne keramike na bazi prirodnih zeolita i glina za uklanjanje odabranih katjona iz rastvora

Rezime

U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisana je ekološki prihvatljiva porozna keramika na bazi prirodnog zeolita i gline zadovoljavajuće poroznosti i mehaničkih svojstava. Sintetisani materijali primenjeni su u adsorpciji različitih katjona iz vodenih rastvora. Sinteza je izvršena metodom pene, koristeći natrijum dodekan-1-il sulfata (SDS) kao sredstvo za penjenje i vodonik-peroksida (H_2O_2) kao sredstva za generisanje mehurića gasa. Dobijeni zeleni i sinterovani uzorci porozne keramike detaljno su okarakterisani različitim metodama kao što su termogravimetrijska analiza, skenirajuća elektronska mikroskopija, rendgenska difrakcija i infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom.

Porozna keramika na bazi prirodnog zeolita i bentonita, karakteristične poroznosti od 63,11% i 74,73%, redom, primenjena je za adsorpciju jona teških metala. Za oba adsorbenta utvrđen je isti redosled adsorpcionog kapaciteta prema ispitivanim jonima: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Pored adsorpcije jona teških metala, porozna keramika PZB-S-1 ispitana je i u procesu adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona, čime je razmotrena njena potencijalna primena u tretmanu radioaktivno kontaminiranih voda. Sa druge strane, porozna keramika na bazi prirodnog zeolita i kaolina, sa poroznošću od 79,49%, primenjena je kao adsorbent za uklanjanje NH_4^+ jona iz vodenih rastvora.

Ključni parametri koji utiču na adsorpciju, kao što su početna koncentracija jona, vreme kontakta i temperatura, sistematski su ispitivani. Svi kinetički podaci su se poklapali sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, što sugeriše da hemisorpcija upravlja interakcijom između porozne keramike i ispitivanih jona. Analiza adsorpcionih izoterma pokazala je da se eksperimentalni podaci najbolje slažu sa Langmuirovim modelom, ukazujući na dominantnu ulogu adsorpcije na energetski homogenim aktivnim mestima porozne keramike. Uticaj temperature na adsorpcioni proces bio je relativno slab, pri čemu je sa porastom temperature uočeno povećanje efikasnosti adsorpcije jona Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cs^+ i Sr^{2+} , dok je kod adsorpcije NH_4^+ jona zabeleženo smanjenje efikasnosti. Pozitivne vrednosti promene entalpije adsorpcije ($\Delta H^\ominus$) za Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cs^+ i Sr^{2+} ukazuju da je proces endoterman. Nasuprot tome, negativna vrednost $\Delta H^\ominus$ za adsorpciju NH_4^+ jona ukazuje da je proces egzotermne prirode.

Zahvaljujući jednostavnom postupku sinteze, niskim troškovima proizvodnje i izraženoj mehaničkoj čvrstoći, porozna keramika na bazi prirodnog zeolita i gline predstavlja perspektivnu i održivu alternativu za uklanjanje različitih katjona iz vodenih sistema. Pored toga, ispitivana porozna keramika pokazala je zadovoljavajuću stabilnost i adsorpcionu efikasnost tokom produženog vremena kontakta, što dodatno ukazuje na njen potencijal za primenu u procesima prečišćavanja voda.

Ključne reči: zeolit, kaolin, bentonit, sinterovanje, poroznost, čvrstoća, adsorpcija, teški metali, amonijum jon.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Development of Porous Ceramics Based on Natural Zeolites and Clays for the Removal of Selected Cations from Solutions

Abstract

In this doctoral thesis, eco-friendly porous ceramics with reinforced mechanical properties based on availability and cost-effectiveness raw material, natural zeolite and clay were prepared. The synthesized materials were applied in the adsorption of various cations from aqueous solutions. The synthesis was carried out using the foaming method with sodium dodecyl sulfate as the foaming agent and hydrogen peroxide (H_2O_2) as the blowing agent. The obtained green and sintered samples of porous ceramics were characterized in detail by thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Fourier transform infrared spectroscopy.

Porous ceramics based on natural zeolite and bentonite, PZB-S-1 and PZB-S-2, with porosities of 63.11% and 74.73%, respectively, were employed for the adsorption of heavy metal ions. Both adsorbents exhibited the same adsorption capacity sequence for the investigated ions: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. In addition to the adsorption of heavy metal ions, PZB-S-1 porous ceramic was also investigated for the adsorption of Cs^+ and Sr^{2+} ions, thereby assessing its potential application in the treatment of radioactive contaminated water. In contrast, PZK-S-3 porous ceramic, based on natural zeolite and kaolin and exhibiting a porosity of 79.49%, was employed as an adsorbent for the removal of NH_4^+ ions from aqueous solutions.

Key parameters affecting adsorption – such as initial ion concentration, contact time, and temperature – were systematically examined. All kinetic data closely aligned with the pseudo-second-order model, suggesting that chemisorption governs the interaction between porous ceramic adsorbents and ions. The adsorption isotherms were best represented by the Langmuir model. The effect of temperature on the adsorption process was relatively small. Nevertheless, an increase in temperature resulted in enhanced adsorption efficiency for Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cs^+ and Sr^{2+} ions, whereas a decrease in adsorption efficiency was observed for NH_4^+ ions. The positive values of the enthalpy change of adsorption ($\Delta H^\ominus$) obtained for Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cs^+ and Sr^{2+} indicate that the adsorption process is endothermic. In contrast, the negative $\Delta H^\ominus$ value obtained for NH_4^+ adsorption indicates that the process is exothermic.

Owing to its simple synthesis procedure, low production cost, and high mechanical strength, porous ceramic based on natural zeolite and clay represents a promising and sustainable alternative for the removal of various cations from aqueous systems. In addition, the investigated porous ceramic exhibited satisfactory stability and adsorption efficiency over extended contact times, further demonstrating its potential for application in water treatment processes.

Keywords: zeolite, kaolin, bentonite, sintering, porosity, strength, adsorption, heavy metals, ammonium ion.

Scientific field: Technological Engineering

Scientific discipline: Chemical engineering

Sadržaj

Uvod.....	1
1. Teorijski deo	3
1.1. Porozni materijali	3
1.2. Metode sinteze porozne keramike	5
1.2.1. Metoda replike	6
1.2.2. Metoda žrtvenog modela.....	7
1.2.3. Metoda stvaranja pene	8
1.3. Svojstva porozne keramike	8
1.3.1. Mehanička svojstva.....	8
1.3.1.1. Tvrdća	9
1.3.1.2. Čvrstoća	9
1.3.1.3. Elastičnost.....	11
1.3.1.4. Žilavost	11
1.4. Materijali pogodni za sintezu porozne keramike	11
1.4.1. Gline.....	12
1.4.1.1. Glineni minerali tipa 1:1.....	13
1.4.1.2. Glineni minerali tipa 2:1.....	14
1.4.2. Zeoliti.....	15
1.4.2.1. Klinoptilolit	18
1.5. Kapacitet katjonske izmene.....	19
1.6. Porozna keramika na bazi zeolita.....	20
1.7. Izvori i posledice zagađenja voda	22
1.7.1. Amonijak.....	22
1.7.2. Teški metali.....	23
1.7.2.1. Kobalt	23
1.7.2.2. Nikl	24
1.7.2.3. Cink	24
1.7.2.4. Olovo	24
1.7.3. Radionuklidi.....	24
1.8. Zakonski okviri i stanje vodotokova u Republici Srbiji.....	25
2. Eksperimentalni deo	28
2.1. Korišćene hemikalije.....	28
2.2. Sinteza porozne keramike na bazi zeolita i gline	29
2.3. Adsorpcioni eksperimenti.....	30

2.3.1.	Adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2	31
2.3.1.1.	Uticaj vremena kontakta i temperature na adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona 31	
2.3.1.2.	Uticaj početne koncentracije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na adsorpciju	31
2.3.1.3.	Postupak desorpcije PZB-S-1 i PZB-S-2.....	31
2.3.2.	Adsorpcija jona Cs^+ i Sr^{2+} metala na PZB-S-1	32
2.3.2.1.	Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona	32
2.3.2.2.	Uticaj početne koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorpciju	32
2.3.2.3.	Uticaj temperature na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona.....	33
2.3.2.4.	Postupak desorpcije PZB-S-1	33
2.3.2.5.	Uticaj prisustva surfaktanta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona.....	33
2.3.3.	Adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3	33
2.3.3.1.	Zavisnost adsorpcije NH_4^+ jona od pH vrednosti rastvora	34
2.3.3.2.	Uticaj vremena kontakta i koncentracije NH_4^+ jona na adsorpciju	34
2.3.3.3.	Uticaj mase adsorbenta na adsorpciju NH_4^+ jona	34
2.3.3.4.	Uticaj temperature na adsorpciju NH_4^+ jona	34
2.3.3.5.	Postupak desorpcije PZK-S-3.....	34
2.4.	Metode karakterizacije	35
2.4.1.	Određivanje poroznosti, gustine i adsorpcije vode	35
2.4.2.	Kapacitet katjonske izmene	35
2.4.3.	Određivanje nultog naelektrisanja (pH_{PZC})	36
2.4.4.	Određivanje mehaničkih svojstava	36
2.4.5.	Određivanje teksture adsorbenta.....	36
2.4.6.	Rendgenska difrakcija.....	36
2.4.7.	Termogravimetrijska analiza.....	37
2.4.8.	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	37
2.4.9.	Skenirajuća elektronska mikroskopija	37
2.4.10.	UV-Vis spektrofotometrija	37
2.4.11.	Atomska adsorpciona spektroskopija (AAS).....	37
2.4.12.	Induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS).....	37
2.4.13.	Rendgenska fluorescentna (XRF) spektroskopija.....	38
2.5.	Primenjeni matematički modeli.....	38
2.5.1.	Modeli adsorpcionih izoterma	38
2.5.2.	Kinetički modeli.....	38
2.5.2.1.	Model pseudo-prvog reda	38

2.5.2.2.	Model pseudo-drugog reda	39
2.5.2.3.	Elovičev kinetički model	39
2.5.2.4.	Langmuirov adsorpcioni model	39
2.5.2.5.	Frojdlihova adsorpciona izoterma	39
2.5.2.6.	Temkinova adsorpciona izoterma.....	40
2.5.3.	Termodinamika adsorpcije.....	40
2.5.3.1.	Van't Hofova jednačina i Gibsova energija	40
3.	Rezultati i diskusija	41
3.1.	Karakterizacija porozne keramike.....	41
3.1.1.	Makroskopski izgled i morfologija porozne keramike	41
3.1.2.	Mehanička svojstva porozne keramike	43
3.1.3.	Termogravimetrijska analiza	46
3.1.4.	FTIR analiza zelenih i sinterovanih uzoraka porozne keramike.....	47
3.1.5.	XRD analiza.....	49
3.1.6.	BET analiza porozne keramike	51
3.1.7.	Rezultati određivanja kapaciteta katjonske izmene	51
3.1.8.	Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH _{PZC}).....	52
3.1.9.	Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)	53
3.1.10.	Skenirajuća elektronska mikroskopija	53
3.1.11.	Energetska disperzivna rendgenska (EDS) spektroskopija.....	55
3.2.	Adsorpcioni eksperimenti.....	56
3.2.1.	Adsorpcija Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ i Pb ²⁺ jona na PZB-S-1 i PZB-S-2	56
3.2.1.1.	Kinetika adsorpcije Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ i Pb ²⁺ jona na različitim temperaturama	56
3.2.1.2.	Zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ i Pb ²⁺ jona.	59
3.2.2.	Uklanjanje Cs ⁺ i Sr ²⁺ jona iz simuliranih radioaktivnih rastvora adsorpcijom	61
3.2.2.1.	Kinetika adsorpcije Cs ⁺ i Sr ²⁺ jona na PZB-S-1	61
3.2.2.2.	Zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije Cs ⁺ i Sr ²⁺ jona	62
3.2.2.3.	Zavisnost efikasnosti adsorpcije Cs ⁺ i Sr ²⁺ jona pri različitim temperaturama	63
3.2.2.4.	Uticaj surfaktanta na adsorpciju Cs ⁺ i Sr ²⁺ na PZB-S-1	63
3.2.3.	Adsorpcija NH ₄ ⁺ na PZK-S-3	64
3.2.3.1.	Uticaj pH rastvora na adsorpciju NH ₄ ⁺ na PZK-S-3	64
3.2.3.2.	Kinetika adsorpcije NH ₄ ⁺ jona na adsorbentu PZK-S-3.....	66
3.2.3.3.	Zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije NH ₄ ⁺ jona.....	67
3.2.3.4.	Uticaj koncentracije adsorbenta PZK-S-3 na adsorpciju NH ₄ ⁺ jona.....	68

3.2.3.5.	Uticaj temperature na adsorpciju NH_4^+ na PZK-S-3	68
3.3.	Matematičko modelovanje	69
3.3.1.	Kinetika adsorpcije	69
3.3.1.1.	Kinetika adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2	69
3.3.1.2.	Kinetika adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona	74
3.3.1.3.	Kinetike adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3.....	76
3.3.2.	Adsorpcione izoterme	77
3.3.2.1.	Adsorpcione izoterme Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-1 i PZB-S-2	77
3.3.2.2.	Adsorpcione izoterme Cs^+ i Sr^{2+} na PZB-S-1	81
3.3.2.1.	Modelovanje adsorpcionih izotermi NH_4^+ jona na PZK-S-3.....	83
3.3.3.	Termodinamika adsorpcije.....	86
3.3.3.1.	Termodinamika adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2..	86
3.3.3.2.	Termodinamika adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1	88
3.3.3.3.	Termodinamika adsorpcije NH_4^+ na PZK-S-3.....	88
3.4.	Desorpcija.....	89
3.4.1.	Desorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} sa PZB-S-1 i PZB-S-2.....	89
3.4.2.	Desorpcija Cs^+ i Sr^{2+} sa PZB-S-1.....	90
3.4.3.	Desorpcija NH_4^+ sa PZK-S-3	91
3.5.	Karakterizacija upotrebljenih adsorbenata	93
3.5.1.	Karakterizacija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} -zasićenih adsorbenata	93
3.5.2.	Karakterizacija NH_4^+ -zasićenog adsorbenta	94
	Zaključak.....	96
	Literatura.....	99
	Prilog.....	121
	Prilog broj 1 – Spisak slika.....	121
	Prilog broj 2 – Spisak tabela.....	124

Uvod

Poslednjih godina, nedostatak čiste vode predstavlja jedan od ključnih izazova usled industrijskog i poljoprivrednog razvoja i neprekidnog rasta broja stanovnika u svetu. Najčešći antropogeni zagađivači koji utiču na prirodne izvore vode su organskog porekla (pesticidi i boje) ili neorganskog poput amonijum jona (NH_4^+), katjona teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}) i radionuklidi (^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs). Problem predstavlja činjenica da teški metali i radionuklidi nisu biorazgradivi, zbog čega se akumuliraju u živim organizmima.

Teški metali se ispuštaju u životnu sredinu kao industrijski otpad, uzrokujući ozbiljno zagađenje zemljišta i vode koje utiče na pristup čistoj vodi za piće. Značajne količine teških metala potiču iz industrijskih izvora, elektronskog, građevinskog i rudarskog otpada, akumulatorskih baterija i kablova. Toksičnost jona teških metala varira, uzrokujući brojne bolesti i oboljenja.

Pored teških metala, u otpadnim vodama vrlo često se javlja amonijum-jon, tipičan oblik azotnog zagađivača vode. Ispuštanje u vodotokove uglavnom dolazi iz industrijskih, komunalnih i izvora procednih voda sa deponija. Međutim, poljoprivredne aktivnosti i prekomerna upotreba amonijačnih đubriva takođe mogu izazvati akumulaciju amonijaka. Prisustvo viših koncentracija amonijaka u komunalnim otpadnim vodama je pokazatelj fekalne kontaminacije.

Naučna javnost je sve više fokusirana ka poboljšanju postojećih i pronalaženju novih procesa za prečišćavanje voda. Konvencionalne metode koje se koriste za uklanjanje teških metala, radionuklida i amonijaka iz vode, kao što su hemijska precipitacija, flokulacija, elektroflotacija, elektrokoagulacija, jonska izmena, reversna osmoza i membranski procesi, nedovoljno su efikasni ili veoma skupi, posebno kada se radi o niskim koncentracijama polutanata. Među gore pomenutim procesima, adsorpcija bi mogla biti najefikasnija za ovu svrhu zbog niske cene, jednostavnog radnog procesa, kao i činjenice da nema dodatnih operativnih troškova za uklanjanje mulja. U poslednje vreme se sve više, kao adsorbenti za uklanjanje teških metala, radionuklida i amonijaka, koriste materijali koji su na različite načine aktivirani ili modifikovani, hemijskim, fizičko-hemijskim ili termičkim postupcima, što ima za cilj njihove hemijske, strukturne i morfološke promene, odnosno povećanu efikasnost adsorpcije. Pored najčešće korišćenih adsorbenata kao što su aktivni ugalj, gline i zeoliti, porozni keramički materijali su obećavajući adsorbenti.

Generalno, porozna keramika predstavlja materijal koji ima poroznost veću od 30%. Dve glavne vrste porozne keramike sa 2D i 3D strukturom su saće i pene, redom. Razvijene su različite metode za pripremu porozne keramike, kao što su metoda replike, žrtvenog modela i direktno penjenje. Ove tehnike zahtevaju organska jedinjenja za formiranje pora i stabilizaciju suspenzije, kao što su porogeni i veziva. Direktno penjenje je jedan od najpoželjnijih načina sinteze porozne keramike. Kod ove metode, porozna keramika se priprema integrisanjem gasa u suspenziju da bi se formirale pore. Alternativna metoda stvaranja pene, u kojoj se mehurići gasa direktno inkorporiraju unutar keramičke suspenzije kroz hemijsku reakciju, predstavlja još jednu efikasnu metodu stvaranja pene. U ovoj metodi umesto fizičkog uvođenja gasa u keramičku suspenziju koriste se hemikalije tzv. sredstva za penjenje, za stvaranje mehurića gasa.

Danas se sve više pažnje posvećuje razvoju inovativnih metoda sinteze ekološki prihvatljive porozne keramike sa ciljem smanjenja ugljeničnog otiska procesa proizvodnje. Ugljenični otisak predstavlja ukupnu količinu emisija gasova sa efektom staklene bašte nastalih tokom procesa proizvodnje. Njegovo smanjenje može se postići primenom obnovljivih i otpadnih sirovina, smanjenjem potrošnje energije, snižavanjem temperature sinterovanja i optimizacijom metoda

sinteze. Ovakav pristup doprinosi razvoju održivih keramičkih materijala uz istovremeno smanjenje njihovog negativnog uticaja na životnu sredinu.

U okviru ovog rada sinteza je izvršena alternativnom metodom stvaranja pene uz primenu vodonik-peroksida za formiranje gasa unutar keramičke suspenzije. Korišćen je prirodni zeolit iz ležišta Slanci u okolini Beograda kao mineralni resurs Republike Srbije. Dobijena porozna keramika je ispitana kao adsorbent NH_4^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cs^+ , Sr^{2+} jona iz vodenih rastvora. Adsorpcija je ispitana u šaržnom sistemu u funkciji početne koncentracije i pH vrednosti rastvora, kao i temperature. Urađena je detaljna strukturna, kinetička i termodinamička analiza. Imajući u vidu da su adsorpciona svojstva porozne keramike ograničena hemijskim sastavom i strukturom, primenjene su standardne metode karakterizacije: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), rendgenska difrakciona analiza (XRD), rendgenska fluorescentna (XRF) spektroskopija, infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijska analiza (TG-DTG), određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (BET), elementarna analiza. Takođe, određena je pritiska čvrstoća, gustina i ukupna poroznost dobijene porozne keramike.

Poznavanje mehanizma adsorpcije je veoma važno kod ovakve vrste istraživanja zbog čega je u ovoj disertaciji ispitana interakcija sistema adsorbent – vodeni rastvor matematičkim modelovanjem procesa adsorpcije. U tu svrhu su primenjeni Langmuirov, Freundlichov i Temkinov izotermni model, kao i kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i Elovichev model. Napravljeno je šire poređenje sa drugim poroznim keramičkim materijalima dobijenim iz različitih polaznih sirovina uz poseban akcenat na njihovu strukturu, funkcionalnost i efikasnost u adsorpciji istih jona iz vodenih rastvora.

Značaj ovog istraživanja ogleda se u kombinaciji prirodnih minerala i optimizaciji procesa pripreme ekološki prihvatljive i ekonomski isplative porozne keramike kako bi se dobio adsorbent visoke termičke i mehaničke stabilnosti pogodan za primenu u tretmanu otpadnih voda.

Cilj ove doktorske disertacije jeste sinteza ekološki prihvatljive i funkcionalne porozne keramike sa zadovoljavajućim mehaničkim svojstvima i to primenom dostupnih i ekonomski povoljnih prirodnih sirovina, prirodnog zeolita i glina. Na osnovu dobijenih rezultata biće procenjena efikasnost i održivost sintetisane porozne keramike kao adsorbenta za tretman vode, kao i njen potencijal za primenu i integraciju u praktične sisteme za prečišćavanje voda.

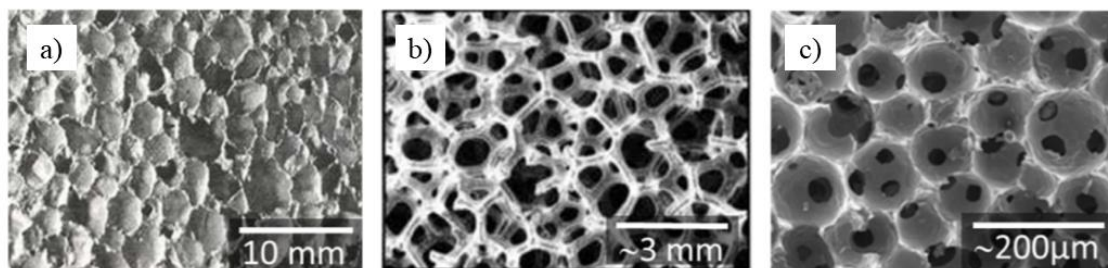
1. Teorijski deo

1.1. Porozni materijali

Materijali koji imaju pore odnosno šupljine nazivaju se poroznim materijalima. Građeni su od čvrste faze koja formira osnovu (okvir, matricu) i gasovite ili tečne faze, tzv. fluidne faze čijim uklanjanjem dolazi do nastajanja pora [1].

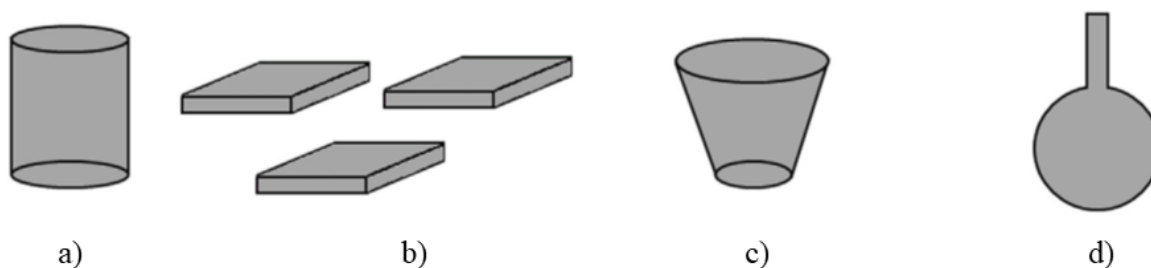
Klasifikacija pora je jedan od osnovnih uslova za karakterizaciju poroznih materijala. Međutim, teško je odrediti opštu klasifikaciju pora koja uključuje sva svojstva poroznih materijala [2].

Porozni materijali mogu imati zatvorene ili otvorene pore [3,4]. Zatvorene pore (slika 1, a) su međusobno izolovane, povezane su preko čvrstih površina i nemaju kontakt sa spoljašnjom sredinom [3]. Otvorene pore (slika 1.1, b) su u neposrednom kontaktu sa molekulima i jonima iz spoljašnje sredine i tečni fluidi mogu da prodru kroz njih. Kombinacijom ove dve vrste pora nastaju slepe pore (slika 1, c) koje su delimično povezane sa spoljašnjom sredinom [5,6].



Slika 1.1. Pore: a) otvorene pore, b) zatvorene pore i c) slepe pore [6].

Druga moguća klasifikacija pora zasniva se na geometriji pora [5,7]. Uvedena je kako bi se pomoću odgovarajućih modela geometrijskih tela pojednostavljeno definisao nepravilni oblik pora. Prema geometriji pore mogu imati različite oblike [5]: cilindra, kvadra, konusa i boce sa uskim grlom (slika 1.2).

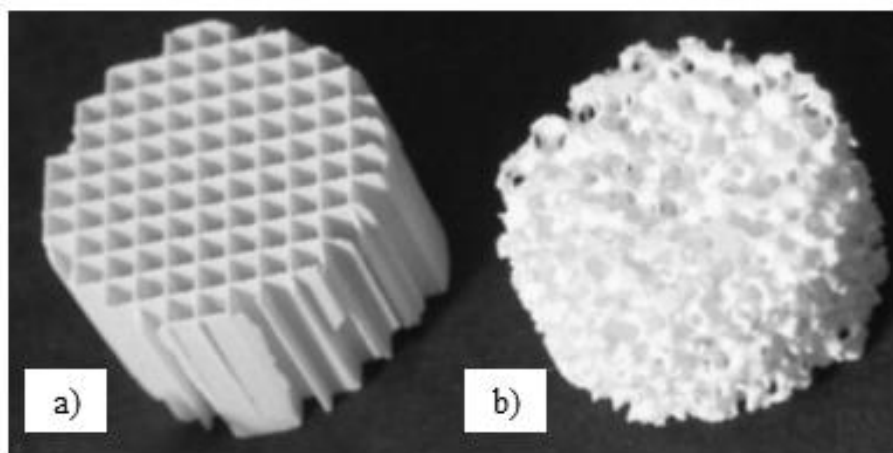


Slika 1.2. Geometrijski oblici pora: (a) cilindar, (b) kvadar, (c) konus i (d) boca sa uskim grlom [8].

Najpoznatiju klasifikaciju pora dala je Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*). Pore su klasifikovane prema veličini, odnosno prečniku pora, d_p , i dele se na [7,9]:

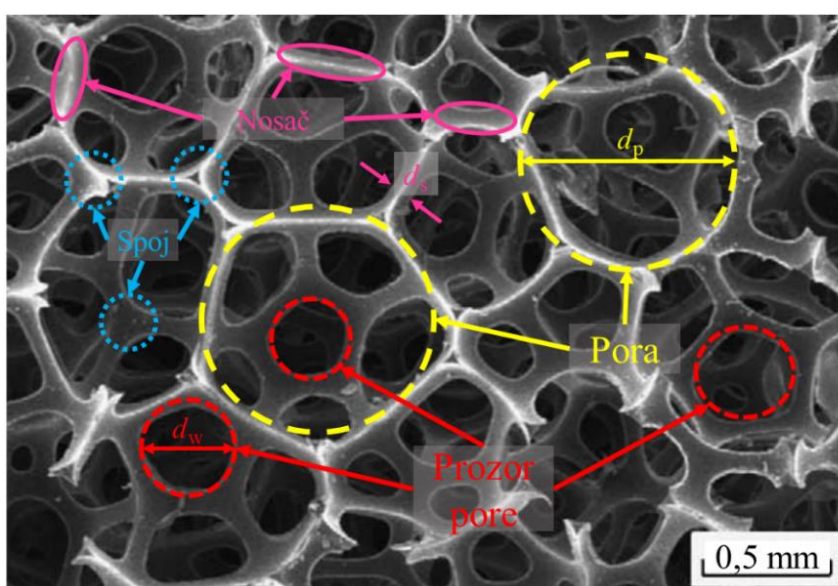
- mikropore (< 2 nm),
- mezopore (2–50 nm) i
- makropore (> 50 nm).

Strukturno gledano prema morfologiji pora i izgledu kontinualne čvrste faze porozni materijali mogu se klasifikovati u dve grupe [1]. U prvoj grupi, kontinualnu čvrstu fazu gradi dvodimenzionalni (2D) niz poligona, dok su pore izolovane u prostoru. Poprečni presek pora obično ima oblik trougla, četvorougla ili šestougla. Ova struktura izgleda slično heksagonalnoj ćeliji saća zbog čega se takvi 2D porozni materijali nazivaju saća (slika 1.3, a) [1]. Materijali sa strukturom saća imaju široku primenu u industriji i medicini [10]. Koriste se kao sistemi za protok fluida, kontrolisanje emisije izduvnih gasova, uklanjanje štetnih NOx gasova, katalitičko sagorevanje i različite filtracije [11–13].



Slika 1.3. Porozni materijali (a) saće i (b) pena [14].

Drugu grupu čine porozni materijali koji se zbog svoje izražene poroznosti i velike specifične površine nazivaju pene ili sunderi. Čvrsta faza je trodimenzionalna (3D) umrežena struktura u kojoj su pore međusobno povezane malim otvorima koji se nazivaju prozori (slika 1.3, b) [1]. Čvrsta faza predstavlja nosač cele strukture, dok se spojevi između pora označavaju još i kao čvorovi (slika 1.4). Pora, prozor, nosač i spoj predstavljaju parametre pene i za svaki od njih može se definisati: prečnik pora d_p , prečnik prozora d_w , prečnik nosača d_s i prečnik spoja d_j [15,16].



Slika 1.4. Mikrostruktura porozne keramike sa karakterističnim parametrima [16].

Materijali sa strukturom pene ili sušera mogu biti sintetisani sa nosačima na bazi polimera, metala ili keramike [17–19].

Metalne pene imaju nisku gustinu, kao i dobra mehanička, termička, električna i akustična svojstva. Koriste se u automobilske industriji, brodogradnji, građevinarstvu, medicini i hemijskom inženjerstvu [20–22].

Polimerne pene se dobijaju brzim mešanjem čvrstog materijala i gasa. Dobijena pena sadrži mehuriće gasa inkorporirane u čvrstu polimernu fazu. Imaju malu gustinu usled prisustva otvorenih i zatvorenih pora [19]. Karakteristiše ih slaba provodljivost toplote, zbog čega se koriste kao toplotni izolatori [23]. Jedna od najpoznatijih polimernih pena je stiropor (polistiren) [24].

U keramičkim penama se kombinuju svojstva poroznih materijala i keramike. Ispoljavaju visoku temperaturu topljenja, izraženu čvrstoću i tvrdoću, otpornost na habanje i koroziju, hemijski su inertni. Imaju brojne primene kao filteri, membrane i nosači katalizatora [25–27].

Pored strukture pora i hemijskog sastava čvrste faze, na svojstva poroznih materijala utiče i relativna gustina (ρ_r) koja je izražena sledećom jednačinom [26]:

$$\rho_r = \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (1)$$

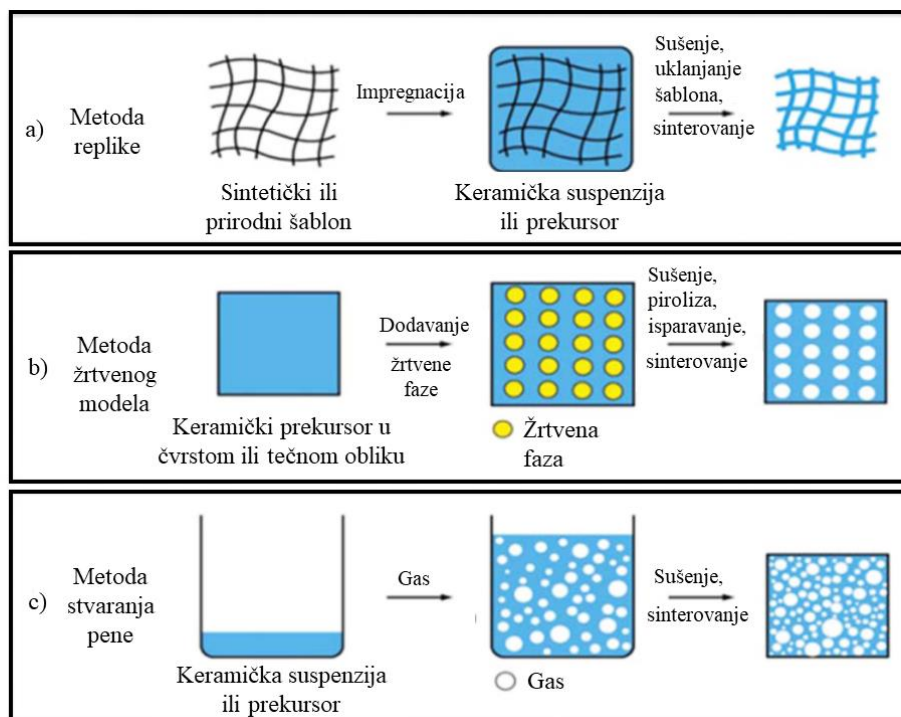
gde je ρ_p gustina poroznog materijala i ρ_s gustina čvrste faze.

Iz relativne gustine proizlazi poroznost (p) koja se definiše kao mera neispunjenosti materijala. Poroznost predstavlja količinski odnos zapremine pora i ukupne zapremine tela i izražava se procentima. Poroznost materijala se određuje sledećom jednačinom [26]:

$$p = (1 - \rho_r)100 \quad (2)$$

1.2. Metode sinteze porozne keramike

Sinteza porozne keramike je složena i ne postoji jedinstvena metoda koja može da ispuni sve zahteve. Izbor same metode zavisi od željenih svojstava i upotrebe porozne keramike [28]. Ključni faktor sinteze ovih materijala je kontrola pora i poroznosti zbog čega je neophodno izvršiti optimizaciju procesa sinteze. Optimizacija se postiže menjanjem vrste, veličine i raspodele čestica nosača, vrste i raspodele veziva, kao i uslova procesa sinterovanja [28]. Najčešće metode sinteze su metoda replike, metoda žrtvenog modela i metoda stvaranja pene (slika 1.5).



Slika 1.5. Šematski prikaz najčešćih metoda sinteze poroznih materijala: a) metoda replike; b) metoda žrtvenog modela; c) metoda stvaranja pene [29–31].

Navedenim metodama sinteze poroznih keramičkih materijala dobijaju se uzorci koji se u literaturi označavaju kao „zeleni uzorci” (eng. *green samples*). Dobijene zelene uzorke neophodno je sinterovati kako bi se dobili gotovi keramički proizvodi.

1.2.1. Metoda replike

Metoda replike (slika 1.5, a) je najstarija tehnika koja je komercijalno korišćena za proizvodnju visoko porozne keramike. Metoda je zasnovana na patentu Švarcvalder i Somers iz 1963. godine [32].

Sinteza podrazumeva upotrebu poroznog prirodnog ili sintetičkog šablona koji se tokom procesa impregnira keramičkom suspenzijom u cilju povećanja čvrstoće. Pod pritiskom se sve šupljine šablona popunjavaju dok se višak suspenzije uklanja. Dobijeni zeleni uzorci se suše na vazduhu, a zatim zagrevaju na temperaturi 200–800 °C kako bi se uklonili šabloni. U ovom koraku brzina zagrevanja je obično niža od 1 °C min⁻¹ kako bi se omogućilo postepeno razlaganje i difuzija šablona. Na ovaj način izbegava se stvaranje pritiska na nosačima. Na kraju se uzorci sinteruju. Nakon sinterovanja nastaje porozni materijal koji je ekvivalentan zapremini polaznog šablona [25,33,34].

Ključnu ulogu u određivanju poroznosti i mehaničkih svojstava finalnog proizvoda ima izbor samog šablona [25]. Najčešće korišćeni prirodni šabloni su drvo, korali i morski sunđer [35]. Sintetički šabloni su najčešće od poliuretana (PU), polivinil-hlorida (PVC), polistirena (PS), polimetilmetakrilata (PMMA), polivinil butirala (PVB) ili naftalena [34].

Metoda replike pruža dobru kontrolu morfoloških i mikrostrukturnih svojstava poroznih materijala. Dobijeni materijali imaju otvorene pore velike specifične površine. Karakteristično je da imaju šupljine koje su najčešće trougaonog oblika i nastale su uklanjanjem šablona [25,36,37].

Porozna keramika sintetisana metodom replike se primenjuje u katalizi izduvnih gasova, gorionicima, kao nosač katalizatora, u nano reaktorima i inženjeringu košanog tkiva [38–42].

1.2.2. Metoda žrtvenog modela

Metoda žrtvenog modela (slika 1.5, b) sastoji se od pripreme dvofaznog kompozita, koji čine keramička suspenzija i dispergovani žrtveni materijal. Uloga žrtvenog materijala je formiranje pora koje nastaju njegovim uklanjanjem pre ili tokom procesa sinterovanja što zahteva da nosač ne reaguje sa žrtvenim materijalom na visokim temperaturama [43].

Postoje brojni žrtveni materijali i klasifikovani su kao [34]:

- prirodno-organski (svila, skrob, ljuska pirinača, grašak i različito seme, piljevina, pamuk, celuloza, saharoza, želatin, vosak);
- sintetičko-organski (polietilenske perle, PS, PMMA, epoksidne smole, tetrametil-amonijum-hidroksid, PVC, polimerni gelovi);
- neorganski (aktivni ugalj, grafen, mezougļjениčne mikroprele);
- metalne čestice (Al), metalni oksidi (silicijum-oksidi, cink-oksidi) i soli (natrijum-hlorid, barijum-sulfat, kalijum-sulfat); i
- zamrznute tečnosti (voda, terc-butil alkohol (TBA), ulje).

U zavisnosti od količine žrtvenog materijala mogu se sintetisati materijali željene poroznosti i mehaničke čvrstoće [25]. Tip, frakcija i dimenzije žrtvenog materijala imaju ključnu ulogu. Prirodni i sintetički organski žrtveni materijali uklanjaju se sušenjem i pirolizom na temperaturi 200–600 °C, nakon čega se porozna keramika sinteruje [34].

Glavni nedostaci organskih žrtvenih materijala su duži period termičke obrade i štetni gasovi koji nastaju tokom procesa sagorevanja. Još jedan nedostatak je i razlika u termičkoj dilataciji (toplotno istezanje) između organske i neorganske faze koja može uzrokovati pukotine unutar strukture osnove tokom procesa sagorevanja. Potrebno je da brzina sagorevanja bude ograničena na približno 20 mg min⁻¹ kako bi se sprečilo pucanje tankih keramičkih slojeva [34].

Žrtveni materijali kao što su soli i metalne čestice, uklanjaju se hemijskim putem nakon sinterovanja. Soli se ispiraju vodom u više navrata, dok metalne čestice zahtevaju agresivnija sredstva za ispiranje kao što su kiseline [34].

Prve četiri kategorije materijala, za razliku od zamrznutih tečnosti predstavljaju, tzv. netečne šablone. Korišćenjem tečnosti kao što su voda i ulja, pore nastaju pri nižim temperaturama bez izdvajanja neželjenih toksičnih gasova i dodatnih opterećenja porozne strukture usled sinterovanja, što daje prednost tečnim žrtvenim materijalima uprkos činjenici da je proces ekstrakcije i isparavanja žrtvenog materijala dugotrajan [34].

Bez obzira na vrstu žrtvenog materijala čvrsta faza nosača pora mora biti delimično formirana pre samog uklanjanja žrtvenog materijala, što se postiže dodavanjem veziva i sredstava za zgušnjavanje [34]. Najčešće korišćena veziva su koloidni aluminijum-ortofosfat, hidratizirana alumina, koloidni silicijum, kalijum-silikat i natrijum-silikat (vodeno staklo), dok se kao zgušnjivači koriste natrijum-karboksimetil celuloza, silicijum-dioksid, polietilen-oksidi [34].

Za razliku od metode replike, kod koje se nakon procesa sinterovanja formiraju isključivo otvorene pore, metoda žrtvenog modela omogućava dobijanje poroznih materijala sa kombinacijom

otvorenih i zatvorenih pora, što predstavlja njenu značajnu prednost [25]. Dodatna prednost ove metode ogleda se u mogućnosti precizne kontrole poroznosti, raspodele veličine pora i njihove morfologije izborom odgovarajućeg žrtvenog materijala. Poroznu keramiku dobijenu na ovaj način karakteriše poroznost u rasponu od 20 do 90%, prečnik pora od 1 do 700 μm i homogena raspodela pora [4,17].

1.2.3. Metoda stvaranja pene

Metoda stvaranja pene (slika 1.5, c) predstavlja jedan od najčešće primenjivanih postupaka za sintezu porozne keramike, prvenstveno zbog toga što ne zahteva upotrebu organskih porogena za formiranje pora. Ova metoda se zasniva na uvođenju gasa u keramičku suspenziju, pri čemu nastali mehurići gasa formiraju poroznu strukturu materijala. Jedan od efikasnih pristupa direktnom penjenju jeste hemijsko duvanje. Za razliku od fizičkog uvođenja gasa u suspenziju, kod ove metode mehurići gasa nastaju „*in situ*“ kao posledica hemijskih reakcija koje se odvijaju u prisustvu sredstava za penjenje. Gas oslobođen tokom reakcije dovodi do formiranja i širenja mehurića unutar keramičke suspenzije, čime se nakon sinterovanja dobija porozna struktura [6,25,34].

Stepen poroznosti pene direktno zavisi od količine gasa uvedenog u suspenziju ili nastalog tokom hemijske reakcije. Nakon formiranja pene sa željenom strukturom, neophodno je obezbediti njenu stabilnost sve do procesa sinterovanja. Međutim, mokra pena predstavlja termodinamički nestabilan sistem, jer poseduje veću slobodnu energiju od zbira slobodnih energija gasne i tečne faze. Do destabilizacije pene dolazi usled procesa kao što su flokulacija, drenaža, sedimentacija i srastanje mehurića, koji pojedinačno ili u kombinaciji mogu dovesti do njenog brzog raspadanja. Zbog toga je stabilizacija gasnih mehurića u keramičkoj suspenziji od ključnog značaja, budući da direktno utiče na veličinu i raspodelu pora u konačnom materijalu. U tu svrhu u suspenziju se dodaju površinski aktivne supstance ili koloidne čestice, najčešće na bazi masnih kiselina sa kratkim ugljovodoničnim lancima [34,44].

Pored efikasne stabilizacije pene, poseban akcenat stavlja se na smanjenje upotrebe organskih jedinjenja koja se koriste u ovom procesu. U skladu sa tim, u novijoj literaturi sve je veći broj radova koji se bave razvojem postupaka za sintezu porozne keramike sa manjim ugljeničnim otiskom i većom ekološkom prihvatljivošću [45].

Poroznu keramiku dobijenu metodom stvaranja pene karakteriše visoka čvrstoća i odlična mehanička svojstva, dok je njena porozna struktura manje otvorena u odnosu na poroznu keramiku dobijenu metodom replike [44].

1.3. Svojstva porozne keramike

1.3.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva porozne keramike najčešće se procenjuju određivanjem pritiskne čvrstoće. Ispitivanje se zasniva na merenju deformacije epruvete pri delovanju pritisknog opterećenja, odnosno njenog skraćivanja u pravcu opterećenja i istovremenog proširenja u poprečnom pravcu. Za ispitivanje se najčešće koriste epruvete valjkastog oblika, prečnika od 20 do 30 mm, pri čemu njihov odnos visine i prečnika ne bi trebalo da bude veći od 3:1. Nalegle površine epruveta moraju biti ravne, dobro obrađene i međusobno paralelne kako bi se obezbedila ravnomerna raspodela opterećenja tokom ispitivanja. Merenja se izvode na univerzalnim mašinama za ispitivanje ili hidrauličnim presama.

Tokom ispitivanja dobija se dijagram pritisknog opterećenja, koji je po obliku analogan dijagramu zatezanja, s tim da napon i deformacija imaju suprotan smer.

1.3.1.1. Tvrdoća

Tvrdoća je mehaničko svojstvo koje opisuje otpornost materijala prema prodiranju tvrdog tela u njegovu površinu. Kod porozne keramike ovo svojstvo prvenstveno zavisi od gustine i stepena poroznosti. Zbog izraženih međuatomskih veza, keramika pokazuje ograničenu sposobnost plastične deformacije, tako da pod opterećenjem dolazi do nastanka pukotina usled raskidanja međuatomskih veza. Iz tog razloga, povećanje gustine doprinosi povećanju tvrdoće, dok povećanje poroznosti ima suprotan efekat i dovodi do njenog smanjenja [46].

1.3.1.2. Čvrstoća

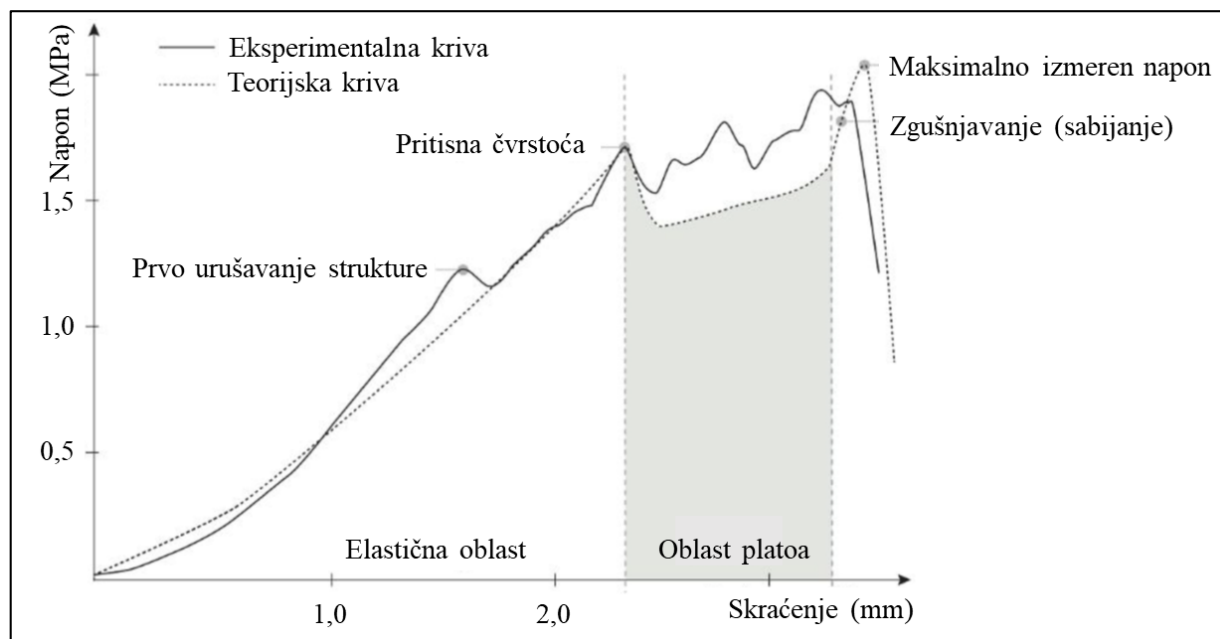
Čvrstoća predstavlja mehaničko svojstvo materijala koje opisuje njegovu sposobnost da se odupre lomu i trajnim deformacijama pod dejstvom spoljašnjeg opterećenja. U zavisnosti od vrste opterećenja razlikuju se čvrstoća na pritisak (pritisna čvrstoća), čvrstoća na zatezanje, čvrstoća na savijanje, čvrstoća na uvijanje (torziju) i čvrstoća na smicanje. Kod keramičkih materijala, zbog njihove krte prirode, najčešće se određuje pritisna čvrstoća (σ_m), koja se može izračunati primenom sledeće jednačine [47]:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{S_0} \quad (3)$$

gde je F_m maksimalna pritisna sila pri kojoj dolazi do loma uzorka i S_0 je početni poprečni presek uzorka.

Pri ispitivanju pritisknom opterećenjem uzorak se deformiše pod dejstvom aksijalne sile, pri čemu dolazi do smanjenja njegove visine. Kriva napon–deformacija karakteristična za većinu poroznih materijala prikazana je na slici 1.6, a na njoj se mogu izdvojiti tri karakteristične oblasti deformacije [48]:

- elastična oblast,
- plastična oblast (oblast platoa) i
- oblast sabijanja.



Slika 1.6. Dijagram naponske deformacije [49].

Elastičnu oblast karakteriše približno linearna zavisnost između napona i deformacije, pri čemu su deformacije pretežno elastične. Pod dejstvom pritisknog opterećenja dolazi do lokalnog savijanja i izvijanja nosača porozne strukture, što za posledicu ima elastično smanjenje visine uzorka. Međutim, kod pojedinih poroznih materijala u ovoj oblasti mogu biti prisutne i ograničene plastične deformacije, usled čega se ona često označava kao pseudoelastična oblast. Daljim povećanjem opterećenja napon dostiže maksimalnu vrednost, nakon čega dolazi do njegovog blagog opadanja usled početka kolapsa porozne strukture, odnosno loma prvih slojeva pora. Ova maksimalna vrednost odgovara pritisknoj čvrstoći materijala i predstavlja granicu između elastične (pseudoelastične) i plastične oblasti deformacije. Nakon dostizanja ove granice deformacije postaju nepovratne, tako da uzorak više ne može da povrati svoj prvobitni oblik [48].

Plastičnu oblast, odnosno oblast platoa, karakteriše približno konstantna vrednost napona uprkos daljem povećanju deformacije. Ovakvo ponašanje posledica je postepenog kolapsa porozne strukture, odnosno kontinuiranog loma nosača, što dovodi do smanjenja visine uzorka. Tokom ovog procesa materijal apsorbuje značajnu količinu energije, zbog čega porozna keramika pokazuje dobra svojstva apsorpcije energije [48]. Iako se ova oblast konvencionalno označava kao plastična, deformacije nisu rezultat plastičnog tečenja materijala, već progresivnog oštećenja i loma porozne strukture [21,67–69].

U oblasti sabijanja dolazi do potpunog urušavanja porozne strukture i ostvarivanja međusobnog kontakta između nosača. Prelaz iz stišljivog u gotovo nestišljivo ponašanje materijala praćen je naglim porastom napona na dijagramu napon–deformacija, sve do dostizanja maksimalnog napona (tačke kompresije), nakon čega dolazi do konačnog loma materijala [48,53,54].

Poroznost i relativna gustina (ρ_r) predstavljaju jedne od najvažnijih faktora koji određuju mehaničku čvrstoću porozne keramike. Utvrđeno je da sa povećanjem poroznosti keramičkih materijala dolazi do smanjenja njihove pritiskne čvrstoće [45,55]. Pored gustine, značajan uticaj ima i geometrija porozne strukture, posebno debljina i površina nosača, budući da upravo oni prenose primenjeno mehaničko opterećenje. Na čvrstoću materijala utiče i metoda sinteze, pa materijali sa istom ili sličnom poroznošću mogu pokazivati različita mehanička svojstva usled razlika u

mikrostrukтури. Dodatno poboljšanje čvrstoće može se postići uvođenjem sekundarnih faza ojačanja u keramičku matricu. Na primer, mehanička svojstva keramičkih materijala na bazi zeolita mogu se značajno unaprediti dodatkom bentonita [56].

1.3.1.3. Elastičnost

Elastičnost predstavlja sposobnost materijala da nakon prestanka dejstva spoljašnjeg opterećenja povрати svoj prvobitni oblik. Za opisivanje elastičnog ponašanja materijala koriste se različiti moduli elastičnosti, među kojima je najznačajniji Jungov modul elastičnosti (E). Ovaj modul primenjuje se pri analizi deformacija usled zateznog i pritisnog opterećenja i predstavlja meru otpornosti materijala prema elastičnoj deformaciji. Na dijagramu napon–deformacija odgovara nagibu linearne, odnosno elastične oblasti krive (slika 1.6). Kod poroznih keramičkih materijala povećanje poroznosti dovodi do smanjenja vrednosti Jungovog modula elastičnosti, što ukazuje na pad njihove krutosti [71,72]. Vrednost Jungovog modula elastičnosti može se izračunati primenom sledeće jednačine [59]:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4)$$

gde je σ elastično naprezanje i ε jedinična deformacija,

$$\varepsilon = \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (5)$$

gde je I_0 početna dužina uzorka i I dužina uzorka nakon delovanja sile.

1.3.1.4. Žilavost

Žilavost predstavlja sposobnost materijala da apsorbuje energiju do nastanka loma. Materijal se smatra žilavijim ukoliko je za njegov lom potrebno utrošiti veću količinu energije. Nasuprot tome, materijali male žilavosti obično su tvrdi i kruti, zbog čega je niska žilavost jedno od osnovnih ograničenja keramičkih materijala. Žilavost se određuje površinom ispod krive napon-deformacija (slika 1.6), koja predstavlja energiju apsorbovanu tokom deformacije do loma. Kod porozne keramike povećanje relativne gustine dovodi do porasta žilavosti [60].

Energija potrebna za lom materijala zavisi od njegovog hemijskog sastava, poroznosti i dimenzija ispitivanog uzorka. Iako keramika u osnovi pokazuje krto ponašanje, kod porozne keramike lokalno urušavanje porozne strukture i ograničena preraspodela opterećenja omogućavaju postepeno apsorbovanje energije, čime se odlaže nastanak konačnog loma. Međutim, sa povećanjem poroznosti dolazi do smanjenja nosive površine i kontinuiteta čvrste faze, što ograničava sposobnost materijala za apsorpciju energije. Shodno tome, sa povećanjem poroznosti iznad 50% dolazi do smanjenja energije potrebne za nastanak loma kod većine keramičkih materijala [61].

1.4. Matrijali pogodni za sintezu porozne keramike

Porozna kermika može biti složenog hemijskog sastava. Za njenu sintezu koriste se različite sirovine kao što su: aluminijum-oksidi (Al_2O_3), cirkonijum-oksidi (ZrO_2), silicijum-karbid (SiC), titanijum-dioksidi (TiO_2), silicijum-dioksidi (SiO_2), gline, zeoliti i dr. [25].

Poroznu keramiku na bazi Al_2O_3 karakteriše mala gustina, visoka poroznost, velika specifična površina i dobra termička stabilnost što joj omogućava primenu u postupcima filtracije, kao nosača katalizatora i kao toplotnog izolatora. Poteškoće koje prate primenu porozne keramike na bazi Al_2O_3 su uravnoteženja poroznosti i čvrstoće, kao i kontrola strukture pora [62].

Porozna keramika od ZrO_2 , poseduje izvanredne karakteristike kao što su hemijska inertnost, izuzetna termička stabilnost, visoka poroznost, tvrdoća i niska toplotna provodljivost. Shodno tome, porozna keramika na bazi ZrO_2 ima rasprostranjenu primenu u različitim oblastima, uključujući katalizu, adsorpciju, toplotnu izolaciju, itd. Porozna keramika na bazi ZrO_2 odlikuje se znatno višim troškovima sinteze u poređenju sa poroznom keramikom na bazi Al_2O_3 sličnih svojstava [63].

Silicijum-karbid je često upotrebljavan materijal u sintezi porozne keramike zbog svojih izuzetnih svojstava, uključujući malo termičko širenje, visoku mehaničku čvrstoću i tvrdoću, toplotnu provodljivost i otpornost na koroziju. Zbog svega navedenog porozna keramika na bazi SiC ima široku primenu od filtera i elektroda do vatrostalnih i strukturnih materijala. Međutim, sinteza porozne keramike na bazi SiC suočava se sa brojnim izazovima, posebno u procesima sinterovanja i oblikovanja, koji obično zahtevaju kontrolisanu atmosferu sa gasovima kao što su azot ili argon i izuzetno visoke temperature sinterovanja ($\sim 2500^\circ\text{C}$). Ovi zahtevi ne samo da povećavaju troškove proizvodnje već i ograničavaju praktičnu i komercijalnu upotrebu SiC keramike [64].

Porozna keramika na bazi TiO_2 je od izuzetnog značaja zbog katalitičke i bioaktivne uloge TiO_2 u njoj. Zbog odličnih performansi razgradnje organskih i neorganskih zagađivača, porozna keramika na bazi TiO_2 se široko primenjuje u prečišćavanju vazduha i vode [65].

Silicijum(IV)-dioksid uglavnom se koristi u kombinaciji sa drugim materijalima kao što su Al_2O_3 , SiC , TiO_2 . U zavisnosti od sadržaja SiO_2 u keramičkoj matrici, karakteristike porozne keramike mogu se značajno razlikovati [66–68].

Zeoliti i gline igraju ključnu ulogu u sintezi porozne keramike zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava koja doprinose formiranju strukture i svojstvima finalnog proizvoda. Zeoliti, kao mikroporozni alumosilikati imaju sposobnost da zadrže vodu i omogućavaju kontrolu poroznosti, što je ključno za postizanje željenih mehaničkih i fizičkih svojstava porozne keramike. S druge strane, gline služe kao osnovni vezivni materijali, omogućavajući oblikovanje zelenih uzoraka pre sinterovanja i doprinoseći plastičnosti keramičke suspenzije. Kada se kombinuju, zeoliti i gline omogućavaju postizanje ravnoteže između poroznosti i čvrstoće [56]. Takođe treba napomenuti da su mineralne rezerve zeolita i glina ogromne i još uvek nisu procenjene u potpunosti [69], te ih ovo čini idealnim resursima za sintezu porozne keramike.

1.4.1. Gline

Gline su slabo vezivni materijali različitog hemijskog i mineralnog sastava čije su čestice prečnika $< 2\ \mu\text{m}$. Mešanjem sa vodom, gline postaju plastične i mogu se lako oblikovati. Sušenjem i pečenjem glina ne menjaju oblik, već samo dimenzije i dobija na čvrstoći. Gline nastaju složenim hemijskim i mehaničkim procesima degradacije vulkanskih stena usled delovanja ugljenične kiseline, vode, kiseonika, toplote i mikroorganizama. Glineni minerali (kaolinita, montmorilonita, liskuna, feldspata, kvarca i dr.), koji čine sastavni deo prirodnih glina, predstavljaju najrasprostranjeniju grupu sedimentnih minerala i klasifikuju se kao hidratizirani aluminosilikati, odnosno filosilikati. Ovi minerali dominiraju u koloidnoj frakciji zemljišta, sedimenata, stena i vode. Zahvaljujući visokom kapacitetu jonske izmene, niskoj propustljivosti i izraženoj sposobnosti zadržavanja vode, ovi

materijali deluju kao fizičke i hemijske barijere za različite zagađivače i doprinose kontroli migracije zagađivača u životnoj sredini. Kristalografski gledano slojeviti glineni minerali, nastali kondenzacijom tetraedarskih i oktaedarskih slojeva, mogu se podeliti na dve osnovne grupe [70]:

- glineni minerali tipa 1:1 čiju strukturu čine jedan tetraedarski i jedan oktaedarski sloj;
- glineni minerali tipa 2:1 čiju strukturu čine dva tetraedarska i jedan oktaedarski sloje.

U prvom slučaju strukturu čini jedan tetraedarski i jedan oktaedarski sloj, dok u drugom slučaju strukturu čine dva tetraedarska sloja između kojih se nalazi jedan oktaedarski sloj.

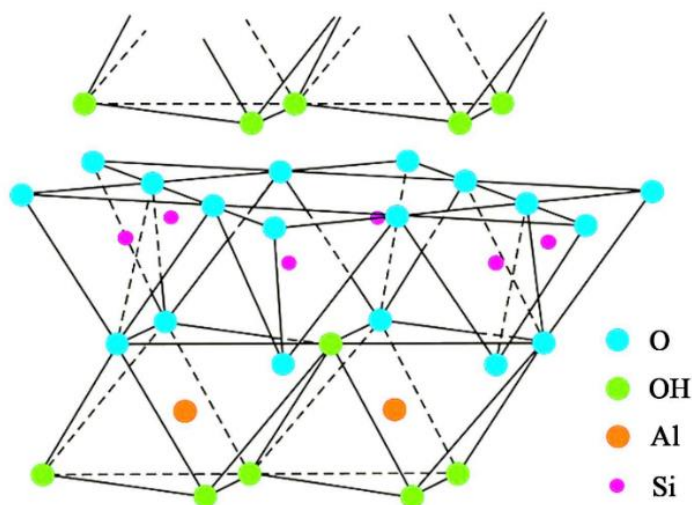
1.4.1.1. Glineni minerali tipa 1:1

Glineni minerali tipa 1:1 izgrađeni su od jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog sloja. Najznačajniji predstavnik ove grupe je kaolinit, koji predstavlja osnovni mineralni sastojak kaolina, jedne od najčešće korišćenih prirodnih glina [70].

Kaolinit spada u grupu hidratiranih aluminosilikata sa opštom molekulskom formulom [71]:



Kaolinit poseduje dvoslojnu, elektroneutralnu kristalnu strukturu (slika 1.7), koju čine jedan tetraedarski i jedan oktaedarski sloj. Tetraedarski sloj izgrađen je od Si^{4+} katjona koordinisanih sa četiri atoma kiseonika, dok oktaedarski sloj čine Al^{3+} katjoni koordinisani sa šest atoma kiseonika i/ili hidroksilnih ($-\text{OH}$) grupa.



Slika 1.7. Struktura kaolinita [72].

Struktura kaolinita karakteriše se 1:1 slojevitom strukturom, koja se sastoji od jednog tetraedarskog (T) sloja, formiranog povezivanjem SiO_4 tetraedara, i jednog oktaedarskog (O) sloja, izgrađenog od Al-koordinisanih oktaedara. Tetraedarski i oktaedarski sloj međusobno su povezani preko zajedničkih atoma kiseonika, pri čemu nastaje stabilna T-O slojevita struktura. Pojedinačni T-O slojevi kaolinita međusobno su povezani vodoničnim vezama, koje se ostvaruju između strukturnih atoma kiseonika T sloja i hidroksilnih ($-\text{OH}$) grupa O sloja. Na ivicama kristala dolazi do prekida kontinuiteta strukture, što za posledicu ima protonovanje i deprotonovanje površinskih grupa. Slaganjem T-O slojeva formiraju se kristalne čestice kaolinita karakteristične pločaste morfologije, ali zavisnosti od uslova sredine, mogu se formirati i agregati različitih oblika [73,74].

Postoje kaolinit i sa malim i velikim defektima. Kaolinit sa malim defektima formira kristale srednje debljine ≈ 30 nm i ima nizak sadržaja gvožđa (0,10–0,45 mas.% Fe_2O_3). Glavna je komponenta mekog kaolina. Kaolinit sa velikim, izraženim defektima ima dosta strukturnih nedostataka. Kod ovog kaolinita narušena je translatorska simetrija kristala što je povezano sa visokim strukturnim sadržajem gvožđa (0,70 do 1,00 mas.% Fe_2O_3). Javlja se kao fini monokristalit prosečne debljine 15–20 nm i glavna je komponenta tvrdih kaolina [71].

Osim kaolinita, kaolin sadrži primese mineralnog i organskog porekla. Kaolinit čini 90–95% sirovog kaolina, dok ostali minerali i nečistoće čine preostalih 5–10%. U prirodi kaolin ima svetlije i tamnije tonove, a nakon pečenja zadržava svetlu, gotovo belu boju [71]. Poznato je da kaolin dobija crvenu boju nakon sinterovanja, usled prisustva oksida gvožđa (Fe_2O_3) [75]. Kaolin je stabilan do 800 °C, nakon čega dolazi do formiranja metakaolina koji je reaktivniji od sirovog kaolina [76].

Fizička i hemijska svojstva kaolina određuju njegovu krajnju primenu. Ova svojstva zavise od geološkog porekla i načina obrade. Kaolin je važna industrijska sirovina koja se koristi u proizvodnji papira, keramike, boja i premaza, dok je sve veća upotreba u proizvodnji keramičkih pločica i cementa [77].

1.4.1.2. Glineni minerali tipa 2:1

Kod glinenih minerala tipa 2:1 jedan oktaedarski sloj nalazi se između dva tetraedarska sloja, gradeći karakterističnu „sendvič” strukturu. Međuslojni prostor ispunjen je katjonima i molekulima vode, koji značajno utiču na svojstva ovih minerala. Za razliku od glinenih minerala tipa 1:1, minerale tipa 2:1 karakterišu [70]:

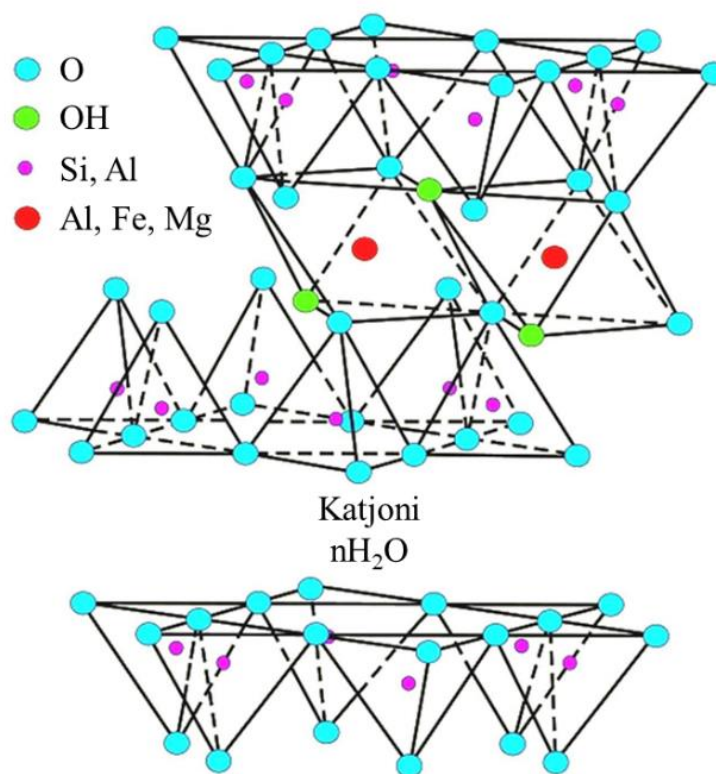
- konstantno naelektrisani slojevi, usled izomorfne supstitucije katjona u tetraedarskom i/ili oktaedarskom sloju;
- prisustvo međuslojnih katjona, koji kompenzuju negativno naelektrisanje slojeva; i
- izražena sposobnost hidratacije, odnosno vezivanja molekula vode u međuslojnom prostoru.

Najznačajniji predstavnik glinenih minerala tipa 2:1 je montmorilonit (slika 1.8). Hemijski sastav montmorilonita moguće je predstaviti opštom formulom [78]:



Montmorilonit predstavlja dominantnu mineralnu komponentu bentonita. U poređenju sa drugim glinama, bentonit se odlikuje visokim kapacitetom katjonske izmene i izraženim adsorpcionim svojstvima. Zahvaljujući navedenim svojstvima, široko se primenjuje u procesima uklanjanja različitih zagađivača iz vode. Njegova široka prirodna zastupljenost, niska cena i mogućnost regeneracije dodatno doprinose njegovom potencijalu za primenu u procesima prečišćavanja voda [79].

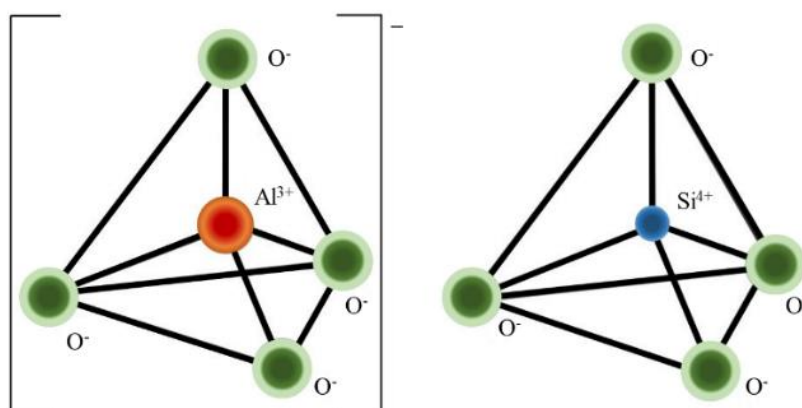
Slično kao kod kaolina, zagrevanje bentonita do temperature od približno 800 °C dovodi do narušavanja njegove prvobitne strukture i formiranja novih mineralnih faza [80]. Pored montmorilonita, koji predstavlja dominantnu kristalnu fazu, bentonit može sadržati i okside gvožđa, koji tokom termičke obrade mogu uticati na promenu boje materijala nakon sinterovanja [81].



Slika 1.8. Struktura montmorilonita [72].

1.4.2. Zeoliti

Zeoliti su kristalni, hidratirani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih metala, čiju strukturu čini trodimenzionalna kristalna rešetka nastala povezivanjem TO_4 tetraedara ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) preko zajedničkog rogljeva – atoma kiseonika. Na slici 1.9 prikazane su osnovne gradivne jedinice u strukturi zeolita, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ i $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedri [82,83].



Slika 1.9. Struktura zeolita predstavljena TO_4 tetraedarima [83]

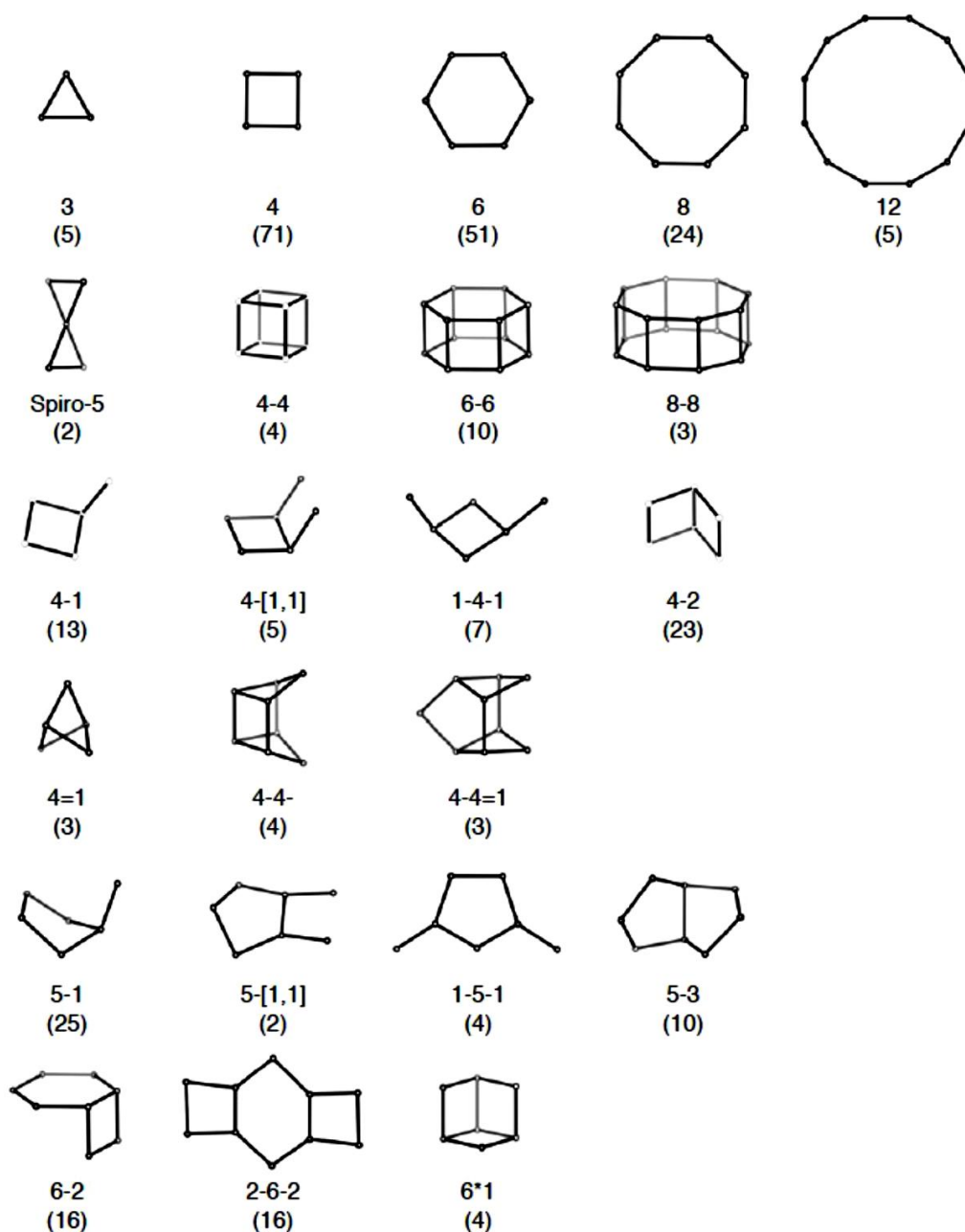
Povezivanjem TO_4 tetraedara nastaju sekundarne gradivne jedinice pri čemu dolazi do obrazovanja: jednostrukih prstenova (sa 3, 4, 6, 8 ili 12 TO_4 tetraedara); dvostrukih prstenova gde svaki prsten može da sadrži po 4, 6 ili 8 TO_4 -jedinica, ili jedinica kompleksne građe. Do 2007. godine prepoznato je 23 sekundarne gradivne jedinice koje su prikazane na slici 1.10 [82].

Kristalna rešetka zeolita nosi negativno naelektrisanje koje se kompenzuje prisustvom katjona, pretežno alkalnih i zemnoalkalnih metala, smeštenih u šupljinama i kanalima strukture. Ovi katjoni odlikuju se relativno visokom pokretljivošću, zbog čega zeoliti imaju mogućnost jonske izmene [84]. Katjoni mogu zauzimati različite kristalografske položaje, što značajno utiče na mehanizam i kinetiku procesa jonske izmene [85].

Hemijski sastav zeolita moguće je predstaviti opštom formulom [83]:

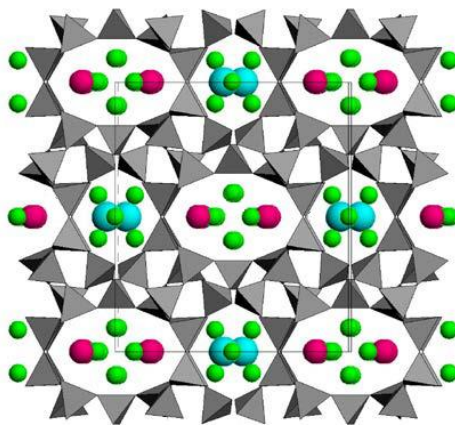


gde je: M jon alkalnog ili zemnoalkalnog metala (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), n je naelektrisanje jona M i z je broj molekula vode.



Slika 1.10. Sekundarne gradivne jedinice zeolita [82].

Povezivanjem sekundarnih gradivnih jedinica nastaje jedinična ćelija čijim pravilnim ponavljanjem u sve tri dimenzije nastaje kristalna rešetka zeolita (slika 1.11).



Slika 1.11. Šematski prikaz kristalne rešetke zeolita

(sivo su obojene TO_4 gradivne jedinice dok zeleni krugovi predstavljaju molekule vode, a plavi i crveni krugovi predstavljaju katjone) [86].

Struktura zeolita sadrži kanale i šupljine molekulskih dimenzija. Ovo im daje svojstva molekulskih sita. Takođe, katjoni mogu se zameniti H^+ jonima čime zeolit dobija svojstvo čvrste kiseline. Zahvaljujući poroznoj strukturi, imaju razvijenu specifičnu površinu [87].

Molski odnos Si/Al u kristalnoj rešetki varira, ali je uvek ≥ 1 i utiče na koncentraciju prisutnih katjona. Sa smanjenjem odnosa Si/Al povećava se sadržaj aluminijuma, a samim tim i koncentracija pokretljivih katjona, kao i hidrofilnost zeolitne rešetke. Nasuprot tome, povećanje sadržaja silicijuma doprinosi izraženijem hidrofobnom karakteru, zbog čega se ovakvi zeoliti koriste za sorpciju manje polarnih molekula. Prelaz iz hidrofilnih u hidrofobna svojstva javlja se pri odnosu $\text{Si}/\text{Al} \approx 20$. Prema vrednosti molskog odnosa Si/Al , zeoliti se dele na zeolite sa malim sadržajem silicijuma ($1 \leq \text{Si}/\text{Al} < 2$), umerenim sadržajem silicijuma ($2 < \text{Si}/\text{Al} \leq 5$) i visokim sadržajem silicijuma ($\text{Si}/\text{Al} > 5$). Prvu grupu karakterišu visok kapacitet katjonske izmene (KKI), izražen hidrofilni karakter i veliki afinitet prema polarnim molekulima, a njeni tipični predstavnici su sintetički zeoliti A i X. U grupu zeolita sa umerenim sadržajem silicijuma ubrajaju se uglavnom prirodni zeoliti, poput erionita, klinoptilolita i mordenita, kao i sintetički zeoliti Y i L. Zeolite sa visokim sadržajem silicijuma karakterišu izražen hidrofobni karakter, mala vrednost KKI i dobra stabilnost u prisustvu kiselina, a među njihove predstavnike spadaju ZSM-5 i zeolit beta [88].

Na osnovu veličine pora, mogu se podeliti na zeolite sa malim (≤ 8 -članova), srednjim (10-članova) i velikim (≥ 12 -članova) porama [89]. Zeoliti sa velikim i srednjim porama se najviše koriste u katalizi kada je potrebno osigurati laku difuziju molekula do aktivnih centara u porama. Zeoliti sa malim porama se najčešće koriste kao molekulsko sito u procesima separacije. Pored veličine pora, za različite namene značajnu ulogu ima i oblik pora koji utiče na selektivnost u procesima katalize, adsorpcije i separacije, kao i za primene u hemijskim senzorima i nanotehnologiji [90].

Unutrašnji kanali zeolita imaju strogo definisanu površinu i sastav. U kanale mogu ući molekuli samo određene geometrije i dimenzija, što znači da je određeni tip kanala isključivo selektivan za određeni molekul. Ispoljavaju tri vrste selektivnosti prema određenoj vrsti molekula, a to su: selektivnost prema reaktantima, proizvodima i međuproduktima [91].

Strukture različitih zeolita imaju jedinstvenu topologiju i nalaze se u IZA-bazi podataka (baza podataka Internacionalne zeolitne asocijacije). Označene su karakterističnim kodom sastavljenim od tri slova (npr. HEU za hojlandit i njegov strukturni analog klinoptilolit, BEA za zeolit beta, itd.).

Prema poslednjim podacima (decembar 2025. godine) u bazi podataka IZA nalazi se preko 250 različitih strukturnih tipova zeolita. Među opisanim strukturama 50 su prirodni zeoliti, dok su drugi sintetički alumosilikati, ili materijali sa strukturom zeolita koji po prirodi nisu alumosilikati [92].

Najpoznatije oblasti primene zeolita su adsorpcija, izmena jona, separacija i kataliza. U svim navedenim procesima do izražaja dolazi kombinacija specifičnih svojstava: Bronštedova i Luisova kislost, uniformnost veličine pora, selektivnost i stabilnost. Zeoliti se primenjuju u industrijskim postupcima kao što su rafinacija nafte, sinteza različitih hemikalija, prečišćavanje industrijskih otpadnih voda i kontrola emisijonih gasova iz motora sa unutrašnjim sagorevanjem [93].

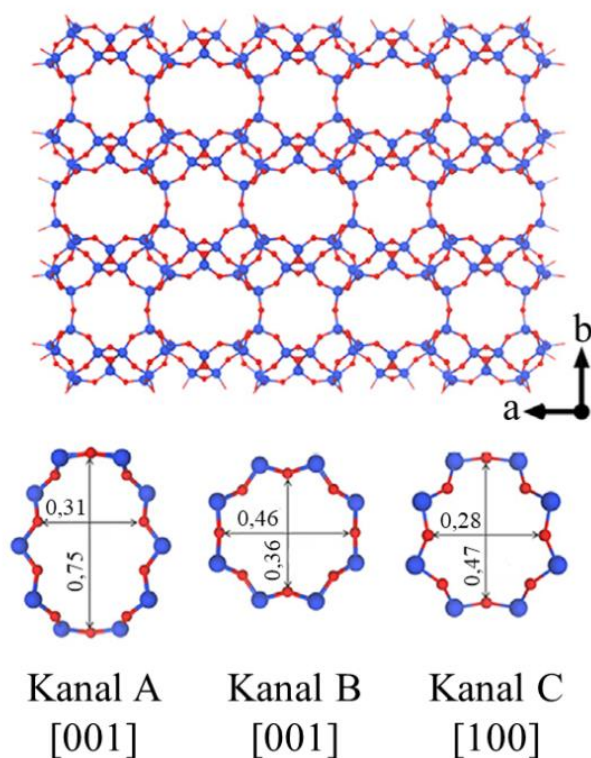
1.4.2.1. Klinoptilolit

Klinoptililit je najzastupljeniji prirodni zeolit vulkanskog ili sedimentnog porekla. Hemijski sastav klinoptilolita može se prikazati formulom [94]:



gde je: M izmenljivi katjon (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Ima strukturu koja je izomorfna zeolitu hojlanditu (HEU). Strukturu HEU zeolita karakterišu dva različita sistema mikropora, koji su međusobno povezani. Kristalna rešetka klinoptilolita sadrži tri ukrštena sistema kanala smeštena u ravni [010] (slika 1.12) [82].



Slika 1.12. Kristalna rešetka klinoptilolita [89].

Jedan sistem mikropora čine desetočlani i osmočlani prstenovi izgrađeni od 10, odnosno, 8 TO_4 -tetraedara koji obrazuju dve vrste kanala: A i B (slika 13). Kanal A sastavljen je od 10-članog prstena (0,31 x 0,75 nm), dok je B sastavljen od osmo-članog prstena (0,36 x 0,46 nm). Oba se pružaju duž c-ose, dok se kanal C sastavljen od osmo-članog prstena (0,28 x 0,47 nm) ukršta sa kanalima A

i B i prostire se duž a-ose [95]. Dimenzije pora variraju zbog fleksibilnosti rešetke [82]. Klinoptilolit ima umeren sadržaj silicijuma sa molskim odnosom Si/Al 4,0–5,3 [96].

Osnovna razlika između klinoptilolita i hojlandita je molski odnos Si/Al koji utiče na njihovu termičku stabilnost. Hojlandit ima molski odnos Si/Al < 4, dok je ovaj odnos kod klinoptilolita Si/Al ≥ 4. Zagrevanjem na ~230 °C hojlandit se transformiše u „hojlandit B” i na 350 °C postaje amorfan, dok klinoptilolit ostaje stabilan do ~700-800 °C [96,97].

Postoji veliki komercijalni interes za nalazištima klinoptilolita, jer su često prilično čista i mogu se eksplatisati jednostavnim tehnikama. Stene bogate klinoptilolitom sadrže 50-90 % ovog minerala uz feldspat, glinu i kvarc kao glavne nečistoće. Republika Srbija raspolaže značajnim količinama klinoptilolita pri čemu su najveća nalazišta u blizini Vranjske Banje, Brusa, Beočina i Beograda.

1.5. Kapacitet katjonske izmene

Kapacitet katjonske izmene (KKI) predstavlja jedno od najvažnijih svojstava alumosilikatnih materijala, kao što su prirodni zeolit i glina, jer određuje njihovu sposobnost uklanjanja katjona iz vodenih rastvora mehanizmom jonske izmene. Negativno naelektrisanje njihove kristalne rešetke nastaje usled izomorfne supstitucije Si^{4+} i Al^{3+} jona, dok se elektroneutralnost održava prisustvom izmenljivih katjona, najčešće Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} .

Kod prirodnog zeolita jonska izmena odvija se u sistemu kanala i šupljina kristalne rešetke, dok se kod gline najvećim delom odvija na površini čestica i u međuslojnom prostoru slojevitih minerala. Zamzov i saradnici [98] u svojoj studiji odredili su selektivnost Na-klinoptilolita prema jonima teških metala po sledećem redosledu: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$.

Kapacitet katjonske izmene i selektivnost prema različitim katjonima zavise od strukturnih karakteristika zeolita i gline, kao i uslova adsorpcije. Najznačajniji faktori su [99,100]:

- mineraloški sastav i kristalna struktura;
- vrsta, valentnost i hidratizirani radijus katjona;
- vrsta izmenljivih katjona u adsorbentu;
- temperatura i pH rastvora.

Kapacitet katjonske izmene zavisi od mineralnog sastava alumosilikata, odnosa Si/Al i raspodele negativnog naelektrisanja u strukturi. Gline sa dominantnim sadržajem montmorilonita uglavnom imaju veći KKI u odnosu na kaolinitne gline, dok se kod zeolita povećanjem sadržaja Al povećava broj negativno naelektrisanih mesta dostupnih za katjonsku izmenu. Selektivnost procesa zavisi od fizičko-hemijskih svojstava katjona, pri čemu katjoni manjeg hidratisanog radijusa i niže energije hidratacije, po pravilu, pokazuju veći afinitet prema izmenljivim mestima. Na proces jonske izmene dodatno utiču priroda i raspodela izmenljivih katjona, kao i pH vrednost rastvora. Pri nižim pH vrednostima H^+ joni mogu dominantno zauzimati izmenljiva mesta, dok povećanje pH, u odgovarajućem opsegu, uglavnom pogoduje vezivanju katjona [99,100].

Pored strukturnih karakteristika zeolita i gline, na proces jonske izmene značajno utiču i eksperimentalni uslovi izvođenja procesa [85,101–103]:

- maseni odnos čvrste i tečne faze;
- veličina čestica adsorbenta;

- specifična površina i poroznost;
- priroda rastvarača;
- početna koncentracija katjona;
- vreme kontakta.

Povećanjem mase adsorbenta povećava se broj dostupnih izmenljivih mesta, dok smanjenje veličine čestica i razvijenija porozna struktura mogu doprineti smanjenju difuzionih ograničenja i ubrzanju prenosa jona do aktivnih mesta. Povećanje početne koncentracije katjona povećava koncentracioni gradijent, odnosno pokretačku silu procesa. Sa produženjem vremena kontakta količina izmenjenih jona raste, pri čemu je brzina procesa najveća u početnoj fazi, a zatim opada usled postepenog popunjavanja dostupnih izmenljivih mesta i približavanja ravnotežnom stanju.

1.6. Porozna keramika na bazi zeolita

U poslednjih nekoliko decenija objavljen je znatan broj publikacija na temu sinteze porozne keramike na bazi zeolita, sa željenom strukturom pora, prilagođenim svojstvima i specifičnom primenom. U dostupnim publikacijama porozna keramika na bazi zeolita uglavnom je sintetisana naslojavanjem, odnosno impregnacijom prethodno sintetisanog keramičkog nosač različitim zeolitima [104,105], kao i hidrotermalnom sintezom zeolita na samoj površini keramičkih nosača [106–112]. U navedenim publikacijama temperatura klacinacije zeolita kretala se u opsegu od 500 do 600 °C. Takođe postoji i izvestan broj istraživanja mogućnosti sinteze porozne keramike na bazi zeolita, gde su temperature sinterovanja iznosile preko 750 °C [113–116].

Dosadašnja istraživanja porozne keramike na bazi zeolita, koju karakteriše struktura pene, uglavnom su bila usmerena na ispitivanje pojedinačnih svojstava ovih materijala. Pregled korišćenih sirovina, ispitivanih svojstava i oblasti njihove primene prikazan je u tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Porozna keramika na bazi zeolita.

Materijal	Poroznost (%)	Oblast primene	Lit.
H-ZSM-5/aluminijum-mulit	70	/	[104]
Pt-MFI/kordijerit	85	katalitičko sagorevanje toluena	[105]
ZSM-5/SiOC	> 70	/	[106]
SiSiC/ ZSM-5	20–40	kekovanje n-heksana	[107]
MFI/SiC	/	dehidracija metanola	[108]
ANA/SiC	/		
H-ZSM-5@SiC	85	piroliza	[109]
H-BEA/SiC		Fridel-Krafcova reakcija	[110]
MFI/SiC	70	konverzija metanola u propilen	[111]
MFI/kalcijum-silikat	86	/	[112]
Klinoptilolit	79	/	[113]
Stena siromašna zeolitom	62–74	/	[114]
Stena siromašna zeolitom	62–71	/	[115]
Zeolit A/bentonit	63–74	uklanjanje CO ₂	[116]

Dosadašnja istraživanja ukazala su na mogućnost primene porozne keramike u različitim oblastima, uključujući:

- prečišćavanje toplih gasova iz industrijskih procesa;
- prečišćavanje izduvnih gasova dizel motora;
- katalizu;
- skladištenje solarne energije;
- zaštitu od elektromagnetnog zračenja;
- proizvodnju građevinskih materijala za toplotnu i zvučnu izolaciju.

U dostupnoj literaturi razvijena su dva osnovna pristupa za dobijanje porozne keramike na bazi zeolita. Prvi se zasniva na nanošenju prethodno sintetisanog zeolita na već formiran keramički nosač, dok drugi podrazumeva direktnu hidrotermalnu sintezu zeolita na površini keramičke osnove. Pristup zasnovan na naslojavanju zeolita primenili su Buciuman i saradnici [104], koji su na keramičku osnovu, prethodno sintetisanu metodom replike, naneli H-ZSM-5 iz vodene suspenzije. Sličan postupak primenili su Ribeiro i saradnici [105], koji su keramičku penu naslojili čistim MFI zeolitom i MFI zeolitom modifikovanim platinom. Nakon kalcinacije, dobijeni materijali korišćeni su u katalitičkom sagorevanju toluena.

Za razliku od naslojavanja zeolita na prethodno sintetisanu keramičku osnovu, znatno veći broj istraživanja usmeren je na direktnu hidrotermalnu sintezu zeolita na keramičkom nosaču. Na ovaj način sintetisani su SiOC/ZSM-5 [106] i SiSiC/ZSM-5 [107] kompoziti, pri čemu je zeolit ZSM-5 kristalisan direktno na površini prethodno sintetisane keramičke osnove. Istim postupkom na SiC peni sintetisani su MFI i ANA zeoliti. Pomenuti materijal primenjen je u procesu dehidraciji metanola [108].

Pored konvencionalne hidrotermalne sinteze, razvijeni su i alternativni postupci sinteze zeolita na keramičkim nosačima. Jedan od njih je primena mikrotalasnog zagrevanja. Primena navedene metode omogućila je brzu sintezu ZSM-5 zeolita na keramičkoj osnovi od SiC, pri čemu je dobijena dobra kristaliničnost i ujednačeno formiran zeolitni sloj [117].

Pored sinteze kompozita keramika/zeolit, istraživana je i sinteza poroznih monolita na bazi samog zeolita. Ojuva i saradnici sintetisali su porozni monolit od zeolita 4A sa usmerenim cilindričnim porama. Pore su formirane putem kontrolisanog zamrzavanja, pri čemu je pokazano da pritisna čvrstoća raste sa povećanjem gustine čvrste faze, a opada sa povećanjem prečnika pora [116].

Poslednjih godina posebna pažnja posvećena je primeni aditivnih tehnologija u sintezi poroznih zeolitnih struktura. Couck i saradnici sintetisali su saće na bazi ZSM-5 primenom 3D štampe uz dodatak bentonita i koloidnog silicijuma radi poboljšanja mehaničkih svojstava [118].

Međutim, istraživanja sinteze poroznih materijala od čistog zeolita bez dodatka gline i dalje su malobrojna. Tisler i saradnici sintetisali su penu na bazi prirodnog zeolita korišćenjem baznog aktivatora i sredstava za formiranje pora [113]. Lawson i saradnici prvi su primenom 3D štampe sintetisali saće od 100% čistog zeolita (13X, 5A i ZSM-5), ali su pokazali da ovakvi materijali imaju lošija mehanička svojstva, koja se mogu poboljšati dodatkom bentonita [56].

Zahvaljujući dobroj hemijskoj stabilnosti, visokoj mehaničkoj čvrstoći, razvijenoj poroznoj strukturi i odgovarajućoj propustljivosti, porozna keramika nalazi primenu u različitim industrijskim procesima, posebno u oblasti filtracije i separacije [119]. Pored toga, njena razvijena specifična površina i kontrolisana poroznost omogućavaju efikasnu interakciju sa različitim zagađivačima, zbog

čega se sve više istražuje kao adsorbent za uklanjanje jona teških metala [120], radionuklida [121] i amonijaka [119] iz otpadnih voda i drugih zagađenih sredina.

Uprkos značajnom potencijalu porozne keramike na bazi zeolita za primenu u tretmanu voda, broj istraživanja koja se detaljno bave njenim adsorpcionim svojstvima i praktičnom primenom i dalje je ograničen [122]. Dosadašnje studije uglavnom su usmerene na ispitivanje opštih strukturnih, fizičkih i mehaničkih karakteristika porozne keramike na bazi zeolita, bez detaljne evaluacije njene primene u procesima prečišćavanja vode [113]. Jedno od retkih istraživanja pokazalo je da se porozna keramika na bazi zeolita može uspešno primeniti za adsorpciju Pb^{2+} iz vodenih rastvora, pri čemu je ostvaren adsorpcioni kapacitet od $18,53 \text{ mg g}^{-1}$ adsorbenta, uz ukupnu poroznost od 53,93% [123].

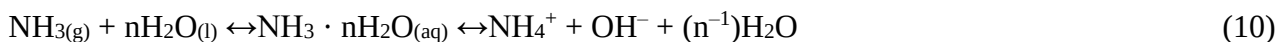
1.7. Izvori i posledice zagađenja voda

Razvoj ljudskog društva i novih tehnologija, pored pozitivnih efekata, doveli su i do zagađenja životne sredine – vazduha, vode i zemljišta. Jedan od najozbiljnijih oblika zagađenja je svakako zagađenje vode. Skoro 71% površine planete Zemlje je prekriveno vodom pri čemu 96,5% globalne vode čine vode u okeanima i morima, a samo 1% je dragocen za život na kopnu. Potrošnja vode za razne potrebe postaje sve veća, što ujedno dovodi i do porasta količina otpadnih voda. Gotovo 90% otpadnih voda se ispušta direktno u životnu sredinu [124]. Otpadnim vodama se nazivaju sve one vode koje izlaze iz različitih postrojenja, i koje u sebi nose suspendovane ili rastvorne zagađivače [125]. Takođe, veoma je bitna vrsta i količina zagađivača koje se unese u vodu. Zagađivači u otpadnim vodama mogu biti organska jedinjenja [126], NH_4^+ i PO_4^{3-} joni kao neprolazna tvrdoća vode [127], joni metala (Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mo , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) [128], mikroorganizmi [129], itd. Prisutni zagađivači mogu značajno da zagade vodotokove ili da prodru do podzemnih voda i na taj način utiču na flor i faunu, a preko njih i na zdravlje ljudi. U direktne zagađivače spadaju industrija i domaćinstva, dok u indirektno spadaju poljoprivredne aktivnosti. Prema načinu i mestu postanka otpadne vode se mogu podeliti na [130]: komunalne, industrijske i poljoprivredne.

1.7.1. Amonijak

Amonijak (NH_3) je najčešće jedinjenje azota prisutno kao polutant u otpadnim vodama, dospeva u vodotokove iz industrijskih, komunalnih i deponijskih izvora [131]. Takođe, poljoprivredne aktivnosti i prekomerna upotreba veštačkih đubriva mogu izazvati akumuliranje amonijaka u vodotokovima [132]. Koncentracija NH_3 u podzemnim vodama je obično ispod $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$. Povećana koncentracija NH_3 u vodi za piće je indikator fekalnog zagađenja [133]. Visoke koncentracije NH_3 mogu izazvati eutrofikaciju, što dovodi do cvetnja algi i potrošnje rastvorenog kiseonika u vodi [134].

U vodi se amonijak javlja u dva oblika, koja su u ravnoteži, i to nejonizovani molekulski oblik (NH_3) i jonizovani oblik (NH_4^+), čiji odnos zavisi od pH rastvora i temperature. Ravnoteža između nejonizovanog i jonizovanog oblika amonijaka može se prikazati kao [135,136]:



Za vodene organizme nejonizovani, molekulski NH_3 je mnogo toksičniji od jonizovanog NH_4^+ oblika, zbog toga što molekuli slobodno difunduju kroz epitel membrana vodenih organizama,

dok NH_4^+ jon difunduje u znatno manjoj meri. Amonijum-jon je toksičan i opasan po zdravlje ljudi u slučajevima kada je njegova koncentracija veća od 200 mg kg^{-1} [134].

Višak azotovih jedinjenja dovodi do smanjenja rastvorljivosti kiseonika, i na taj način remeti ekološku ravnotežu, odnosno pretvara aerobni medijum u anaerobni [136]. Zbog svega navedenog od velike važnosti je sprečavanje zagađenja voda amonijakom i uklanjanje NH_4^+ jona iz otpadnih voda. Razvijene su mnogobrojne metode za uklanjanje NH_4^+ jona, kao što su biološka degradacija, hemijska percipitacija, jonska izmena i adsorpcija. Među navedenim metodama adsorpcija ima najširu primenu zbog svoje jednostavnosti, brzine, odlične efikasnosti i pristupačne cene [137].

1.7.2. Teški metali

Teškim metalima nazivaju se elementi sa relativno velikom gustinom ($>5 \text{ g cm}^{-3}$). Oni obuhvataju prelazne metale, neke metaloide, lantanoide i aktinoide. Nisu biorazgradivi, podložni su bioakumulaciji i ispoljavaju toksični efekat što ih svrstava u grupu najopasnijih zagađivača životne sredine [138].

Sa razvojem industrijskih aktivnosti zagađenje životne sredine teškim metalima dostiglo je kritične razmere u celom svetu. Posebno je u poslednje vreme rastuće zagađenje vodotokova. Teški metali dospevaju u vodotokove iz različitih procesa kao što su metaloprerađivačka industrija, komercijalna primena metala, odlaganje otpada, sagorevanje goriva, itd. [139]. U poređenju sa organskim zagađivačima olovo (Pb) nije biorazgradivo i podložno je akumulaciji u živim organizmima, [124], kadmijum (Cd), hrom (Cr), živa (Hg), bakar (Cu) i cink (Zn) klasifikovani su kao veoma toksični elementi, ali su istovremeno neki od njih mikronutrijenti i imaju značajnu ulogu u životu biljaka, životinja i ljudi [140].

1.7.2.1. Kobalt

Kobalt (Co) i njegova jedinjenja široko su rasprostranjena u prirodi i imaju značajnu primenu u različitim industrijskim granama. Kobalt je esencijalni mikroelement i sastavni je deo vitamina B12, međutim, povišene koncentracije mogu imati nepovoljan uticaj na životnu sredinu i žive organizme [141].

Najveća primena kobalta je u proizvodnji legura za motore sa unutrašnjim sagorevanjem, dok je poslednjih godina njegova potrošnja značajno porasla zbog upotrebe u litijum-jonskim baterijama za električna vozila i sisteme za skladištenje električne energije [142]. Glavni antropogeni izvori emisije kobalta u životnu sredinu su rudarstvo, prerada rude, metalurška industrija i reciklaža baterija. Tokom reciklaže istrošenih litijum-jonskih baterija, kobalt zaostaje u katodnom materijalu i mora se izdvojiti radi njegove ponovne upotrebe. Zbog sve veće proizvodnje i potrošnje baterija, očekuje se povećanje količine otpada i otpadnih voda koje sadrže kobalt. Iz tog razloga, razvoj efikasnih postupaka za njegovo uklanjanje iz vodenih rastvora i iskorišćenje izdvojenog kobalta predstavlja značajan istraživački i tehnološki izazov.

1.7.2.2. Nikl

Nikl (Ni) je metal koji se u prirodi javlja u obliku minerala. U životnoj sredini može biti prisutan u oksidacionim stanjima od +1 do +4, pri čemu je Ni^{2+} najzastupljeniji oblik u biosistemima. U vodenom rastvoru, Ni^{2+} joni se pretežno nalaze u obliku kompleksa $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [143].

Nikl predstavlja esencijalni mikroelement za biljke, gde u tragovima učestvuje u pojedinim fiziološkim i metaboličkim procesima. Međutim, pri povišenim koncentracijama može ispoljiti toksično dejstvo i negativno uticati na različite žive organizme [124,143].

Zahvaljujući povoljnim fizičko-hemijskim svojstvima, nikl ima široku primenu u proizvodnji baterija, kovanog novca, galvanizovanih prevlaka i čelika. Kao posledica rudarenja, prerade rude i metalurških procesa, joni nikla često dospevaju u otpadne vode [128].

1.7.2.3. Cink

Cink (Zn) je široko rasprostranjen metal i jedan od esencijalnih mikroelemenata neophodnih za normalno funkcionisanje svih živih organizama. U prirodi se nalazi u izobilju, sa prosečnim sadržajem od oko 70 mg kg^{-1} u Zemljinoj kori, dok je u ljudskom organizmu prisutan u kosi, koži, kostima i mišićima. Iako je neophodan za brojne fiziološke procese, povišene koncentracije cinka mogu imati štetan uticaj na metabolizam i zdravlje ljudi. Zahvaljujući svojim fizičko-hemijskim svojstvima, cink ima široku primenu u proizvodnji pesticida, đubriva, različitih legura i baterija. Glavni izvori zagađenja zemljišta i voda cinkom su industrijski procesi i rudarske aktivnosti. Povišene koncentracije cinka u zemljištu ispoljavaju fitotoksično dejstvo i mogu značajno smanjiti kvalitet i prinos useva. Zbog toga je razvoj efikasnih metoda za uklanjanje cinka iz životne sredine od velikog značaja za zaštitu biljaka, životinja i ljudi [124,144].

1.7.2.4. Olovo

Olovo (Pb) predstavlja jedan od najznačajnijih zagađivača životne sredine. U vode dospeva uglavnom kao posledica antropogenih aktivnosti, poput rudarstva, galvanizacije i proizvodnje različitih materijala i proizvoda, uključujući municiju, boje, akumulatore, đubriva, kablovske obloge, apsorbere zvuka i zaštitna stakla. Zbog široke primene, olovo je jedan od najrasprostranjenijih teških metala u vodenj sredini. Olovo je izrazito toksično i pri niskim koncentracijama zbog sposobnosti bioakumulacije u živim organizmima, pri čemu može nepovoljno uticati na njihove fiziološke funkcije. Zbog toga razvoj efikasnih metoda za uklanjanje Pb iz vodenih rastvora predstavlja značajan izazov u oblasti zaštite životne sredine [145].

1.7.3. Radionuklidi

Radionuklidi mogu dospeti u životnu sredinu i vodene sisteme usled akcidenata, pri čemu predstavljaju značajne zagađivače zbog svoje dugotrajne postojanosti i radiotoksičnosti.

Među produktima fisije posebno se izdvajaju radionuklidi cezijum-137 (^{137}Cs) i stroncijum-90 (^{90}Sr), koji imaju visok prinos nastajanja, lako se rastvaraju u vodi. Zbog dugog vremena poluraspada (30,23 godine za ^{137}Cs i 28,9 godina za ^{90}Sr), predstavljaju dugotrajan izvor kontaminacije životne sredine. Njihova hemijska sličnost sa kalijumom i kalcijumom omogućava

bioakumulaciju u živim organizmima, zbog čega predstavljaju značajan rizik po žive organizme [146].

Pored njih, pažnju privlači i radionuklid kobalt-60 (^{60}Co), koji se takođe može naći u životnoj sredini nakon akcidenata. Zbog relativno dugog vremena poluraspada (5,27 godina) i izražene radioaktivnosti, neophodno je kontrolisati njegovu koncentraciju i sprečiti njegovo dospevanje u vodene sisteme [147].

1.8. Zakonski okviri i stanje vodotokova u Republici Srbiji

Prema Izveštaju o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2024. godinu [148], poljoprivredne aktivnosti predstavljaju dominantan izvor emisije amonijaka u vodotokove. U periodu 2014–2023. godine sadržaj amonijum jona praćen je na 49 mernih lokacija, pri čemu su srednje izmerene koncentracije iznosile 0,06–0,16 mg dm⁻³, što odgovara dobrom ekološkom statusu voda. Međutim, pojedina istraživanja ukazuju na prisustvo povišenih koncentracija NH₄⁺ jona u rekama Srbije [133,135,149,150]. Tako je tokom 2020. godine u Dunavu zabeležena prosečna koncentracija NH₄⁺ od 36,64 mg dm⁻³ [151].

Prema istom izveštaju [148], cink i njegova jedinjenja imali su najveću emisiju među posmatranim teškim metalima, koja je u 2024. godini iznosila više od 90 t. U istom periodu emisija nikla i njegovih jedinjenja bila je veća od 25 t, dok je emisija olova i njegovih jedinjenja premašila 21 t. Na globalnom nivou, prosečne koncentracije Pb, Zn, Ni i Co tokom 2010. godine iznosile su 116,13, 1180,13, 80,99 i 27,07 µg dm⁻³, redom [152]. Novije analize objavljene 2023. godine koje se odnose na period 2010–2022. godina, potvrdile su da Pb, Co i Ni i dalje spadaju u najznačajnije toksične metale u površinskim vodama širom sveta, pri čemu globalne srednje koncentracije Pb, Co i Ni premašuju preporučene vrednosti Svetske zdravstvene organizacije za vodu za piće [153]. U prirodnim vodama u Srbiji zabeležene su uglavnom niže koncentracije ovih metala. Tako koncentracija Pb u Savi, uzorkovanoj u periodu 2005–2009. godine, nije prelazila 50 µg dm⁻³, dok je u Dunavu, koncentracija Zn iznosila 0,063 mg dm⁻³ [154]. U veštačkim jezerima u Srbiji koncentracije Pb, Ni i Co kretale su se u opsegu 0,68–1,62; 0,01–9,96 i 0,04–0,33 µg dm⁻³, redom [155].

Prisustvo amonijaka, teških metala i radionuklida u zemljištu, vodi i vazduhu predstavlja značajan ekološki problem. Zbog njihove postojanosti, mogućnosti bioakumulacije i štetnog uticaja na žive organizme, neophodno je kontrolisati njihovu emisiju u životnu sredinu i obezbediti da njihove koncentracije u prirodnim vodama ne prelaze propisane granične vrednosti. Maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) teških metala i amonijum jona u površinskim vodama definisane su Zakonom o zaštiti životne sredine [156], Zakonom o vodama [157], kao i odgovarajućim uredbama kojima su propisane granične vrednosti zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama [158,159]. U tabeli 1.2 prikazane su maksimalno dozvoljene koncentracije NH₄⁺, Ni, Zn i Pb u površinskim vodama. Pregledom navedenih izvora utvrđeno je da podaci o kobaltu nisu dostupni.

Tabela 1.2. Vrednosti MDK Ni, Zn i Pb i NH_4^+ jona u površinskim vodama.

MDK u klasi vode (Uredba 2012) [158]						MDK (Uredba 2014) [159]
(µg dm ⁻³)						
	I	II	III	IV	V	(µg dm ⁻³)
Ni						34
Zn	30–500	300–2000	2000	5000	>5000	
Pb						14
NH ₄ ⁺			0,6	1,5	>1,5	

Maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala i NH_3 u vodi za piće definisane su Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće [160], odgovarajućim propisima Evropske unije [161,162] i smernicama Svetske zdravstvene organizacije (eng. *World Health Organization*, WHO) [163]. Vrednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija propisane u Republici Srbiji u velikoj meri su usklađene sa zahtevima Evropske unije i preporukama Svetske zdravstvene organizacije, dok su za pojedine metale propisane i strože granične vrednosti. Vrednosti maksimalno dozvoljenih koncentracija prikazane su u tabeli 1.3. Pregledom navedenih izvora utvrđeno je da podaci o kobaltu nisu dostupni.

Tabela 1.3. Sadržaj Ni, Zn i Pb i NH_3 u vodi za piće
(vrednosti su prikazane u mg dm^{-3})

	Pravilnik 2019 [160]	Direktiva 98/83/EC [161]	Evropska unija [162]	WHO [163]
Ni	0,020	0,020	0,020	0,070
Zn	3			3
Pb	0,010	0,010	0,010	0,010
NH_3	0,5	0,5	0,5	0,2

Porast broja stanovnika, urbanizacija i ubrzana industrijalizacija predstavljaju značajan izazov za upravljanje vodnim resursima, naročito u zemljama u razvoju. Ispuštanje nedovoljno prečišćenih otpadnih voda dovodi do pogoršanja kvaliteta površinskih voda i zemljišta, pri čemu može doći do prekoračenja dozvoljenih koncentracija zagađujućih materija.

Granične vrednosti emisije amonijaka, kobalt, nikla, cinka i olova u otpadnim vodama u Republici Srbiji definisane su odgovarajućom Uredbom [164], koja se odnosi na tehnološke i komunalne otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju ili recipijent. U skladu sa ovom uredbom, dozvoljene koncentracije pri ispuštanju u recipijent iznose: 5–100 mg dm^{-3} za NH_4^+ ; 0,1–1 mg dm^{-3} za Co^{2+} ; 0,02–1 mg dm^{-3} za Ni^{2+} ; 0,2–5 mg dm^{-3} za Zn^{2+} ; i 0,05–1 mg dm^{-3} za Pb^{2+} .

Maksimalno dozvoljene koncentracije radionuklida u vodi za piće propisane su odgovarajućim pravilnikom [165]. Izvedene koncentracije za ^{90}Sr , ^{137}Cs i ^{60}Co iznose 4,9, 11 i 40 Bq dm^{-3} , redom.

U sanaciji voda kontaminiranih radionuklidima sve veću primenu imaju postupci koji objedinjuju visoku efikasnost, niske troškove i dugoročnu održivost. Međunarodna agencija za atomsku energiju (eng. *International Atomic Energy Agency*, IAEA) preporučuje primenu pasivnih tehnologija koje zahtevaju minimalno održavanje, kada je to moguće [166]. U tom kontekstu, adsorpcioni postupci i propusne reaktivne barijere izdvajaju se kao efikasna rešenja za uklanjanje radionuklida iz vodenih sistema.

Zbog svega navedenog, razvoj efikasnih postupaka za tretman otpadnih voda zagađenih amonijakom, teškim metalima i radionuklidima predstavlja jedan od značajnih izazova u oblasti zaštite voda i životne sredine.

2. Eksperimentalni deo

Eksperimentalni rad u okviru doktorske disertacije se sastojao iz tri dela:

1. Dobijanje porozne keramike na bazi prirodnog zeolita i gline;
2. Detaljna karakterizacija dobijenih materijala, koja podrazumeva:
 - Određivanje hemijskog sastava;
 - Određivanje poroznosti;
 - Određivanje mehaničkih svojstava;
 - Određivanje gustine;
 - Ispitivanje raspodele pora;
 - Ispitivanje specifične površine BET (Brunauer, Emmett i Teller) metodom;
 - Određivanje kapaciteta katjonske izmene;
 - Određivanje potencijala nultog naelektrisanja;
 - Termogravimetrijska analiza;
 - Analiza infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR);
 - Analiza Rendgenske difrakcije (XRD) praha;
 - Analiza Rendgenske fluorescentne (XRF) spektroskopije;
 - Analiza morfologije površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom.
3. Ispitivanje adsorpcionog ponašanja Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cs^{+} i NH_4^{+} jona na poroznoj keramici, uključujući analizu kinetike i ravnoteže adsorpcionog procesa primenom odgovarajućih teorijskih modela, termodinamičku analizu procesa, kao i ispitivanje mogućnosti desorpcije adsorbovanih jona sa porozne keramike.

2.1. Korišćene hemikalije

Amonijum-acetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\geq 98,0\%$), Centrohem (Srbija)
Amonijum-hlorid (NH_4Cl , $> 99\%$), Centrohem (Srbija)
Azotna kiselina, (HNO_3 , 65%), Centrohem (Srbija)
Bentonit ($84,5\%$), Bentoprodukt d.o.o., Šipovo (Bosna i Hercegovina)
Cetiletiltrimetilamonijum hlorid, HDTMA, Acros Organics (USA)
Cezijum-hlorid (CsCl , $>99\%$), Centrohem (Srbija)
Cink(II)-nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $>98\%$), Centrohem (Srbija)
Etil alkohol (70%), Zorka Pharma (Srbija)
Hlorovodonična kiselina (HCl , $36,5\%$), Centrohem (Srbija)
Kaolin, Zorka Alas Kamen (Srbija)
Kalcijum-hlorid (KCl , $>99\%$), Centrohem (Srbija)
Kobalt(II)-nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0\%$), Merck (Nemačka)
Natrijum dodekan-1-il sulfat (SDS), Merck (Nemačka)
Natrijum-hidroksid (NaOH), Centrohem (Srbija)
Natrijum(I)-hlorid, (NaCl), Centrohem (Srbija)
Neslerov reagens, Carlo Erba Reagents (Italija)
Nikl(II)-nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,5\%$), Merck (Nemačka)
Olovo(II)-nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\geq 99,0\%$), Fluka (Nemačka)
Polivinnil-alkohol (PVA), Merck (Nemačka)

Polietilen glikol (PEG, >99%), Centrohem (Srbija)
Prirodni zeolit, ležište Slanci (Srbija)
SAFOL 23E6.5, C12–C13 okso alkohol + 6.5 mol etilen oksid/mol, Sasol Chemical Industries (Južna Afrika)
Stroncijum(II)-hlorid heksahidrat (>99%), Centrohem (Srbija)
Sumporna kiselina, (H₂SO₄, 95,0–97,0%), Centrohem (Srbija)
Vodonik-peroksid (H₂O₂, 30%), Centrohem (Srbija)

2.2. Sinteza porozne keramike na bazi zeolita i gline

Sinteza porozne keramike na bazi prirodnog zeolita i gline vršena je alternativnom metodom stvaranja pene (u daljem tekstu metodom pene) primenom hemikalija za stvaranje gasa u keramičkoj suspenziji. Kao osnovni prekursor za dobijanje porozne keramike korišćen je prirodni zeolit iz ležišta Slanci (Srbija), dok su kao neorganska veziva korišćene gline i to kaolin i bentonit.

Prirodni zeolit samleven je u planetarnom kugličnom mlinu (Retsch PM 100, Nemačka), pri čemu je odnos mase zeolita i kuglica iznosio 1:15. Brzina mlevenja iznosila je 250 obr min⁻¹ tokom 15 minuta, nakon čega je materijal prosejan i izdvojena je frakcija veličine čestica 63–125 μm. Razdvajanje je izvršeno pomoću tresilice Cisa, BA 200 N i odgovarajućih sita tokom 10 minuta sa amplitudom 2 mm. Potom je prah dodatno osušen u sušnici na 105 °C tokom 2 h kako bi se obezbedila potpuna eliminacija vlage.

Sveža pasta je pripremljena mešanjem prahova (zeolit : glina, 1:1) sa destilovanom vodom korišćenjem mehaničke mešalice IKA Eurostar 20 (IKA-Werke GmbH & Co., Nemačka) pri brzini od 1000 obr min⁻¹, u trajanju od jednog minuta. Odnos destilovane vode i prahova bio je konstantan. U pastu je zatim dodato 0,5 mas.% natrijum dodekan-1-il sulfata (SDS) kao i 30 mas.% rastvora vodonik-peroksida u količini prikazanoj u tabeli 2.1. Pasta je mešana još jedan minut na 1000 obr min⁻¹ kako bi se formirala vlažna pena. U pastu je zatim dodato 0,5 mas.% organskog veziva u odnosu na ukupan sadržaj praha i mešane su dodatno jedan minut na 1000 obr min⁻¹. Nakon mešanja svih prekursora, vlažne pene su odlivane u cilindrične kalupe (prečnika 25 mm i visine 10 mm) i sušene najmanje 24 h na sobnoj temperaturi.

Dobijeni osušeni zeleni uzorci (zeleni tela) su sinterovani u peći (Muffle Furnace LE 6/11/B150 LE060K1BN, Nabertherm, Nemačka) na 800 °C u trajanju 30 minuta pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 2.1, utvrđeno je da značajan broj sintetisanih uzoraka porozne keramike nije pokazao zadovoljavajuću strukturnu stabilnost. Neadekvatnim izborom pojedinih parametara sinteze, pre svega organskog veziva i H₂O₂, kao i odnosa praha i vode, dobijene su strukture nedovoljne mehaničke čvrstoće za održavanje integriteta zelenih uzoraka u fazi pre sinterovanja.

U slučaju smeša na bazi prirodnog zeolita i bentonita, dobijeni su stabilni uzorci PZB-Z-1 i PZB-Z-2, bez dodavanja organskog veziva, pri povećanom odnosu voda:prah = 4,5 : 3 i sadržaju H₂O₂ od 4 i 8 mas.%, redom. Dalje povećanje sadržaja H₂O₂ na 12 i 16 mas.% nije imalo pozitivan uticaj, jer uzorci PZB-Z-3 i PZB-Z-4 nisu zadržali zadovoljavajuću stabilnost.

Kod smeše na bazi prirodnog zeolita i kaolina, uzorci bez dodatka organskog veziva nisu pokazali zadovoljavajuću stabilnost. Prvi stabilan uzorak PZK-Z-3-3 dobijen je primenom 0,5 mas.%

PVA i 5 mas.% H_2O_2 pri odnosu voda : prah od 4:3. Međutim, povećanje sadržaja H_2O_2 na 6 mas.% dovelo je do gubitka stabilnosti.

Uočeno je da povećanje sadržaja H_2O_2 dovodi do povećanja poroznosti, ali istovremeno i do smanjenja mehaničke čvrstoće materijala. Na osnovu dobijenih rezultata (tabeli 2.1), za dalja ispitivanja odabrani su stabilni zeleni uzorci PZB-Z-1, PZB-Z-2 i PZK-Z-3-3, koji su nakon sinterovanja označeni kao PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3-3, redom.

Tabela 2.1. Sastav zelenih uzoraka porozne keramike.

Zeleni uzorak	Zeolit	Kaolin	Bentonit	SDS (mas.%)	PEG	PVA	H_2O_2	Voda: prah	Stabilnost nakon 24h
PZK-Z-3-0/1	47,25	47,25	/	0,5	/	/	/	1:1	Ne
PZK-Z-3-0/2	47,25	47,25	/	0,5	/	/	/	2:1	Ne
PZK-Z-3-0/3	47,25	47,25	/	0,5	/	/	/	3:2	Ne
PZK-Z-3-0/4	47,25	47,25	/	0,5	/	/	/	4:3	Ne
PZK-Z-3-1	47,25	47,25	/	0,5	/	/	5	4:3	Ne
PZK-Z-3-2/1	47	47	/	0,5	0,5	/	5	4:3	Ne
PZK-Z-3-2/2	46,75	46,75	/	0,5	1	/	5	4:3	Ne
PZK-Z-3	47	47	/	0,5	/	0,5	5	4:3	Da
PZK-Z-3/4	47	47	/	0,5	/	0,5	6	4:3	Ne
PZB-Z-0/1	48	/	48	0,5	/	/	/	4/3	Ne
PZB-Z-0/1	48	/	48	0,5	/	/	/	4/3	Ne
PZB-Z-0/2	47,75	/	47,75	0,5	/	/	1	4/3	Ne
PZB-Z-0/3	45,75	/	45,75	0,5	/	/	2	4/3	Ne
PZB-Z-0/4	47,75	/	47,75	0,5	/	/	4	4/3	Ne
PZB-Z-1	47,75	/	47,75	0,5	/	/	4	4,5/3	Da
PZB-Z-2	45,75	/	45,75	0,5	/	/	8	4,5/3	Da
PZB-Z-3	43,75	/	43,75	0,5	/	/	12	4,5/3	Ne
PZB-Z-4	41,75	/	41,75	0,5	/	/	16	4,5/3	Ne

2.3. Adsorpcioni eksperimenti

Adsorpciona svojstva porozne keramike PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3 ispitana su u procesu uklanjanja odabranih katjona (NH_4^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cs^+ i Sr^{2+}) iz vodenih rastvora. Analiziran je uticaj ključnih eksperimentalnih parametara, uključujući početnu koncentraciju adsorbata, masu adsorbenta, vreme kontakta, temperaturu, pH vrednost rastvora i prisustvo surfaktanata na efikasnost i kapacitet adsorpcije.

Pre izvođenja svakog adsorpcionog eksperimenta, adsorbenti PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3 ispirani su destilovanom vodom i 70 mas.% etanolom, nakon čega su sušeni u sušnici na temperaturi od 105 °C tokom 2 h.

Adsorpcioni eksperimenti izvedeni su u šaržnom sistemu, koji omogućava jednostavno izvođenje ispitivanja i procenu adsorpcionih svojstava materijala, kao i analizu mehanizma, kinetike i termodinamike procesa adsorpcije. Adsorpcioni sistem kontinuirano je mešan u vodenom kupatilu (Memmert WNB 22, Nemačka) pri brzini mešanja od 105 obr min^{-1} na različitim temperaturama.

2.3.1. Adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2

Vodeni rastvori Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona su pripremljeni rastvaranjem soli ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) u destilovanoj vodi kako bi se dobili osnovni rastvori koncentracije $1000 \text{ mg M}^{2+} \text{ dm}^{-3}$. Ispitivani rastvori Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona koncentracije 50, 75, 100, 150, 200 i $300 \text{ mg M}^{2+} \text{ dm}^{-3}$ dobijeni su razblaživanjem osnovnog rastvora. Nisu primećene precipitacije u rastvorima pripremljenim tokom eksperimenta. Adsorpcioni kapacitet i efikasnost adsorpcije izračunati su primenom sledećih jednačina:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (11)$$

$$(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (12)$$

gde je: q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}); C_i i C_e – početna i ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg dm^{-3}); V – zapremina rastvora (dm^{-3}); i m – masa adsorbenta (g).

2.3.1.1. Uticaj vremena kontakta i temperature na adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2 ispitivan je u vremenskim intervalima od 30 min, 1, 2, 4, 6 i 24 h. Eksperimenti su izvedeni pri početnim koncentracija rastvora od 100 mg dm^{-3} , masi adsorbenta od 1,0 g, zapremini rastvora od 100 cm^3 i temperaturi od 25, 35 i 45°C . Ostali eksperimentalni parametri održavani su konstantnim. U definisanim vremenskim intervalima uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora $0,45 \mu\text{m}$ analizirani metodom AAS radi određivanja zaostale koncentracije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona.

2.3.1.2. Uticaj početne koncentracije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na adsorpciju

Uticaj početne koncentracije rastvora na adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2 ispitivan je pri početnim koncentracijama jona metala od 50, 75, 100, 150, 200 i 300 mg dm^{-3} . Masa adsorbenta korišćena u eksperimentu iznosila je 1,0 g, zapremina rastvora 100 cm^3 i temperatura 25°C , dok je vreme kontakta iznosilo 24 h. Nakon definisanog vremenskog intervala uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora $0,45 \mu\text{m}$ analizirani metodom AAS radi određivanja zaostale koncentracije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona.

2.3.1.3. Postupak desorpcije PZB-S-1 i PZB-S-2

Radi ispitivanja mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenata PZB-S-1 i PZB-S-2 izvedeni su eksperimenti adsorpcije i desorpcije. U svakom eksperimentu 1,0 g adsorbenta suspendovan je u 100 cm^3 rastvora Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona početnih koncentracija rastvora 100 i 200 mg dm^{-3} . Adsorpcija je izvedena na temperaturi od 25°C tokom 24 h sa ciljem da se dobiju metal-zasićeni adsorbenti.

Nakon završetka adsorpcije, zasićeni adsorbenti isprani su destilovanom vodom i sušeni u sušnici na 105°C tokom 2 h, a zatim su suspendovani u 100 cm^3 rastvora za regeneraciju. Kao

regeneracioni rastvori korišćeni su rastvor NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} , rastvor HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i rastvor simulirane kisele kiše. Simulirana kiselá kiša pripravljena je mešanjem rastvora H_2SO_4 i HNO_3 u zapreminskom odnosu 1:1,3, nakon čega je rastvor razblažen destilovanom vodom do pH vrednosti 5,6.

Nakon svakog ciklusa adsorpcije i desorpcije, po isteku vremena od 24 h, uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ analizirani metodom AAS radi određivanja zaostale i desorbovane koncentracije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona.

Efikasnost desorpcije predstavlja procenat količine desorbovane zagađujuće supstance u odnosu na količinu adsorbovane zagađujuće supstance po jedinici mase adsorbenta. Efikasnost desorpcije određena je primenom sledeće jednačine:

$$\%(DE) = \frac{q_0}{q_r} \times 100 \quad (13)$$

gde su: q_0 i q_r – adsorpcioni kapaciteti (mg g^{-1}) pre i nakon koraka desorpcije (regeneracije).

2.3.2. Adsorpcija jona Cs^+ i Sr^{2+} metala na PZB-S-1

Vodeni rastvori ispitivanih Cs^+ i Sr^{2+} jona su pripravljeni rastvaranjem soli CsCl i $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u destilovanoj vodi kako bi se dobio osnovni rastvor koncentracije 1000 mg dm^{-3} . Ispitivani rastvori Cs^+ i Sr^{2+} jona koncentracije 50, 75, 100, 150, 200 i 300 mg dm^{-3} dobijeni su razblaživanjem osnovnog rastvora.

Nisu primećene precipitacije u rastvorima pripravljenim tokom eksperimenata. Adsorpcioni kapacitet i efikasnost adsorpcije izračunati su primenom jednačina 11 i 12.

2.3.2.1. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1 ispitivan je u vremenskim intervalima od 30 min, 1, 2, 4, 6 i 24 h. Eksperimenti su izvedeni pri početnoj koncentraciji Cs^+ i Sr^{2+} jona od 100 mg dm^{-3} , masi adsorbenta od 1,0 g, zapremini rastvora od 100 cm^3 i temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$. U definisanim vremenskim intervalima uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ analizirani metodom ICP-MS radi određivanja zaostale koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona.

2.3.2.2. Uticaj početne koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorpciju

Uticaj početne koncentracije rastvora na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1 ispitivan je pri početnim koncentracijama od 50, 75, 100, 150, 200 i 300 mg dm^{-3} . Eksperimenti su izvedeni pri masi adsorbenta od 1,0 g, zapremini rastvora od 100 cm^3 i temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je vreme kontakta iznosilo 24 h. Nakon definisanog vremenskog uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ analizirani metodom ICP-MS radi određivanja zaostale koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona.

2.3.2.3. Uticaj temperature na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona

Uticaj temperature na adsorpciju Cs^{2+} i Sr^{2+} jona na PZB-S-1 ispitivan je pri temperaturama od 25, 35 i 45 °C. Eksperimenti su izvedeni pri početnoj koncentraciji Cs^{2+} i Sr^{2+} jona od 100 mg dm^{-3} , zapremini rastvora od 100 cm^3 i masi adsorbenta od 1,0 g, dok je vreme kontakta iznosilo 24 h. Nakon definisanog vremena uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora 0,45 μm analizirani metodom ICP-MS radi određivanja zaostale koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona.

2.3.2.4. Postupak desorpcije PZB-S-1

Radi ispitivanja mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenta PZB-S-1 izvedeni su eksperimenti adsorpcije i desorpcije. U svakom eksperimentu 1,0 g adsorbenta suspendovan je u 100 cm^3 rastvora Cs^+ i Sr^{2+} jona koncentracija 100 mg dm^{-3} . Adsorpcija je izvođena pri temperaturi od 25 °C tokom 24 h kontakta.

Nakon završetka adsorpcije, zasićeni adsorbenti isprani su destilovanom vodom i sušeni u sušnici na 105 °C tokom 2 h, a zatim su suspendovani u 100 cm^3 rastvora za regeneraciju. Kao regeneracioni rastvori korišćeni su rastvor NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} , rastvor HCl koncentracije 0,1 mol dm^{-3} i rastvor simulirane kisele kiše. Rastvor simulirane kisele kiše pripremljen je isto kao u poglavlju 2.3.1.3.

Nakon svakog ciklusa adsorpcije i desorpcije, po isteku vremena od 24 h, uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora 0,45 μm analizirani metodom ICP-MS radi određivanja zaostale i desorbovane koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona. Efikasnost desorpcije izračunata je primenom jednačine 13, prikazane u poglavlju 2.3.1.3.

2.3.2.5. Uticaj prisustva surfaktanta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona

Ispitivanje uticaja surfaktanata na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona, izvedeno je mešanjem različitih surfaktanata: SAFOL 23E-6.5, HDTMA i SDS sa rastvorima datih jona početne koncentracije 100 mg dm^{-3} , zapremine 100 cm^3 , mase adsorbenata 1,0 g, tokom 24 h kontakta. Koncentracije surfaktanata SAFOL 23E6.5, HDTMA i SDS odgovarale su njihovoj kritičnoj micelarnoj koncentraciji (eng. *Critical Micelle Concentration*, CMC) 0,037 mmol dm^{-3} , 1 mmol dm^{-3} , i 8,2 mmol dm^{-3} , redom.

Nakon definisanog vremena kontakta uzimani su uzorci rastvora, koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora 0,45 μm analizirani metodom ICP-MS radi određivanja zaostale koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona.

2.3.3. Adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3

Vodeni rastvor NH_4^+ jona dobijen je rastvaranjem NH_4Cl koji je prethodno osušen u sušnici na 105 °C tokom 2 h. Osušeni NH_4Cl je rastvoren u 1 dm^3 destilovane vode kako bi se dobio osnovni rastvor NH_4^+ jona koncentracije 1000 mg dm^{-3} . Ispitivani rastvori NH_4^+ jona koncentracije 10, 20, 50 i 100 mg dm^{-3} dobijeni su razblaživanjem osnovnog rastvora. Pre adsorpcionih eksperimenata uzorak PZK-S-3 ispran je destilovanom vodom i 70 mas.% rastvorom etanola, a zatim sušen u sušnici

na 105 °C tokom 2 h. Vodeni rastvor i adsorbent kontinualno su mešani u vodenom kupatilu (Memmert WNB 22, Nemačka) pri brzini od 105 obr min⁻¹.

Koncentracija NH₄⁺ jona određivana je Neslerovom metodom pri talasnoj dužini od 425 nm, korišćenjem UV-Vis spektrofotometra. U svim eksperimentima, rastvori su pre merenja koncentracija NH₄⁺ jona na UV-Vis spektrofotometru filtrirani kroz PTFE membranske filtere veličine pora 0,45 μm. Adsorpcioni kapacitet i efikasnost adsorpcije izračunati su primenom jednačina 11 i 12.

2.3.3.1. Zavisnost adsorpcije NH₄⁺ jona od pH vrednosti rastvora

Podešavanje pH vrednosti vodenih rastvora izvršeno je neposredno pred izvođenje eksperimenta primenom rastvora NaOH koncentracije 0,1 mol dm⁻³ i rastvora HCl koncentracije 0,1 mol dm⁻³. Zavisnost adsorpcije NH₄⁺ jona na PZK-S-3 ispitivana je u opsegu vrednosti pH 3–11. Eksperiment je izveden u rastvoru NH₄⁺ jona koncentracije 10 mg dm⁻³. Zapremina rastvora iznosila je 100 cm⁻³, dok je masa adsorbenata bila 1,0 g na temperaturi od 25 °C. Za određivanje koncentracija NH₄⁺ jona uzorci rastvora su uzimani u tačno određenim vremenskim intervalima, na svakih 30 minuta tokom 4 h kontakta, a poslednji uzorak je uzet nakon 24 h kontakta.

2.3.3.2. Uticaj vremena kontakta i koncentracije NH₄⁺ jona na adsorpciju

Zavisnost adsorpcije NH₄⁺ jona na PZK-S-3 ispitivana je pri različitim vremenima kontakta. Za eksperimente su korišćeni vodeni rastvori NH₄⁺ jona koncentracije 10, 20, 50 i 100 mg dm⁻³. Odnos čvrste i tečne faze bio je 1:100, eksperiment je vršen na temperature od 25 °C pri pH vrednosti 8,5. Za određivanje koncentraciji NH₄⁺ jona uzorci su uzimani u tačno određenim vremenskim intervalima, na svakih 30 minuta tokom 3 sata kontakta.

2.3.3.3. Uticaj mase adsorbenta na adsorpciju NH₄⁺ jona

Uticaj mase adsorbenta PZK-S-3 na adsorpciju NH₄⁺ jona ispitivan je suspendovanjem 0,5, 1,0 i 2,0 g adsorbenta u 100 cm³ rastvora. Eksperimenti su izvedeni pri početnoj koncentraciji NH₄⁺ jona 10 mg dm⁻³ i temperaturi 25 °C. pH vrednost rastvora podešena je na 8,5. Za određivanje koncentracija NH₄⁺ jona uzimani su uzorci nakon 3 sata kontakta.

2.3.3.4. Uticaj temperature na adsorpciju NH₄⁺ jona

Uticaj temperature na adsorpciju NH₄⁺ jona na PZK-S-3 ispitivan je pri temperaturama od 25, 35 i 45 °C. Eksperimenti su izvedeni pri početnoj koncentraciji NH₄⁺ jona od 10 mg dm⁻³, zapremini rastvora 100 cm³, masi adsorbenta 1,0 g i pH vrednost rastvora 8,5. Za određivanje koncentracija NH₄⁺ jona uzimani su uzorci nakon 3 sata kontakta.

2.3.3.5. Postupak desorpcije PZK-S-3

Kako bi se ispitala mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe adsorbenata, izvedeni su uzastopni eksperimenti adsorpcije i desorpcije NH₄⁺ jona sa adsorbenata PZK-S-3. Kod regeneracije PZK-S-3, odmeren je 1,0 g adsorbenta PZK-S-3 koji je mešan sa 100 cm⁻³ rastvora NH₄⁺ jona

koncentracije 100 mg dm^{-3} na pH 8,5 i temperaturi od $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 24 h. Zasićeni adsorbent ispiran je destilovanom vodom, a potom sušen u sušnici na $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 2 h. Nakon toga, uzorak je dalje suspendovan u 100 cm^3 rastvora NaCl koncentracije $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ na temperaturi $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju 24 h, radi desorpcije NH_4^+ jona sa PZK-S-3.

Nakon svakog ciklusa adsorpcije i desorpcije, uzimani su uzorci rastvora koji su nakon filtriranja kroz PTFE membranske filtere veličine pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ analizirani pomoću UV-Vis spektrofotometra radi određivanja zaostale i desorbovane koncentracije NH_4^+ jona. Efikasnost desorpcije izračunata je primenom jednačine 13, prikazane u poglavlju 2.3.1.3.

2.4. Metode karakterizacije

2.4.1. Određivanje poroznosti, gustine i adsorpcije vode

Za procenu poroznosti materijala primenjena je Arhimedisova metoda, koja se može predstaviti sledećom jednačinom [167]:

$$P_o = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times 100\% \quad (14)$$

gde je: m_1 – masa suvog uzorka (g); m_2 – masa mokrog uzorka (g); i m_3 – masa uzorka uronjenog u destilovanu vodu.

Gustine zelenih i sinterovanih uzoraka porozne keramike izračunate su sledećom jednačinom:

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m_2 - m_3} \quad (15)$$

gde je: m_1 – masa suvog uzorka (g); m_2 – masa mokrog uzorka (g); m_3 – masa uzorka uronjenog u destilovanu vodu; i $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – gustina vode ($1,0 \text{ g cm}^{-3}$).

Kapacitet sinterovanih uzoraka u odnosu na adsorpciju vode je određen primenom sledeće jednačine:

$$W_a = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (16)$$

gde je: m_1 – masa suvog uzorka (g); i m_2 – masa mokrog uzorka (g).

2.4.2. Kapacitet katjonske izmene

Kapacitet katjonske izmene (KKI) prirodnog zeolita, glina i sinterovanih uzoraka određen je standardnom amonijum-acetatnom metodom [168]. Uzorci su tretirani sa rastvorom $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ koncentracije 1 mol dm^{-3} i mešani su u vodenom kupatilu na temperaturi od $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 24 h. Rastvor je odvojen od uzoraka kroz PTFE filter sa prečnikom pora od $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Koncentracije Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , i Ca^{2+} jona u rastvoru određene su pomoću AAS. Vrednost KKI je izračunat sabiranjem koncentracija izmerenih jona u rastvoru i izražen je u $\text{mmol M}^+/100 \text{ g}$.

2.4.3. Određivanje nultog naelektrisanja (pH_{PZC})

Potencijal nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) predstavlja pH vrednost na kojoj je adsorbent elektroneutralan, odnosno koncentracija pozitivnog i negativnog naelektrisanja na adsorbentu jednaka je nuli. Tačka nultog naelektrisanja se koristi za razumevanje mehanizma procesa adsorpcije za različite vrednosti pH, odnosno, pH_{PZC} daje naznaku elektrostatičkih interakcija koje nastaju između adsorbenta i adsorbata. Ako je $pH > pH_{PZC}$ površina adsorbenta je negativno naelektrisana i teži da elektrostatički privuče i adsorbuje katjone, dok pri $pH < pH_{PZC}$ površina adsorbenta je pozitivno naelektrisana i elektrostatički privlači anjone.

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) određena je „drift” metodom [169]. Mase adsorbenta od 0,1 g mešane su sa 20 cm³ rastvora KCl koncentracije 0,10 mol dm⁻³, a početne pH vrednosti u opsegu 3–11 podešene su korišćenjem rastvora HCl koncentracije 0,1 mol dm⁻³ i rastvora NaOH koncentracije 0,1 mol dm⁻³.

Rastvori su mešani u vodenom kupatilu tokom 24 h nakon čega je utvrđeno odstupanje od početnih pH vrednosti, na osnovu kojeg je utvrđena vrednost pH_{PZC} adsorbenta kao pH pri kojoj adsorbenti nisu doveli do promena pH vrednosti:

$$\Delta pH = pH_{krajnja} - pH_{početna} \quad (17)$$

gde je: $pH_{krajnja}$ – pH vrednost nakon 24 h; i $pH_{početna}$ – početna vrednost pH.

2.4.4. Određivanje mehaničkih svojstava

Da bi se odredila mehanička svojstva porozne keramike nakon termičke obrade izvršeno je ispitivanje materijala, upotrebom kidalice Universal Testing Machine, Shimadzu Autograph AGX (Japan), sa opterećenjem od 1 kN. Visina epruvete za ispitivanje je bila 10 mm i prečnika 20 mm. Ispitivanja pritiska čvrstoće izvedena su pri konstantnoj brzini od 1 mm min⁻¹.

2.4.5. Određivanje teksture adsorbenta

Specifična površina, ukupna zapremina pora, zapremina mezopora i srednji prečnik pora određeni su metodom adsorpcije azota na površini adsorbenta. Merenja su izvedena na temperaturi od –196 °C pomoću instrumenta Micrometrics ASAP 2020. Na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota određena su svojstva adsorbenta. Specifična površina (S_{BET}) i srednji prečnik pora (d_{sr}) izračunati su primenom BET (Brunauer–Emmett–Teller) metode, dok su ukupna zapremina pora i zapremina mezopora (V_{mezo}) određene iz desorpcione izoterme primenom BJH (Barrett–Joyner–Halenda) metode [170,171].

2.4.6. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakciona analiza (XRD) sprovedena je na sobnoj temperaturi korišćenjem difraktometra Ital Structure APD2000 (Ital Structures, Italija). Merenja su izvršena primenom CuK α zračenja talasne dužine $\lambda = 0,154$ nm, pri naponu od 40 kV i struji od 30 mA. Difraktogrami su snimljeni u opsegu 2θ od 10 do 55°, sa korakom od 0,04°.

2.4.7. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska i diferencijalna termogravimetrijska analiza (TG-DTG) sprovedena je korišćenjem instrumenta SDT Q600 (TA Instruments, SAD). Analize su izvršene u struji azota, pri protoku gasa od $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, brzinom zagrevanja od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, u temperaturnom opsegu od 25 do $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Masa zelenih i sinterovanih uzoraka iznosila je približno 5 mg.

2.4.8. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Za karakterizaciju uzoraka pre i nakon sinterovanja primenjena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR). Spektri su snimljeni korišćenjem FTIR spektrometra Nicolet™ iS™ 10 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, SAD), opremljenog Smart iTR™ dodatkom za oslabljenu totalnu refleksiju (ATR). Merenja su izvršena u talasnom opsegu $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, pri spektralnoj rezoluciji od 4 cm^{-1} .

2.4.9. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Za analizu skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) korišćeni su elektronski mikroskopi TESCAN MIRA 3 XMU (Češka Republika) i JEOL JSM 7001F (Japan) opremljen energetsko-disperzionim spektrometrom (EDS), koji je korišćen za određivanje elementarnog sastava porozne keramike. Pre analize uzorci su sušeni 4 h na $105 \text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega je na površini uzorka uparen tanak sloj zlata.

2.4.10. UV-Vis spektrofotometrija

Efikasnost uklanjanja amonijum (NH_4^+) jona adsorpcijom praćena je promenom koncentracije pomoću UV-Vis, LLG-uniSPEC 2 (Buch&Holm) spektrofotometra (Nemačka). Određivanje koncentracije amonijum jona vršeno je pomoću kalibracione prave dobijene određivanjem linearne zavisnosti vrednosti apsorbance od početne koncentracije NH_4^+ jona, na apsorpcionom maksimumu od 425 nm talasne dužine.

2.4.11. Atomska adsorpciona spektroskopija (AAS)

Za određivanje sadržaja Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona u vodenim rastvririma u procesu adsorpcije korišćen je uređaj AAS Varian Spectra AA 55B (SAD) sa primenom plamene tehnike uz vazduh-acetilen smešu gasova.

2.4.12. Induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS)

Koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona u vodenim rastvorima tokom eksperimenata adsorpcije i desorpcije određivane su metodom induktivno spregnute plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS, iCAP Q, Thermo Scientific Inc., Waltham, MA, SAD).

2.4.13. Rendgenska fluorescentna (XRF) spektroskopija

Elementni sastav uzoraka određen je rendgenskom fluorescentnom spektroskopijom (XRF) korišćenjem prenosivog analizatora Vanta Max (Evident, Japan), opremljenog silicijum-drift detektorom (SDD). Merenja su sprovedena pri naponu od 40 kV i struji od 1 mA, u trajanju od 30 s. Prirodni zeolit, kaolin, bentonit i sinterovani uzorci analizirani su bez prethodne pripreme, dok su uzorci nakon adsorpcije teških metala isprani destilovanom vodom i sušeni 48 h na sobnoj temperaturi pre analize. Analiza je korišćena za određivanje elementnog sastava i potvrdu prisustva određenih elemenata nakon adsorpcije.

2.5. Primenjeni matematički modeli

2.5.1. Modeli adsorpcionih izoterma

Adsorpcione izoterme predstavljaju jedan od osnovnih jednačina za ispitivanje ravnoteže procesa adsorpcije i procenu afiniteta adsorbenta prema određenim jonima u vodenom rastvoru. One opisuju zavisnost količine adsorbata po jedinici mase adsorbenta od ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru pri konstantnoj temperaturi.

Rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja početne koncentracije jona: NH_4^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} i Cs^+ korišćeni su za analizu adsorpcionog procesa. Naime, da bi se procenilo koji model adsorpcionih izoterma najbolje opisuje adsorpcioni proces korišćeni su nelinearni oblici sledećih adsorpcionih izoterma: Langmirove, Frojndlihove, Temkinove. Koeficijent determinacije, R^2 , je korišćen kao parametar za procenu slaganja i odabir modela adsorpcionih izoterma koji najbolje opisuje dobijene eksperimentalne rezultate. Sve informacije koje se dobijaju iz ovih ispitivanja omogućavaju slaganje matematičkih modela za opisivanje interakcija na površini adsorbenta-adsorbata, što je od velike važnosti tokom razvoju novih adsorbenata. Parametri modela određeni su metodom nelinearne regresije korišćenjem programskog paketa OriginPro 8.5 (OriginLab Corporation, SAD).

2.5.2. Kinetički modeli

Kako bi se pronašao kinetički model koji najbolje opisuje adsorpciju ispitivanih jona na adsorbentima, dobijeni eksperimentalni podaci su analizirani korišćenjem modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog izotermnog modela. Parametri modela određeni su metodom nelinearne regresije korišćenjem programskog paketa OriginPro 8.5 (OriginLab Corporation, SAD).

2.5.2.1. Model pseudo-prvog reda

Ovaj model opisuje kinetiku adsorpcije kao reverzibilan proces koji se zasniva na kapacitetu adsorpcije i izražava se sledećom jednačinom:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (18)$$

gde je: q_e – kapacitet adsorpcije u stanju ravnoteže (mg g^{-1}); q_t – kapacitet adsorpcije nakon vremena t (mg g^{-1}); k_1 – konstanta brzine adsorpcije (min^{-1}).

2.5.2.2. Model pseudo-drugog reda

Model pseudo-drugog reda zasniva se na pretpostavci da se na površini adsorbenta odigravaju adsorpcija i jonska izmena, a da je ograničavajući faktor brzine adsorpcije hemijsko vezivanje za aktivna mesta adsorbenta. Izražava se sledećom jednačinom:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (19)$$

gde je: k_2 – konstanta brzine adsorpcije ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); q_e – količine adsorbovanih jona u stanju ravnoteže (mg g^{-1}); q_t – količine adsorbovanih jona u vremenu t (mg g^{-1}).

2.5.2.3. Elovichev kinetički model

Elovichev je postavio kinetički model koji je u početku korišćen za modelovanje hemisorpcije gasova na čvrstim adsorbentima. Kasnije je ovaj model uspešno primenjen i na adsorpciju iz rastvora na čvrstom adsorbentu. Elovichev model se izražava sledećom jednačinom:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (20)$$

gde je: q_t (mg g^{-1}) – kapacitet adsorpcije u trenutku t ; α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) – početna brzina adsorpcije i β (g mg^{-1}) – konstanta desorpcije, koja izražava opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije.

2.5.2.4. Langmuirov adsorpcioni model

Langmuirova adsorpciona izoterma se zasniva na pretpostavkama da sva aktivna mesta imaju isti afinitet prema adsorbatu. Adsorpcija je ograničena na formiranje samo jednog sloja adsorbata i adsorbovani joni ne reaguju međusobno. Langmuirova adsorpciona izoterma izražava se sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (21)$$

gde je: q_e – ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}); q_m – maksimum adsorbovanog adsorbata po jedinici mase adsorbenta pri potpunom formiranju monosloja (mg g^{-1}); k_L – parametar afiniteta, vezan za entalpiju vezivanja adsorbata (mg^{-1}); i C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg dm^{-3}).

2.5.2.5. Frojndliхова adsorpciona izoterma

Frojndliхова adsorpciona izoterma je empirijski model koji opisuje višeslojnu adsorpciju na heterogenoj površini i izražava se sledećom jednačinom:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (22)$$

gde je: q_e – ravnotežna količina adsorbovanog adsorbata (mg g^{-1}); k_F – parametar koji se odnosi na kapacitet vezivanja adsorbata; C_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg dm^{-3}); i n – konstanta koja ukazuje na afinitet adsorbenta prema adsorbatu.

2.5.2.6. Temkinova adsorpciona izoterma

Temkinova izoterma predstavlja model u kome se predpostavlja da površina adsorbenta sadrži mesta sa različitim afinitetom prema adsorbatu pri čemu za svako mesto važe pravila Langmuirovog modela sa različitim vrednostima energije adsorpcije. Temkinova izoterma izražava se sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T C_e \quad (23)$$

gde je: k_T (A) – ravnotežna konstanta ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$), b – Temkinova konstanta toplote adsorpcije (J mol^{-1}), R – univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); i T – temperatura (K).

2.5.3. Termodinamika adsorpcije

2.5.3.1. Van't Hofova jednačina i Gibsova energija

Za određivanje spontanosti nekog procesa, prirode reakcije i tip adsorpcije moraju se poznavati osnovne termodinamičke veličine, a to su: promena Gibsove energije ($\Delta G^\ominus$), promena entalpije ($\Delta H^\ominus$) i promena entropije ($\Delta S^\ominus$). Promena Gibsove energije ($\Delta G^\ominus$) je indikator spontanosti hemijske reakcije, pri čemu veća negativna vrednost pokazuje da je adsorpcija povoljnija i može se izraziti Van't Hofovom jednačinom:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln k_c \quad (24)$$

gde je: $\Delta G^\ominus$ – promena Gibsove energije (J mol^{-1}); R – univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); k_c – ravnotežna konstanta i izračunava se iz Langmirove adsorpcione izoterme na različitim temperaturama.

Konstanta ravnoteže (k_c) može se izraziti sledećom jednačinom:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT} \quad (25)$$

Promene entalpije ($\Delta H^\ominus$) i entropije ($\Delta S^\ominus$) nekog procesa se takođe mogu odrediti primenom Van't Hofove jednačine:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (26)$$

gde je: $\Delta H^\ominus$ – promena entalpije (J mol^{-1}) i $\Delta S^\ominus$ – promena entropije ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Vrednosti $\Delta H^\ominus$ i $\Delta S^\ominus$ za proces adsorpcije određuju se iz nagiba i odsečka sa grafika zavisnosti $\ln K$ od $1/T$. Za obradu podataka korišćen je program OriginPro 8.5 (OriginLab Corporation, SAD).

3. Rezultati i diskusija

U okviru ove doktorske disertacije, sintetisana je porozna keramika na bazi zeolita i gline, sa ciljem optimizacije procesa sinteze i adsorpcionih svojstava za efikasno uklanjanje zagađivača iz vode.

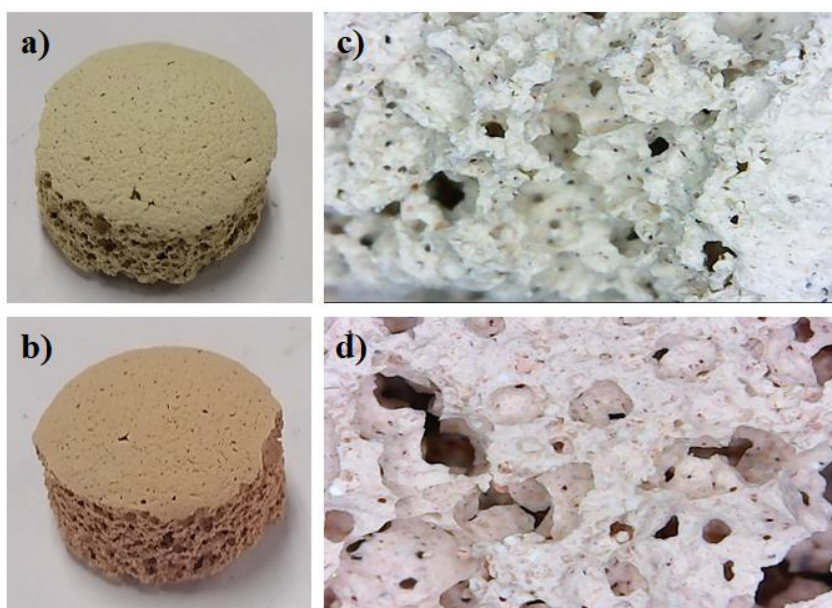
Dobijena porozna keramika najpre je detaljno karakterisana odgovarajućim metodama, nakon čega su ispitana njena adsorpciona svojstva u šaržnim sistemima. Na osnovu rezultata karakterizacije i adsorpcionih ispitivanja razmatran je uticaj sastava i mikrostrukture keramike na proces adsorpcije, kao i njena stabilnost i otpornost u uslovima koji odgovaraju potencijalnoj primeni u tretmanu voda.

3.1. Karakterizacija porozne keramike

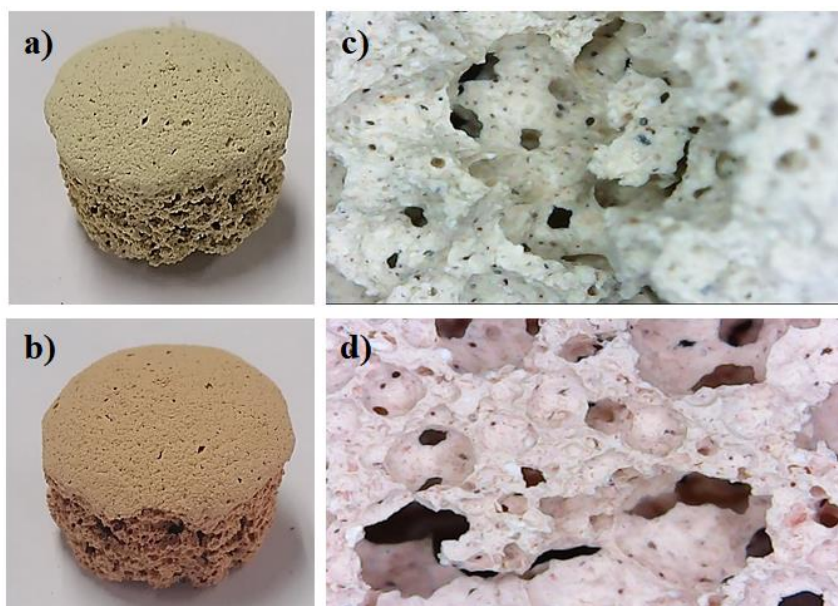
3.1.1. Makroskopski izgled i morfologija porozne keramike

Makroskopski izgled i makroporozna struktura zelenih i sinterovanih uzoraka porozne keramike prikazani su na slikama 3.1 do 3.3.

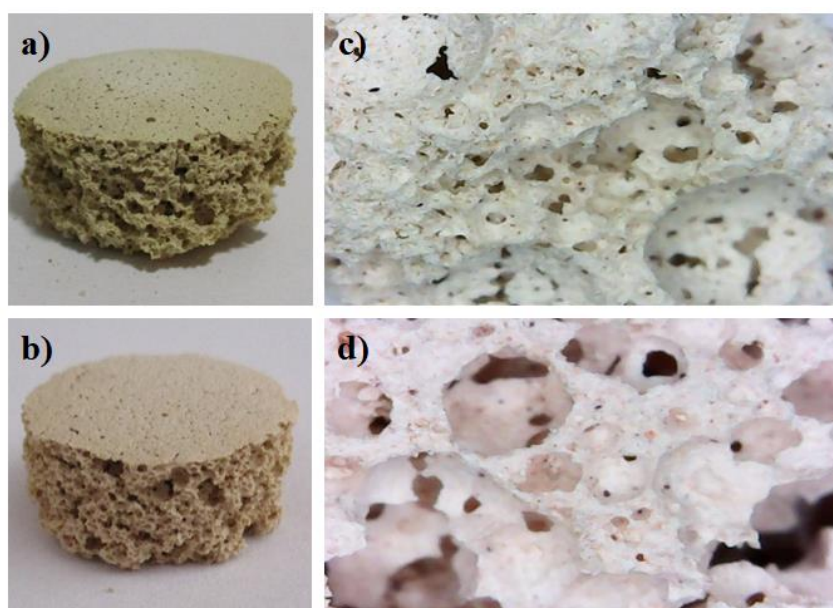
Kod svih uzoraka uočava se promena boje nakon procesa sinterovanja. Boja sinterovanih keramičkih materijala u velikoj meri zavisi od prisustva oksida gvožđa, pri čemu sadržaj Fe_2O_3 utiče na intenzitet crvenkastih nijansi [75]. Pema dostupnoj literaturi [81], montmorilonit, primarna kristalna faza bentonita, je podložan promeni boje nakon sinterovanja, te se ova karakteristika može pripisati uzorcima PZB-S-1 i PZB-S-2. Ovo ukazuje da proces sinterovanja ne utiče samo na mehanička svojstva keramike, već i na njihov vizuelni izgled.



Slika 3.1. Makroskopski prikaz uzoraka porozne keramike: a) zeleni uzorak PZB-Z-1 i b) sinterovani uzorak PZB-S-1; mikroskopska struktura porozne keramike: c) zeleni uzorak PZB-Z-1 i d) sinterovani uzorak PZB-S-1.



Slika 3.2. Makroskopski prikaz uzoraka porozne keramike: a) zeleni uzorak PZB-Z-2 i b) sinterovani uzorak PZB-S-2; mikroskopska struktura porozne keramike: c) zeleni uzorak PZB-Z-2 i d) sinterovani uzorak PZB-S-2.



Slika 3.3. Makroskopski prikaz uzoraka porozne keramike: a) zeleni uzorak PZK-Z-3 i b) sinterovani uzorak PZK-S-3; mikroskopska struktura porozne keramike: c) zeleni uzorak PZK-Z-3 i d) sinterovani uzorak PZK-S-3.

Fotografije dobijene optičkom mikroskopijom jasno pokazuju da je kod svih uzoraka došlo do formiranja pora različitih veličina i oblika. Nastanak porozne strukture posledica je razgradnje vodonik-peroksida (H_2O_2), pri čemu dolazi do oslobađanja gasovitog kiseonika prema sledećoj hemijskoj reakciji:



Kod svih sinterovanih uzoraka prisutne su pukotine različitih dimenzija, pri čemu su najizraženije kod uzorka PZK-S-3. Njihovo formiranje može se pripisati termo-mehaničkim naprezanjima koja nastaju tokom procesa sinterovanja i naknadnog hlađenja. Oblik, raspodela i

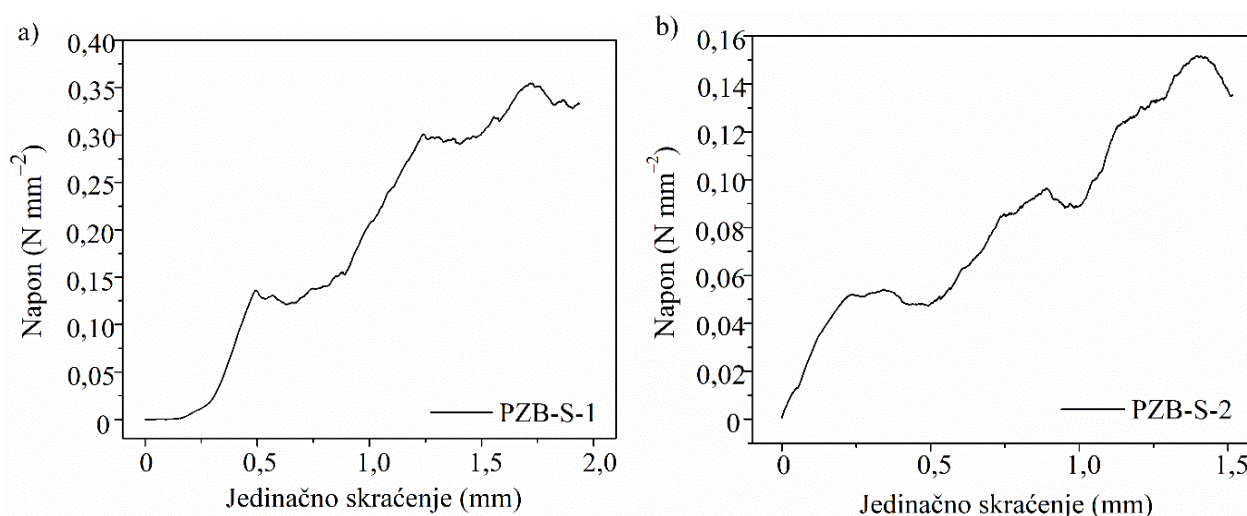
dimenzije pukotina imaju značajan uticaj na mehaničku stabilnost keramičkih adsorbenata. Iako pukotine mogu povećati propustljivost materijala i olakšati transport fluida kroz poroznu strukturu, istovremeno predstavljaju mesta koncentracije naprezanja, što može dovesti do smanjenja čvrstoće i otpornosti materijala na mehanička opterećenja.

Srednje vrednosti poroznosti izmerene za uzorke PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3 nalaze se u opsegu vrednosti zabeleženih za poroznu keramiku dobijene primenom sličnih sirovina i postupaka sinteze [172].

3.1.2. Mehanička svojstva porozne keramike

Mehanička čvrstoća predstavlja jedno od ključnih svojstava poroznih keramičkih materijala namenjenih primeni u procesima prečišćavanja vode, jer određuje njihovu stabilnost i trajnost tokom eksploatacije. U cilju određivanja mehaničkih svojstava, sinterovani uzorci PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3 pripremljeni su prema postupku opisanom u eksperimentalnom delu rada, nakon čega su podvrgnuti ispitivanju pritiskne čvrstoće.

Dijagrami zavisnosti napona od deformacije za uzorke PZB-S-1 i PZB-S-2 prikazani su na slici 3.4, dok su karakteristični parametri pritiskne čvrstoće dati u tabeli 3.1. Kod uzorka PZK-S-3 određivanje pritiskne čvrstoće nije bilo moguće zbog nedovoljne mehaničke stabilnosti uzorka, te rezultati nisu prikazani.



Slika 3.4. Dijagram pritiskne čvrstoće sinterovanih uzoraka: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Dijagrami zavisnosti napona od deformacije za uzorke PZB-S-1 i PZB-S-2 prikazani su na slici 3.4, dok su karakteristični parametri pritiskne čvrstoće dati u tabeli 3.1. Kod uzorka PZK-S-3 određivanje pritiskne čvrstoće nije bilo moguće zbog nedovoljne mehaničke stabilnosti uzorka, te rezultati nisu prikazani.

Tabela 3.1. Mehanička svojstva sinterovanih uzoraka PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3.

Uzorak	PZB-S-1	PZB-S-2	PZK-S-3
Poroznost (%)	63,11± 1,37	74,73± 2,48	79,49±2,79
Relativna gustina (g cm^{-3})	0,449±0,039	0,345±0,031	0,297±0,026
Pritisna čvrstoća (MPa)	0,292±0,067	0,094±0,023	/
Linearno skupljanje duž prečnika (%)	1,77	2,03	2,34
Linearno skupljanje duž visine (%)	3,76	5,68	5,92
Adsorpcija vode (%)	129,06	201,79	248,91

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 3.1, kod uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 uočava se da povećanje poroznosti prati smanjenje gustine i mehaničke čvrstoće. Ovakva zavisnost ukazuje na izražen uticaj poroznosti i razvijenosti porozne strukture na mehanička svojstva porozne keramike. Sličan trend opisan je i za druge porozne keramičke materijale dobijene primenom različitih sirovina i postupaka sinteze [25,114].

Ispitivani uzorci porozne keramike PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3 pokazali su izraženu sposobnost apsorpcije vode, sa vrednostima od 129,06%, 201,79% i 248,91%, respektivno. Uočeno je da se sa povećanjem poroznosti povećava i količina vode koju materijal može da apsorbuje, što ukazuje na značajan uticaj porozne strukture na apsorpciona svojstva keramike. Dobijene vrednosti su u skladu sa rezultatima ranijih istraživanja porozne mulitne keramike, za koju su pri poroznosti od 73,13% do 91,48% zabeležene vrednosti apsorpcije vode u rasponu od 101,75% do 374,98% [173].

Radi poređenja mehaničkih svojstava ispitivanih materijala analizirani su i odgovarajući literaturni podaci, koji su prikazani u tabeli 3.2. Poređenjem eksperimentalnih rezultata sa literaturnim podacima uočava se da uzorci PZB-S-1 i PZB-S-2 pokazuju niže vrednosti pritisne čvrstoće u odnosu na većinu poroznih keramičkih materijala opisanih u literaturi. Ovakve razlike mogu se pripisati razlikama u sastavu polaznih sirovina, temperaturi i režimu sinterovanja, uslovima sušenja, kao i vrsti i sadržaju dodatih aditiva, koji značajno utiču na razvoj mikrostrukture i konačna mehanička svojstva materijala.

Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da materijali sa manjom poroznošću uglavnom pokazuju veću pritisnu čvrstoću od materijala sa izraženijom poroznošću. Smanjenje poroznosti doprinosi boljem povezivanju čestica i formiranju kompaktnije mikrostrukture, čime se smanjuje broj mesta pogodnih za iniciranje loma i povećava otpornost materijala na mehanička opterećenja. Sa druge strane, povećanje poroznosti, iako doprinosi poboljšanju transportnih i adsorpcionih svojstava, najčešće dovodi do smanjenja mehaničke čvrstoće. Zbog toga je pri projektovanju poroznih keramičkih adsorbenata neophodno postići optimalan odnos između poroznosti, adsorpcionih karakteristika i mehaničke stabilnosti, u zavisnosti od njihove predviđene primene [174].

Uočeni trend povećanja poroznosti, uz istovremeno smanjenje gustine i pritisne čvrstoće, u skladu je sa literaturnim podacima za porozne keramičke materijale sintetisane sličnim postupcima [45,55,175].

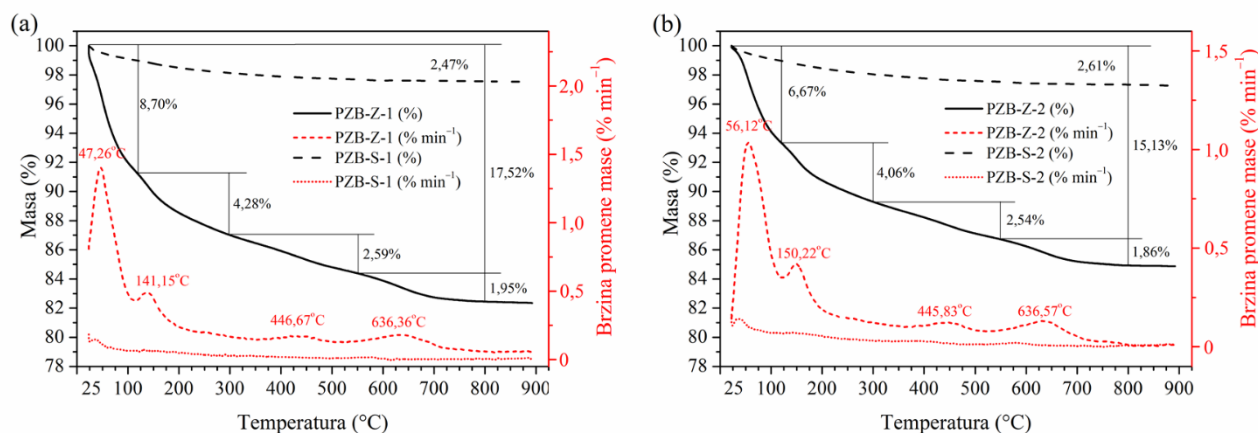
Radi poređenja sa literaturnim podacima, u tabeli 3.2 prikazani su mehaničke karakteristike porozne keramike prethodnih studija.

Tabela 3.2. Mehaničke karakteristike porozne keramike prethodnih studija.

Prekursori	Porogeni	Temperatura sinterovanje (°C)	Brzina grejanja (°C min ⁻¹)	Vreme zadržavanja (min)	Poroznost (%)	Gustina (g cm ⁻³)	Pritisna čvrstoća (MPa)	Lit.
Glina sa malim sadržajem zeolita	piljevina	850, 900, 950	10	10	62,2–74	0,3–0,7	0,3–4,5	[114]
Glina sa malim sadržajem zeolita	ljuska jajeta	800	10	60	62,2–71,9	0,54– 1,07	1,01–6,7	[115]
Zeolit A, bentonit	PEG, H ₂ O	750	10	/	/	/	0,044–0,977	[116]
SiC	poliuretan	1250–1500	/	/	21–38	1,8–3,6	0,49–0,9	[176]
Kalcinisan kaolin i vodeno staklo	orgaski aditivi	950	2	30	37–47	0,4–0,11	0,51–6,34	[177]
Pepeo od uglja	MgO	1180, 1200, 1220	5	60	0,58–6,8	0,15– 0,99	0,3–5,25	[178]
Peščani mulj	čađ	825, 850, 875	/	60	/	0,174– 0,39	0,29–3,46	[179]
Otpadno staklo	ljuska jajeta	800	10	60	87	0,32– 1,32	0,04–0,81	[180]
PZB-S-1	SDS, H ₂ O ₂	800	10	30	63,11	0,449	0,292	ova studija
PZB-S-2	SDS, H ₂ O ₂	800	10	30	74,73	0,345	0,094	
PZK-S-3	PEG, SDS, H ₂ O ₂	800	10	30	79,49	0,297	/	

3.1.3. Termogravimetrijska analiza

Rezultati TGA/DTG analize zelenih i sinterovanih uzoraka PZB-Z-1, PZB-S-1, PZB-Z-2 i PZB-S-2 prikazani su na slikama 3.5 i 3.6.



Slika 3.5. TGA/DTG krive: a) PZB-Z-1 i PZB-S-1; b) PZB-Z-2 i PZB-S-2.

Na TGA krivama zelenih uzoraka PZB-Z-1 i PZB-Z-2 mogu se razlikovati četiri karakteristične faze gubitka mase. U prvoj fazi, u temperaturnom opsegu od 25 do 125 °C, zabeležen je najveći gubitak mase, koji iznosi 8,70 mas.% za PZB-Z-1 i 6,67 mas.% za PZB-Z-2. Na DTG krivama u ovoj oblasti registrovani su maksimumi pri 47,26 °C i 56,12 °C, redom. Ovaj gubitak mase pripisuje se uklanjanju fizički adsorbovane i međuslojne vode.

U drugoj fazi, između 125 i 300 °C, DTG maksimumi pri 141,15 °C i 150,22 °C praćeni su dodatnim gubitkom mase od 4,28 mas.% i 4,06 mas.% za uzorke PZB-Z-1 i PZB-Z-2, redom. Ovaj proces može se povezati sa gubitkom međuslojne vode iz strukture montmorilonita i dehidracijom prirodnog zeolita [181,182].

U prve dve faze uzorak PZB-Z-1 pokazuje veći ukupni gubitak mase u odnosu na PZB-Z-2, što ukazuje na veći sadržaj adsorbovane vode u njegovoj strukturi. Ovakvo odstupanje može se objasniti razlikama u razvijenosti porozne strukture uzoraka.

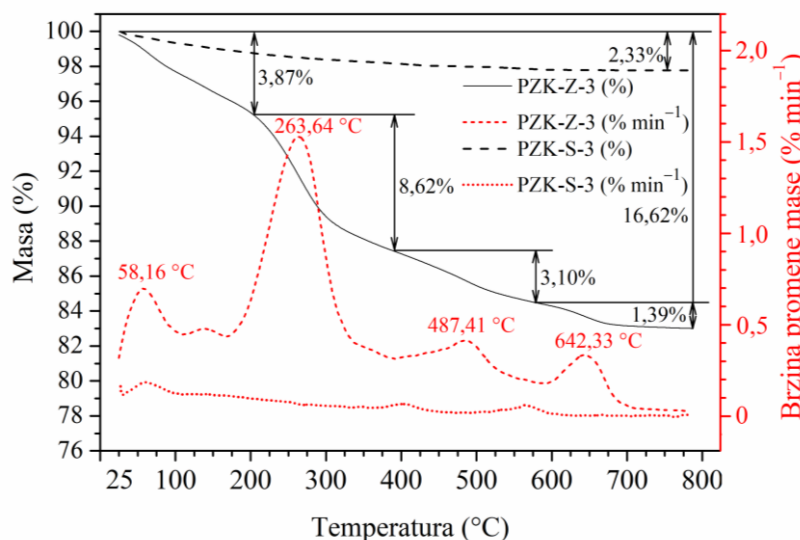
Treća faza, u temperaturnom opsegu od 300 do 550 °C, karakteriše se postepenim gubitkom mase od približno 2,59 mas.% i 2,54 mas.% za PZB-Z-1 i PZB-Z-2, redom. Ovaj gubitak pripisuje se dehidroksilaciji bentonita i uklanjanju strukturno vezane vode iz prirodnog zeolita [97,181]. Istovremeno, DTG maksimumi u ovom temperaturnom opsegu ukazuju na termičku razgradnju natrijum dodekan-1-il sulfata (SDS) [183].

Poslednja faza javlja se između 550 i 800 °C, pri čemu gubitak mase iznosi 1,95 mas.% za PZB-Z-1 i 1,86 mas.% za PZB-Z-2. Ovaj proces povezan je sa nastavkom dehidroksilacije i oslobađanjem strukturnih hidroksilnih grupa iz bentonita i prirodnog zeolita [97,181,184]. Pri temperaturama iznad 800 °C dolazi do veoma malog dodatnog gubitka mase, pri čemu započinje rekristalizacija prirodnog zeolita i formiranje novih kristalnih faza. Takođe, na ovoj temperaturi dolazi do degradacije strukture bentonita i formiranja nove faze [80], što je potvrđeno rezultatima FTIR i XRD analiza.

Sinterovani uzorci PZB-S-1 i PZB-S-2 pokazuju znatno manji gubitak mase, od 2,47 mas.% i 2,61 mas.%, redom. Ovakvo ponašanje može se pripisati prisustvu adsorbovane vlage nastale tokom

izlaganja uzoraka atmosferskim uslovima nakon sinterovanja. Prema literaturnim navodima [185], termički tretiran klinoptililit imao je slično ponašanje.

Rezultati TGA/DTG analize zelenog PZK-Z-3 i sinterovanog PZK-S-3 uzorka prikazani su na slici 3.6. Kao i kod uzoraka PZB-Z-1 i PZB-Z-2, na TGA krivi uzorka PZK-Z-3 mogu se uočiti četiri karakteristične faze gubitka mase tokom termičke obrade.



Slika 3.6. TGA/DTG krive uzoraka PZK-Z-3 i PZK-S-3.

U prvoj fazi, u temperaturnom opsegu od 50 do 200 °C, zabeležen je gubitak mase od približno 3,87 mas.%, koji se pripisuje uklanjanju i fizički adsorbovane vode iz zelenog uzorka. Tokom druge faze, u temperaturnom opsegu od 200 do 400 °C, registrovan je najveći gubitak mase (8,62 mas.%). Ova promena povezana je sa dehidracijom prirodnog zeolita i kaolina, odnosno uklanjanjem adsorbovane vode, kao i termičkom razgradnjom organskih komponenti (PVA i SDS) korišćenih tokom pripreme uzoraka [186,187].

Treća faza, u temperaturnom opsegu od 400 do 600 °C, karakteriše se gubitkom mase od približno 3,10 mas.% i odgovara procesu dehidroksilacije prirodnog zeolita i kaolina, odnosno uklanjanju strukturno vezanih hidroksilnih grupa [97,188]. U poslednjoj fazi, između 600 i 800 °C, uočen je dodatni gubitak mase od 1,39 mas.%, koji se takođe može pripisati nastavku procesa dehidroksilacije. Poznato je da prirodni zeolit zadržava stabilnost do približno 800 °C, nakon čega dolazi do promena kristalne strukture i formiranja novih faza [97]. Istovremeno, kaolinit se pri visokim temperaturama transformiše u metakaolinit [76].

Takođe, TGA/DTG analiza sinterovanog uzorka PZK-S-3 izvršena je radi provere potpunog uklanjanja organskih komponenti korišćenih tokom sinteze. Na TGA krivi uočava se samo blag gubitak mase od 2,33 mas.%, koji se može pripisati uklanjanju adsorbovane vlage iz uzorka kao i u slučaju PZB-S-1 i PZB-S-2.

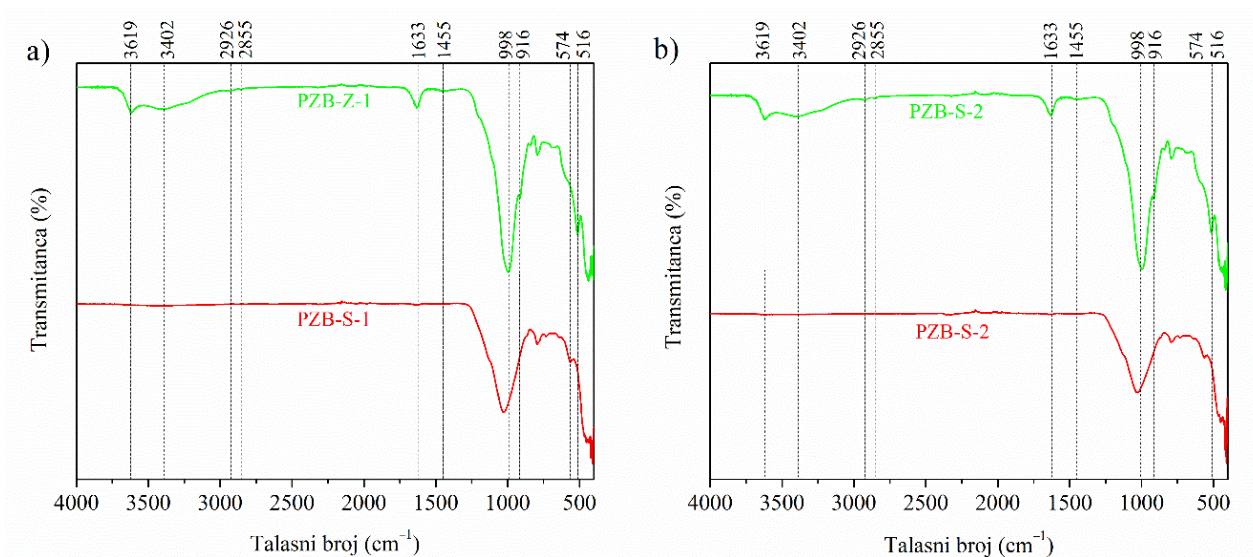
3.1.4. FTIR analiza zelenih i sinterovanih uzoraka porozne keramike

Hemijski sastav i funkcionalne grupe prisutne u zelenim i sinterovanim uzorcima porozne keramike ispitani su metodom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR).

Dobijeni FTIR spektri uzoraka PZB-S-1, PZB-Z-1, PZB-S-2, PZB-Z-2, PZK-S-3 i PZK-Z-3 prikazani su na slikama 3.7 i 3.8.

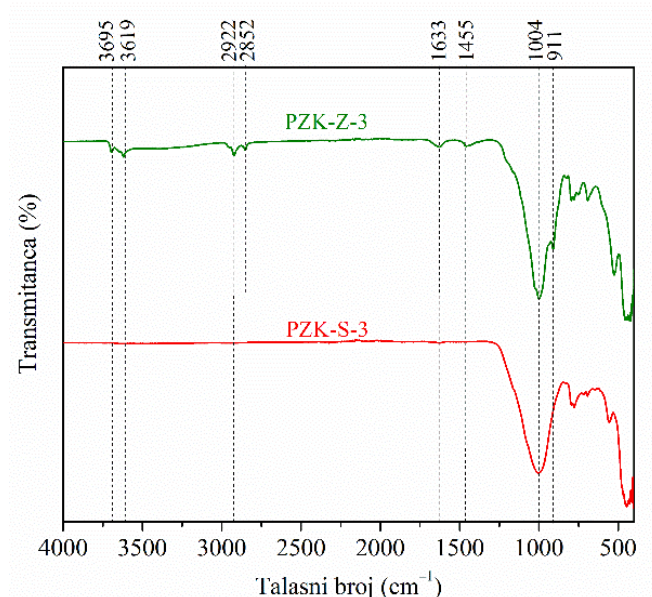
Radi lakše interpretacije, FTIR spektri zelenih i sinterovanih uzoraka podeljeni su u dve karakteristične oblasti. Prvu oblast čini opseg talasnih brojeva od 4000 do 1250 cm^{-1} , u kojem se uočavaju apsorpcione trake karakteristične isključivo za zelene uzorke. Ove trake potiču od vibracija molekula vode i organskih komponenti prisutnih u zelenim uzorcima porozne keramike.

Drugu oblast čini opseg od 1250 do 450 cm^{-1} , u kojem su prisutne apsorpcione trake karakteristične i za zelene i za sinterovane uzorke. Ovaj deo spektra odgovara vibracijama alumosilikatne mreže i omogućava identifikaciju osnovnih strukturnih jedinica porozne keramike.



Slika 3.7. FTIR spektari uzoraka: a) PZB-Z-1 i PZB-S-1; b) PZB-Z-2 i PZB-S-2.

Na FTIR spektrima zelenih uzoraka PZB-Z-1 i PZB-Z-2 (slike 3.7) uočavaju se apsorpcione trake na 3619 i 3402 cm^{-1} , koje se pripisuju vibracijama istezanja O–H grupa molekula vode i Al–OH grupa, redom. Trake na 2926 i 2855 cm^{-1} karakteristične su za prisustvo natrijum dodekan-1-il sulfata (SDS) i odgovaraju simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja CH_2 grupa. Pored toga, apsorpciona traka pri 1633 cm^{-1} pripisuje se deformacionim vibracijama O–H veze adsorbovane vode, dok traka na 1455 cm^{-1} odgovara vibracijama savijanja CH_2 grupa. Apsorpcione trake uzoraka (PZB-S-1, PZB-Z-1, PZB-S-2 i PZB-Z-2) u području od 1250 do 450 cm^{-1} karakteristične su za alumosilikatnu strukturu prirodnog zeolita i bentonita. Trake na 998 i 516 cm^{-1} pripisuju se vibracijama istezanja Si–O–Si i Al–O–Si veza u tetraedarskoj mreži alumosilikata, redom [184,189]. Nakon sinterovanja uočava se smanjenje intenziteta apsorpcionih traka u području od 1250 do 450 cm^{-1} , što ukazuje na promene u strukturi alumosilikatne mreže usled sinterovanja. Traka na 916 cm^{-1} nestaje nakon sinterovanja, što ukazuje na dehidroksilaciju materijala, odnosno prekid Al–OH veza i formiranje novih strukturnih veza. Takođe, vibraciona traka na 574 cm^{-1} , prisutna kod zelenih uzoraka PZB-Z-1 i PZB-Z-2, nestaje nakon sinterovanja. Kod uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 pojavljuje se nova traka na 574 cm^{-1} , koja se pripisuje vibracijama savijanja O–Si–O veza [190].



Slika 3.8. FTIR spektari uzoraka PZK-Z-3 i PZK-S-3.

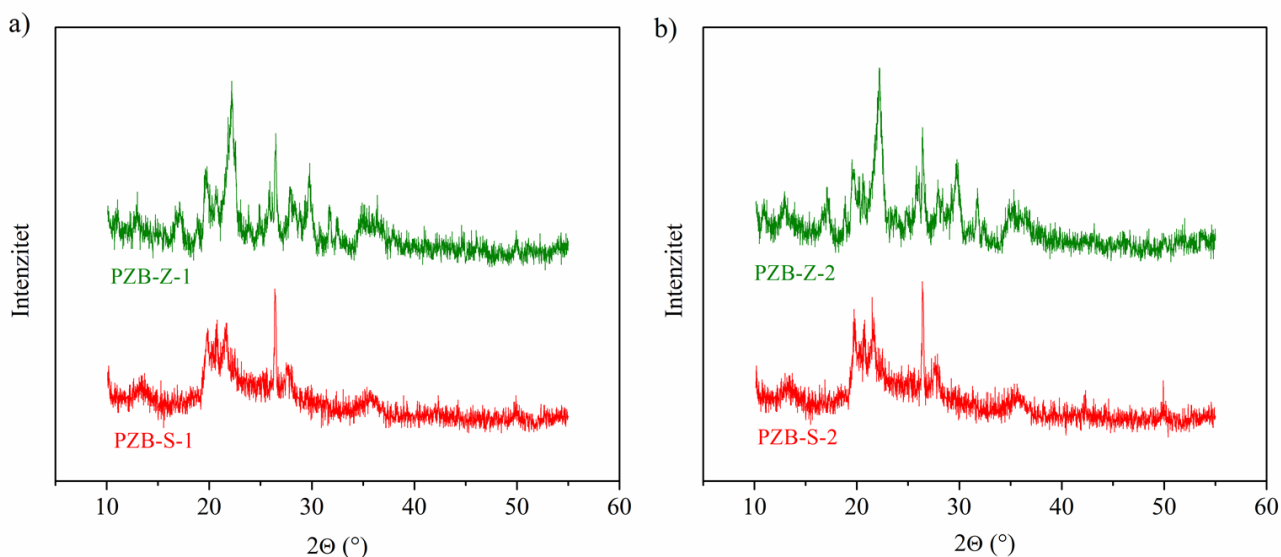
Na FTIR spektru zelenog uzorka PZK-Z-3 (slika 3.8) uočavaju se apsorpcione trake u opsegu od 3695 do 3619 cm^{-1} , koje se pripisuju vibracijama istezanja O–H grupa molekula vode. Trake pri 2922 i 2852 cm^{-1} karakteristične su za simetrične i asimetrične vibracije istezanja CH_2 grupe, redom. Vibraciona traka na 1633 cm^{-1} odgovara deformacionim vibracijama O–H veze adsorbovane vode, dok se traka na 1455 cm^{-1} pripisuje vibracijama savijanja CH_2 grupe. Trake u području od 1250 do 450 cm^{-1} karakteristične su za alumosilikatnu strukturu prirodnog zeolita i kaolina [189,191]. Nakon sinterovanja uočava se smanjenje intenziteta ovih traka (slika 3.8), što ukazuje na promene u kristalnoj strukturi usled sinterovanja. Karakteristična traka na 1004 cm^{-1} koja se pripisuje vibracijama istezanja Si–O i Al–O veza, nakon sinterovanja postaje šira i manjeg intenziteta, što ukazuje na promene u alumosilikatnoj mreži. Takođe, vibraciona traka na 911 cm^{-1} , karakteristična za vibracije savijanja Al–OH veza, potpuno nestaje nakon termičke obrade. Ova promena ukazuje na dehidroksilaciju materijala, odnosno prekid Al–OH veza i formiranje novih strukturnih veza tokom sinterovanja.

3.1.5. XRD analiza

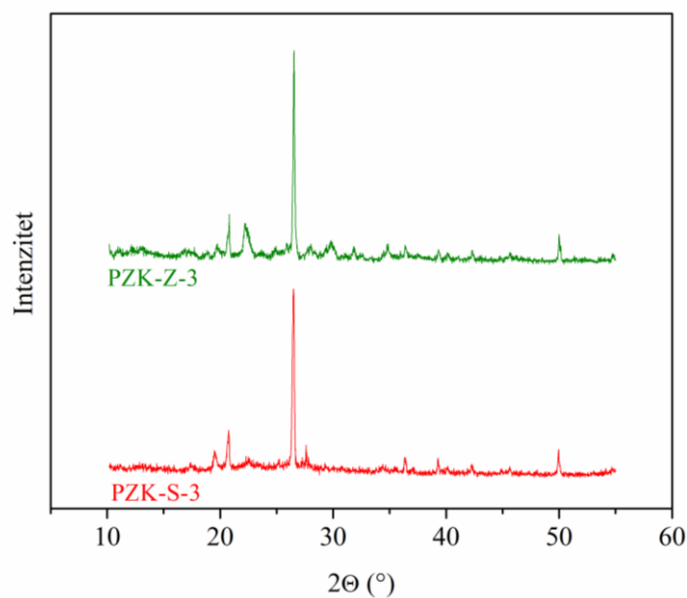
Difraktogrami sinterovanih uzoraka dobijeni metodom rendgenske difrakcije praha prikazani su na slikama 3.9 i 3.10.

Na difraktogramima sinterovanih uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 (slika 3.9) identifikovane su karakteristične refleksije klinoptilolita 2θ , °: 11,06; 12,94; 17,03; 18,86; 22,21; 24,91; 25,92; 29,77; 31,76 i 32,47, i montmorilonita 2θ , °: 19,74; 20,72; 35,20 i 36,31 [192–194]. Pored navedenih mineralnih faza, uočeni su i karakteristični pikovi kvarca, feldspata i kalcita pri vrednostima 2θ , °: 26,42; 27,90 i 30,73, redom [193,195].

Kod sinterovanih uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 (slika 3.9) uočava se smanjenje intenziteta karakterističnih pikova klinoptilolita i montmorilonita u odnosu na zelene uzorke. Ova promena ukazuje na smanjenje stepena kristalčnosti polaznih mineralnih sirovina usled termičke obrade, kao i na njihovu delimičnu transformaciju u nove faze, što je i očekivano.



Slika 3.9. Difraktogrami: a) zelenog PZB-Z-1 i sinterovanog uzorka PZB-S-1; b) zelenog PZB-Z-2 i sinterovanog uzorka PZB-S-2.



Slika 3.10. Difraktogrami zelenog PZK-Z-3 i sinterovanog uzorka PZK-S-3.

Na difraktogramu zelenog uzorka PZK-Z-3 (3.10) identifikovane su karakteristične refleksije 2θ , °: 12,96; 18,85; 22,21; 24,98; 25,86; 29,77 i 31,80), kaolinit (2θ , °: 12,24; 24,96; 34,84) i kvarc (2θ , °: 26,49) [192,193,196]. Pored toga, prisutan je i karakterističan pik feldspata pri 2θ , °: 27,96 [195].

Nakon sinterovanja uzorka PZK-S-3 dolazi do smanjenja intenziteta karakterističnih pikova klinoptilolita i kaolinita. Ove promene ukazuju na smanjenje kristalčnosti klinoptilolita usled narušavanja njegove kristalne rešetke [185], kao i na termičku transformaciju kaolinita u metakaolinit [197].

3.1.6. BET analiza porozne keramike

Na proces adsorpcije bitno utiče specifična površina, veličina i zapremina pora u adsorbentu. Specifična površina, zapremina pora i prosečan prečnik pora uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 određeni su BET metodom, a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Teksturalna svojstva PZB-S-1 i PZB-S-2.

Uzorak	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mezo} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_{sr} (nm)
PZB-S-1	5,657	0,028	0,026	29,646
PZB-S-2	13,477	0,031	0,029	32,646

Specifična površina uzorka PZB-S-1 iznosila je $5,657 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, dok je kod uzorka PZB-S-2 utvrđena znatno veća vrednost od $13,477 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Veća vrednost površine uzorka PZB-S-2 sugeriše da je veći sadržaj H_2O_2 doprineo povećanju specifične površine. Praktično, ovaj podatak govori da će uzorak PZB-S-2 pokazati bolja adsorpciona svojstva u vodenim sistemima. Raspodela veličine pora značajno utiče na ponašanje porozne keramike, pri čemu manje pore pogoduju zadržavanju molekula manjih dimenzija, dok veće pore omogućavaju lakši i brži protok tečnosti. Ova svojstva imaju značajnu ulogu u prilagođavanju porozne strukture zahtevima potencijalnih industrijskih primena.

3.1.7. Rezultati određivanja kapaciteta katjonske izmene

Jedan od mogućih mehanizama uklanjanja NH_4^+ jona i jona metala iz vodenih rastvora jeste proces jonske izmene. Zbog toga su, radi procene sposobnosti adsorbenata za jonsku izmenu, određeni kapacitet katjonske izmene (KKI), kao i vrsta i sadržaj izmenljivih katjona u poroznoj keramici i njenim prekursorima. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Sadržaj izmenljivih katjona i kapacitet katjonske izmene (KKI) ispitivanih uzoraka.

Uzorak	Vrste izmenljivih katjona				KKI
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
	mmol M ⁺ /100 g				
Kaolin	13,81	0,99	4,34	67,08	86,22
Bentonit	9,81	2,19	9,09	64,28	85,36
Prirodni zeolit	4,24	11,41	38,07	103,35	157,06
PZK-S-3	10,60	6,97	3,65	31,33	52,55
PZB-S-1	1,02	2,33	4,30	20,18	27,83
PZB-S-2	4,00	2,46	4,59	25,60	36,64

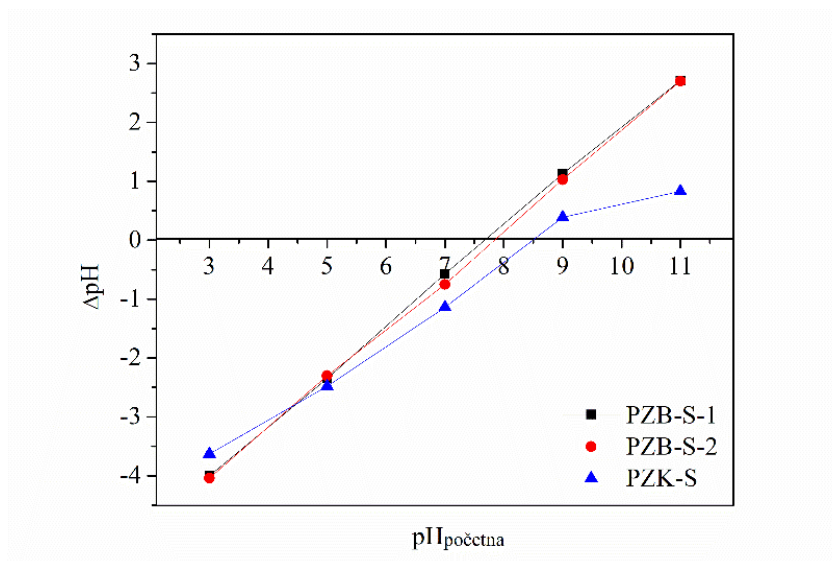
Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da porozna keramika ima niže vrednosti kapaciteta katjonske izmene u poređenju sa odgovarajućim prekursorima, glinom i zeolitom. Smanjenje vrednosti KKI nakon termičke obrade može se pripisati promenama u mikrostrukturi i delimičnom smanjenju dostupnosti izmenljivih katjona usled procesa sinterovanja. Prisustvo

izmenljivih Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} jona u PZB-S-1, PZB-S-2 i PZB-S-3 ukazuje na mogućnost jonske izmene kao jednog od mehanizama adsorpcije katjona.

3.1.8. Određivanje tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC})

Određivanje predstavlja jedan od ključnih parametara za razumevanje površinskih svojstava adsorbenata i predviđanje mehanizma adsorpcije jona. Vrednost pH_{PZC} određuje pH pri kojem je ukupno naelektrisanje površine adsorbenta jednako nuli i u velikoj meri zavisi od jonizacije površinskih funkcionalnih grupa pH vrednosti tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}).

Vrednost pH_{PZC} uzoraka porozne keramike određena je grafičkom metodom, kao tačka preseka krive ΔpH ($\text{pH}_{\text{početna}} - \text{pH}_{\text{krajnja}}$) sa x-osom na dijagramu zavisnosti ΔpH od početne pH vrednosti rastvora (slika 3.11).



Slika 3.11. Zavisnost ΔpH od početne pH vrednosti rastvora za PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3.

Vrednosti pH_{PZC} uzoraka PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3 iznose 7,6, 7,9 i 8,5, redom. Dobijene vrednosti ukazuju da adsorbenati dobijaju negativno površinsko naelektrisanje pri pH vrednostima rastvora većim od pH_{PZC} . Ovakvo ponašanje posledica je deprotonacije funkcionalnih grupa, usled čega dolazi do formiranja negativno naelektrisanih aktivnih mesta. Zbog toga adsorbenti pri pH vrednostima iznad pH_{PZC} pokazuju veći afinitet prema adsorpciji katjona, što ih čini pogodnim za uklanjanje amonijum jona i jona metala iz vodenih rastvora.

Nasuprot tome, pri pH vrednostima nižim od pH_{PZC} površina adsorbenata PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3 postaje pozitivno naelektrisana usled protonacije funkcionalnih grupa. Kao posledica toga, povećava se afinitet adsorbenata prema anjonima, dok je adsorpcija katjona otežana zbog elektrostatičkog odbijanja i kompeticije sa H^+ jonima za dostupna aktivna mesta.

Poznavanje vrednosti pH_{PZC} od posebnog je značaja za razumevanje mehanizma adsorpcije i definisanje optimalnih uslova primene adsorbenata. Podešavanjem pH vrednosti rastvora moguće je kontrolisati površinsko naelektrisanje adsorbenta i na taj način povećati efikasnost uklanjanja odgovarajućih zagađujućih materija iz vodenih rastvora, što je od naročitog značaja u procesima prečišćavanja otpadnih voda.

3.1.9. Rendgenska fluorescentna spektrometrija (XRF)

Sveobuhvatna analiza hemijskog sastava predstavlja važan korak u razumevanju svojstava porozne keramike i proceni njenog potencijala za različite primene. Elementni sastav sirovina i sintetisane porozne keramike određen je rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom (XRF), a rezultati analize prikazani su u tabeli 3.5.

Rezultati XRF analize pokazuju da u prirodnom zeolitu, kaolinu i bentonitu dominiraju laki elementi, poput silicijum (Si), aluminijum (Al) i kalcijum (Ca), koji predstavljaju osnovne gradivne komponente ovih alumosilikatnih materijala. Pored njih, u značajnijim količinama prisutni su i kalijum (K), gvožđe (Fe) i magnezijum (Mg). Kalijum predstavlja jedan od izmenljivih katjona i ima važnu ulogu u procesima jonske izmene, dok gvožđe može uticati na boju i oksido-redukcijske osobine materijala. Magnezijum doprinosi stabilnosti kristalne strukture i može uticati na fizičko-hemijska svojstva ispitivanih materijala.

XRF analizom utvrđen je sadržaj gvožđa od 1,29%, 1,89% i 1,93% u uzorcima PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3, respektivno. Prisustvo gvožđa u navedenim koncentracijama može se povezati sa pojavom blago crvenkaste boje uzoraka nakon sinterovanja, čime se dodatno potvrđuje uticaj sastava sirovina na njihovu boju nakon termičke obrade (slike 3.1–3.3).

Tabela 3.5. Elementni sastav sirovina i porozne keramike određen XRF analizom.

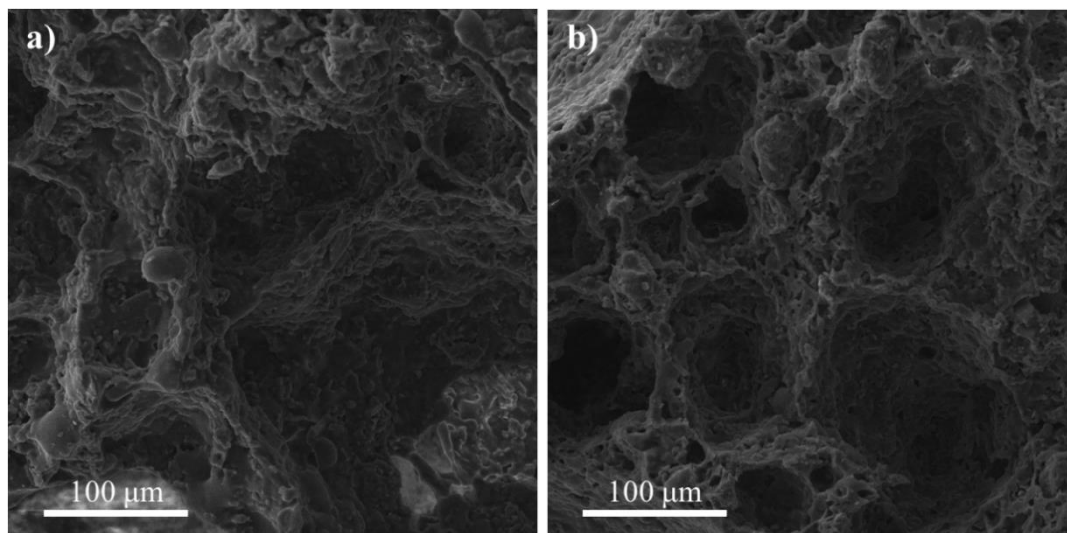
Uzorak	Elementni sastav (%)						
	Si	Al	Ca	K	Fe	Mg	LE
Prirodni zeolit	14,01	2,53	6,47	0,41	0,83	2,16	73,11
Kaolin	22,65	8,41	2,63	2,44	1,11	1,22	62,20
Bentonit	20,89	6,12	3,04	0,30	2,61	1,05	66,58
PZK-S-3	28,18	7,92	3,62	1,84	1,29	0,90	56,14
PZB-S-1	30,44	7,00	3,64	0,61	1,89	1,31	57,20
PZB-S-2	28,86	6,42	3,66	0,59	1,93	1,45	56,27
LE – laki elementi							

Pored navedenih elemenata, u svim uzorcima detektovane su i manje količine sumpora (S), titanijuma (Ti), barijuma (Ba), stroncijuma (Sr), kobalta (Co), nikla (Ni), cinka (Zn) i olova (Pb), pri čemu je njihov sadržaj bio manji od 1%. Iako su prisutni u tragovima, ovi elementi mogu uticati na pojedina fizičko-hemijska svojstva materijala, kao i na njihovo ponašanje u specifičnim primenama.

3.1.10. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Mikrostrukturna analiza uzoraka porozne keramike izvršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), a dobijeni rezultati prikazani su na slikama 3.12 i 3.13.

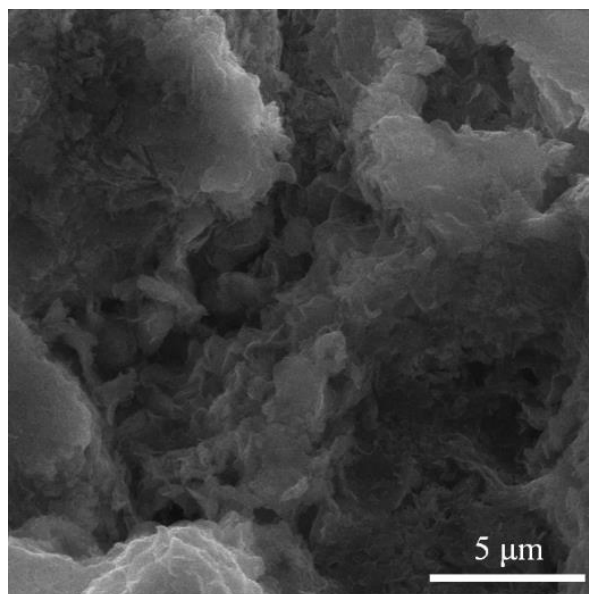
Mikrostrukturu uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 (slika 3.12) karakteriše prisustvo pora različite veličine i oblika. Mikrostrukturna analiza ukazuje da je porozna struktura oba uzorka pretežno formirana od makropora, uz prisustvo manjih pora koje doprinose povećanju specifične površine i broja dostupnih aktivnih mesta za adsorpciju. Uočeni su i sistemi međusobno povezanih pora, koji formiraju kontinualnu mrežu kroz materijal, kao i izolovane pore koje ne učestvuju direktno u formiranju protočnih kanala.



Slika 3.12. SEM fotografija uzoraka: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Razvijena i međusobno povezana porozna struktura može doprineti poboljšanju adsorpcijskih svojstava materijala, jer omogućava bolju dostupnost aktivnih mesta i efikasniji transport adsorbata kroz unutrašnjost adsorbenta. Uzorak PZB-S-2 odlikuje se razvijenijom poroznom strukturom i većim udelom pora u odnosu na PZB-S-1, što se može povezati sa većim sadržajem H_2O_2 primenjenim tokom sinteze. Istovremeno, povećanje ukupne poroznosti može uticati na smanjenje mehaničke čvrstoće, što je potvrđeno rezultatima ispitivanja mehaničkih svojstava (tabela 3.1).

Na osnovu toga može se zaključiti da mikrostruktura predstavlja jedan od ključnih faktora koji određuje funkcionalna svojstva porozne keramike. U tom pogledu, uzorak PZB-S-2 pokazuje veći potencijal za primenu u procesima adsorpcije i filtracije, dok uzorak PZB-S-1, zbog manje poroznosti, može imati povoljnija mehanička svojstva.



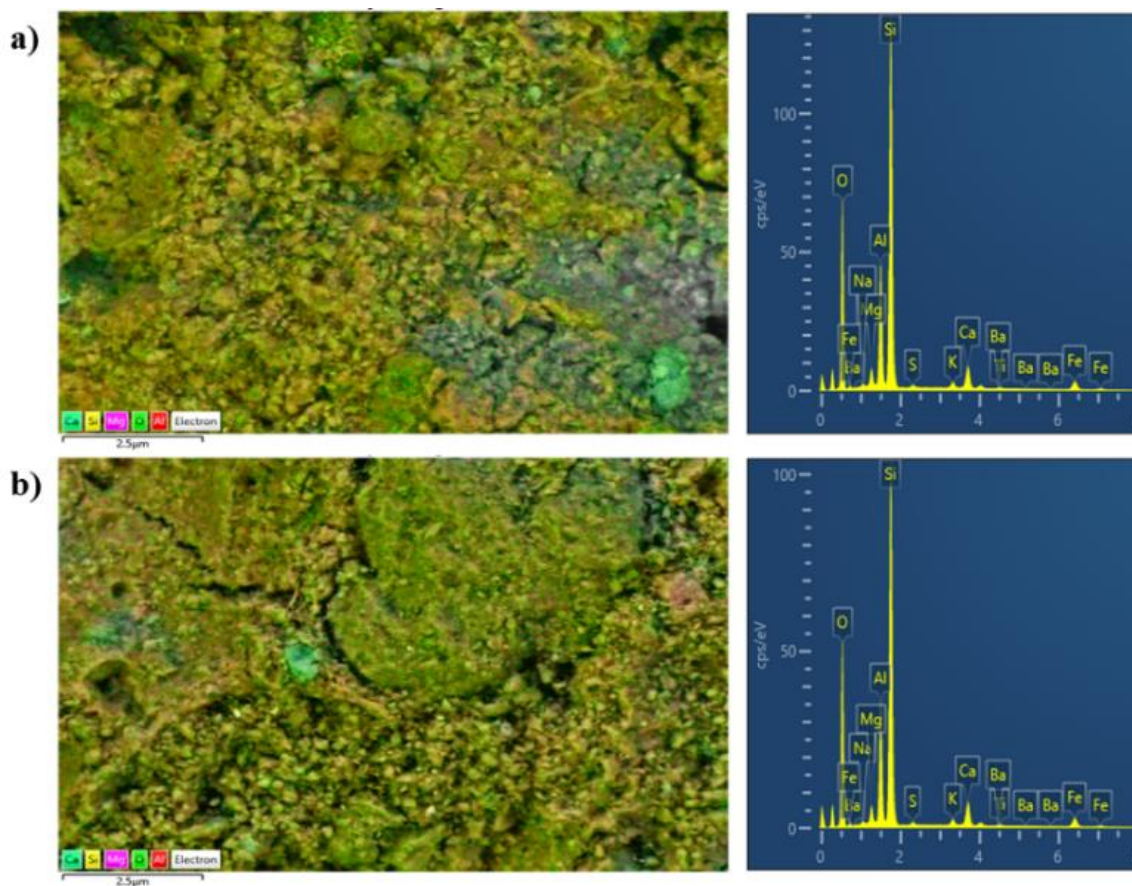
Slika 3.13. SEM fotografija uzorka PZK-S-3.

Na SEM fotografiji uzorka PZK-S-3 (slika 3.13) uočavaju se aglomerati čestica prirodnog zeolita različitih veličina i oblika. Mikrostrukturu karakteriše prisustvo nepravilno raspoređenih mikropora veličine približno od 0,5 do 1 µm, kao i lokalno formiranih mreža međusobno povezanih

pora. Mikrostruktura uzorka PZK-S-3 odlikuje se neujednačenom raspodelom pora, pri čemu se uočavaju oblasti sa izraženijim poroznim regionima, kao i gušće sinterovane zone. Ovakva heterogenost može biti posledica različitog stepena povezivanja čestica prirodnog zeolita i kaolina tokom sinterovanja. Iako međusobno povezane pore mogu olakšati prolaz fluida kroz materijal, neujednačena struktura može oslabiti njegovu mehaničku stabilnost. Ovakvo tumačenje je u skladu sa rezultatima mehaničkih ispitivanja, prema kojima uzorak PZK-S-3 nije pokazao zadovoljavajuću mehaničku čvrstoću.

3.1.11. Energetska disperzivna rendgenska (EDS) spektroskopija

Rezultati EDS analize uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2, prikazani su na slici 3.14 i table 3.6.



Slika 3.14. EDS mapiranje i snimak: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Mapiranjem uzoraka porozne keramike (PZB-S-1 i PZB-S-2) primećeno je da raspodela čestica nije u potpunosti homogena na matriksu. EDS mape oba uzorka ukazuju na prisustvo aglomerata. Elementni sastav površine je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRF analizom. Potvrđeno je prisustvo Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , FeO i MgO kod oba uzorka.

Tabela 3.6. Sadržaj elemenata i oksida u PZB-S-1 i PZB-S-2.

Element	PZB-S-1 (%)	PZB-S-2 (%)	Oksid	PZB-S-1 (%)	PZB-S-2 (%)
O	63,68	63,61	/	/	/
Na	0,32	0,35	Na ₂ O	0,47	0,53
Mg	1,37	1,46	MgO	2,64	2,83
Al	7,58	7,64	Al ₂ O ₃	18,52	18,69
Si	23,47	23,31	SiO ₂	67,6	67,16
S	0,18	0,18	SO ₃	0,68	0,69
K	0,39	0,42	K ₂ O	0,89	0,95
Ca	1,71	1,83	CaO	4,59	4,91
Ti	0,1	0,11	TiO ₂	0,39	0,41
Fe	1,19	1,08	FeO	4,08	3,72
Ba	0,02	0,02	BaO	0,14	0,11
Σ	100	100	Σ	100	100

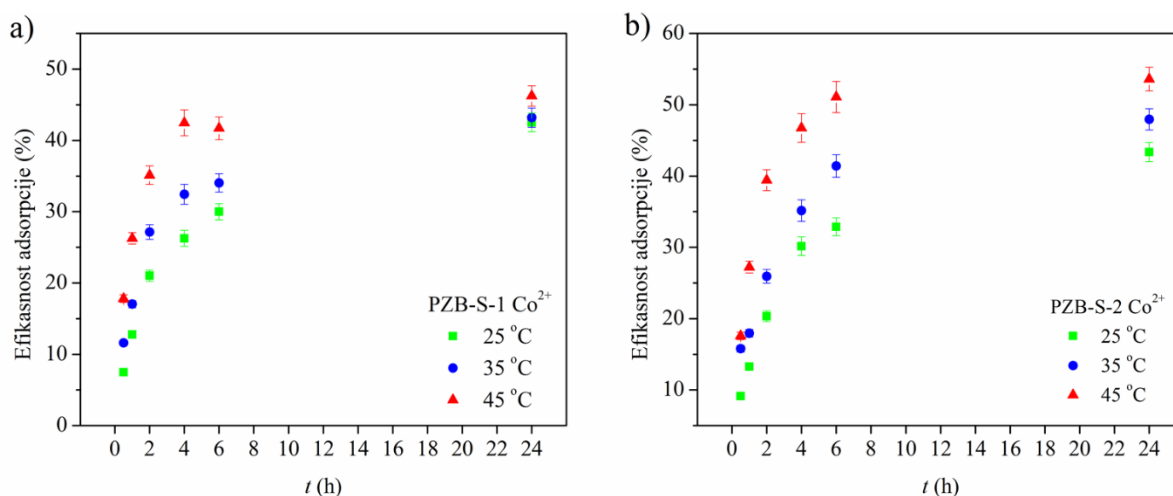
3.2. Adsorpcioni eksperimenti

Za potrebe ispitivanja mogućnosti primene porozne keramike na bazi zeolita i gline za uklanjanje jona iz vodenih rastvora procesom adsorpcije izvedene su tri serije adsorpcionih eksperimenta u šaržnom sistemu. Ispitana je adsorpcija Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ i Zn²⁺ na PZB-S-1 i PZB-S-2, adsorpcija Cs⁺ i Sr²⁺ na PZB-S-1 i adsorpcija NH₄⁺ jona na PZK-S-3.

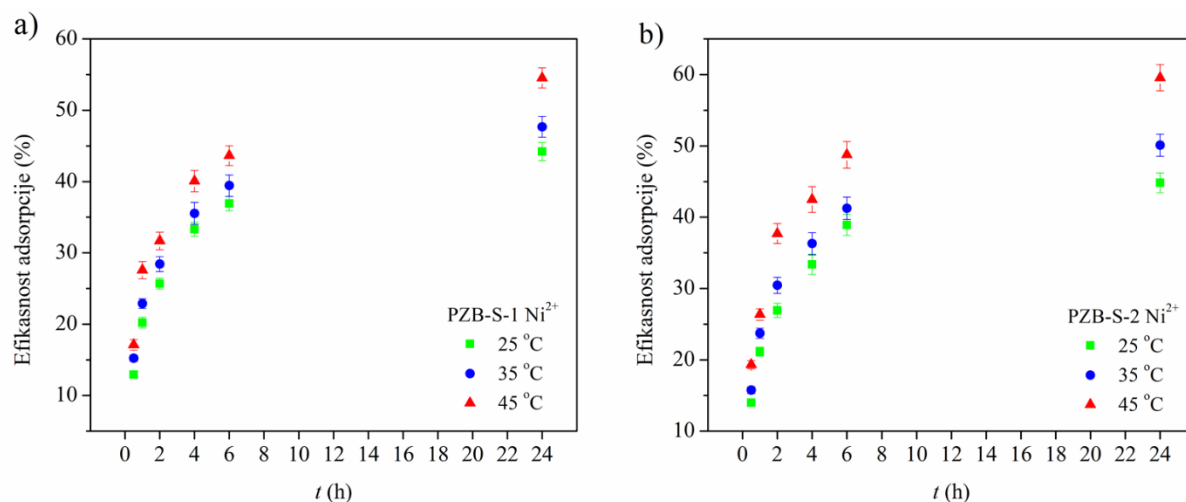
3.2.1. Adsorpcija Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ i Pb²⁺ jona na PZB-S-1 i PZB-S-2

3.2.1.1. Kinetika adsorpcije Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ i Pb²⁺ jona na različitim temperaturama

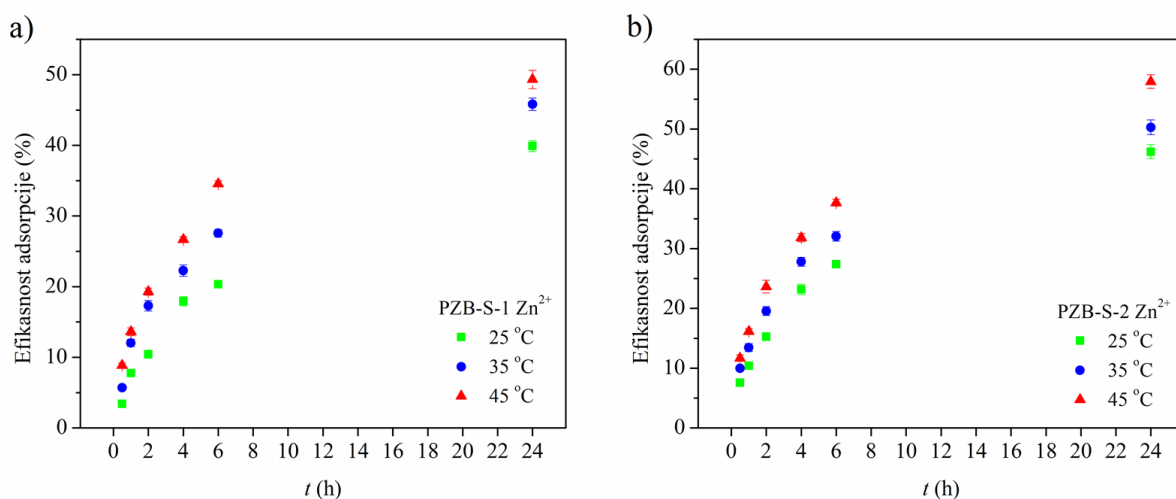
Kinetika adsorpcije Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ i Pb²⁺ jona iz vodenih rastvora ispitana je pri konstantnoj početnoj koncentraciji rastvora koja je iznosila 100 mg dm⁻³ i na temperaturama od 25, 35 i 45 °C. Zaostala koncentracija Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ i Pb²⁺ jona merena je u unapred definisanim vremenskim intervalima (30 min, 1, 2, 4, 6 i 24 h). Rezultati postignute efikasnosti adsorpcije prikazani su na slikama od 3.15 do 3.18.



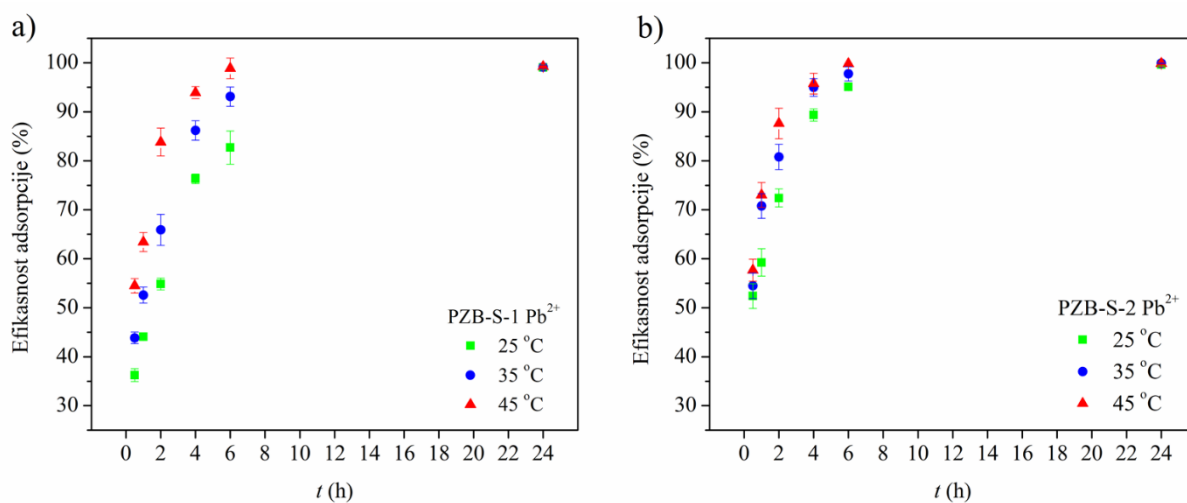
Slika 3.15. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Co²⁺ jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.



Slika 3.16. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Ni^{2+} jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.



Slika 3.17. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Zn^{2+} jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.



Slika 3.18. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Pb^{2+} jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Na osnovu dijagrama zavisnosti efikasnosti adsorpcije od vremena kontakta (slika 3.15, 3.16, i 3.18) može se uočiti da se adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} i Pb^{2+} jona odvija u dve karakteristične faze. U prvoj fazi adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} i Pb^{2+} jona odvija se znatno brže, što se može pripisati velikom broju raspoloživih aktivnih mesta na površini adsorbenata PZB-S-1 i PZB-S-2, kao i velikoj pokretačkoj sili procesa adsorpcije usled visoke koncentracione razlike između rastvora i površine adsorbenata PZB-S-1 i PZB-S-2. U početnoj fazi adsorpcije vezivanje jona teških metala dominantno se odvija na spoljašnjoj površini adsorbenata.

Sa protokom vremena broj slobodnih aktivnih mesta se smanjuje, koncentracioni gradijent opada, a proces adsorpcije postaje sporiji. Brzina adsorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora ne zavisi samo od broja dostupnih aktivnih mesta na površini adsorbenata, već i od afiniteta pojedinačnih jona teških metala prema tim mestima. Pored toga, akumulacija velike količine katjona na površini adsorbenta dovodi do povećanja elektrostatičkog odbijanja između adsorbovanih i slobodnih katjona u rastvoru, što dodatno usporava proces adsorpcije u drugoj fazi [198]. Zbog svega navedenog, druga faza adsorpcije odvija se znatno sporije i karakteriše se postepenim dostizanjem adsorpcione ravnoteže.

Nasuprot tome, kod adsorpcije Zn^{2+} jona (slika 3.17) ove faze nisu jasno izražene, već se uočava postepen i gotovo kontinuiran porast efikasnosti adsorpcije do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže.

U poređenju sa Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jonima, Pb^{2+} joni pokazali su znatno bržu adsorpciju. Efikasnost adsorpcije Pb^{2+} jona bila je preko je 80% već nakon 4 h, a nakon 24 h iznosila je više od 99% na oba adsorbenta. Visok afinitet PZB-S-1 i PZB-S-2 prema Pb^{2+} jonima povezan je sa njihovim povoljnim hidratacionim karakteristikama i manjim hidratacionim jonskim radijusom, što omogućava efikasnije vezivanje Pb^{2+} jona na aktivnim mestima adsorbenta.

Rezultati drugih istraživanja adsorpcije Pb^{2+} jona na sinterovanim adsorbentima takođe pokazuju da se adsorpcija odvija veoma brzo u početnoj fazi procesa, nakon čega dolazi do njenog postepenog usporavanja [199].

Nakon uspostavljanja adsorpcione ravnoteže, promene efikasnosti adsorpcije bile su zanemarljive. Na osnovu dobijenih rezultata, vreme kontakta od 24 h određeno je kao optimalno za postizanje maksimalnog uklanjanja Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora.

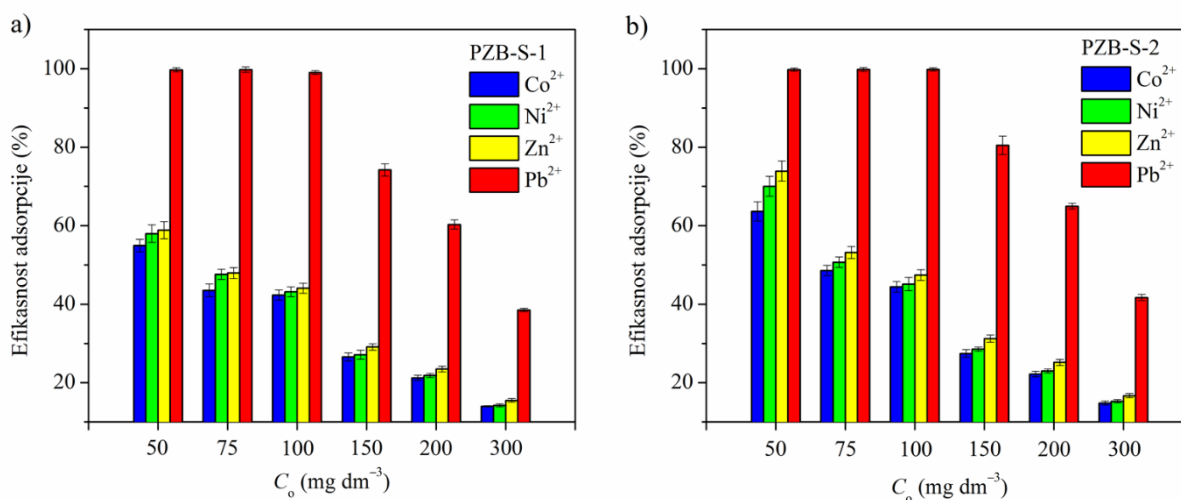
Povećanjem temperature sa 25 °C na 45 °C uočen je porast brzine adsorpcije jona teških metala za oba adsorbenta, dok je njen uticaj na krajnju efikasnost adsorpcije bio znatno manje izražen. Za adsorbent PZB-S-1, povećanjem temperature sa 25 °C na 45 °C efikasnost adsorpcije povećana je za 3,71%, 10,34%, 9,43% i 0,16% za Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jone, redom. Kod adsorbenta PZB-S-2 povećanje efikasnosti adsorpcije iznosilo je 10,23%, 14,75%, 11,74% i 0,23%, za Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jone, redom.

Na osnovu navedenih rezultata može se zaključiti da povećanje temperature u ispitivanom opsegu nema značajan uticaj na povećanje adsorpcionog kapaciteta PZB-S-1 i PZB-S-2, ali je doprinelo povećanju brzine adsorpcije i bržem uspostavljanju adsorpcione ravnoteže.

Dobijeni rezultati ukazuju da PZB-S-2 omogućava efikasnije i brže uklanjanje Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona u poređenju sa PZB-S-1. Ovakvo ponašanje potvrđuje da povećana poroznost pozitivno utiče na adsorpciona svojstva materijala. Veći broj i bolja povezanost pora obezbeđuju lakši transport rastvora teških metala kroz strukturu PZB-S-2, povećavaju dostupnost aktivnih mesta i omogućavaju efikasniji kontakt između adsorbenta i adsorbata.

3.2.1.2. Zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona.

Na slici 3.19 prikazani su eksperimentalni rezultati uticaja početne koncentracije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na adsorpciona svojstva PZB-S-1 i PZB-S-2.



Slika 3.19. Efikasnost adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona pri različitim početnim koncentracijama ispitivanih jona: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 3.19 može se uočiti da povećanje početne koncentracije jona teških metala, u opsegu od 50 do 300 mg dm⁻³, dovodi do smanjenja efikasnosti adsorpcije kod oba adsorbenta. Efikasnost adsorpcije prati isti redosled za oba adsorbenta: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Veća efikasnost adsorpcije ostvarena na adsorbentu PZB-S-2 može se pripisati njegovoj razvijenijoj poroznoj strukturi i većem broju dostupnih aktivnih mesta, kao i većom vrednošću KKI u poređenju sa adsorbentom PZB-S-1.

Najveća efikasnost adsorpcije ostvarena je pri uklanjanju Pb^{2+} jona. Međutim, sa povećanjem početne koncentracije rastvora dolazilo je do smanjenja efikasnosti adsorpcije. Za Pb^{2+} jone efikasnost adsorpcije opala je sa 99,70% na 38,53% na adsorbentu PZB-S-1, odnosno sa 99,75% na 41,67% na adsorbentu PZB-S-2. Ovi rezultati u skladu su sa podacima iz literature za adsorpciju Pb^{2+} jona na prirodnim zeolitima [200].

Sličan trend zabeležen je i za Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jone. Efikasnost adsorpcije Co^{2+} jona smanjena je sa 54,93% na 13,99% za PZB-S-1, odnosno sa 63,64% na 14,82% za PZB-S-2. Za Ni^{2+} jone odgovarajuće vrednosti iznosile su 59,31% i 14,20% za PZB-S-1, odnosno 70,05% i 15,26% za PZB-S-2, dok je kod Zn^{2+} jona efikasnost adsorpcije opala sa 58,86% na 15,49% za PZB-S-1 i sa 73,92% na 16,69% za PZB-S-2.

U tabeli 3.7 prikazane su prosečne vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta (q_e) za adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na adsorbentima PZB-S-1 i PZB-S-2.

Prema eksperimentalnim rezultatima prikazanim u tabeli 3.7, ravnotežni adsorpcioni kapacitet dostigao je maksimalnu vrednost za oba ispitivana adsorbenta pri početnoj koncentraciji od 100 mg dm⁻³ za Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jone, odnosno pri početnoj koncentraciji od 150 mg dm⁻³ za Pb^{2+} jone. Za oba sinterovana uzorka utvrđen je sledeći afinitet adsorpcije datih jona: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Izražen afinitet adsorbenata PZB-S-1 i PZB-S-2 prema Pb^{2+} jonima može se objasniti fizičko-hemijskim svojstvima ispitivanih jona. Visok afinitet prema Pb^{2+} jonima povezuje se sa njihovom

najmanjom energijom hidratacije ($-1481 \text{ kJ mol}^{-1}$) i najvećim jonskim radijusom (0,121 nm), što olakšava dehidrataciju i interakciju sa aktivnim mestima adsorbenta. Hidratacioni radijus Pb^{2+} jona iznosi 0,401 nm i manji je u poređenju sa hidratacionim radijusima Co^{2+} (0,423 nm), Ni^{2+} (0,425 nm) i Zn^{2+} (0,430 nm) [201,202]. Manji hidratizirani radijus omogućava lakšu difuziju jona kroz pore adsorbenta i olakšava vezivanje za aktivna mesta.

Pored toga, pK_H vrednost (negativni logaritam konstante hidrolize) za Pb^{2+} jone iznosi 7,71, što je niže u odnosu na Zn^{2+} (9,00), Co^{2+} (9,65) i Ni^{2+} jone (9,86) [203,204]. Istovremeno, elektronegativnost Pb^{2+} iznosi 2,33 i veća je od elektronegativnosti Zn (1,65), Co (1,88) i Ni (1,91) [204–206]. Prema podacima iz literature, veća elektronegativnost pogoduje formiranju hidrolizovanih vrsta u vodenom rastvoru, koje pokazuju veći afinitet prema adsorbentu i samim tim veću efikasnost adsorpcije [205,207,208].

Dobijeni trend u skladu je sa rezultatima objavljenim za adsorpciju datih jona teških metala na ferihidritu ($\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$) [209]. Nasuprot tome, za bentonit i sintetski zeolit Na-Y zabeležen je obrnuti redosled afiniteta prema ispitivanim jonima, pri čemu je adsorpcioni redosled $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ [210,211]. Adsorpcioni redosled dobijen u ovom radu razlikuje se od literaturnih podataka za prirodni klinoptilolit, gde je zabeležen sled $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [212].

Eksperimentalno određene vrednosti q_e za Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jone nalaze se u rasponu vrednosti prijavljenih za geopolimerne adsorbente [175,213,214]. U poređenju sa pojedinim poroznim keramičkim adsorbentima iz literature, dobijene vrednosti q_e su nešto niže [123,199,215]. Ipak, rezultati ukazuju da porozna keramika na bazi prirodnog zeolita i bentonita poseduje zadovoljavajući adsorpcioni kapacitet i potencijal za primenu u uklanjanju ispitivanih jona iz vodenih rastvora.

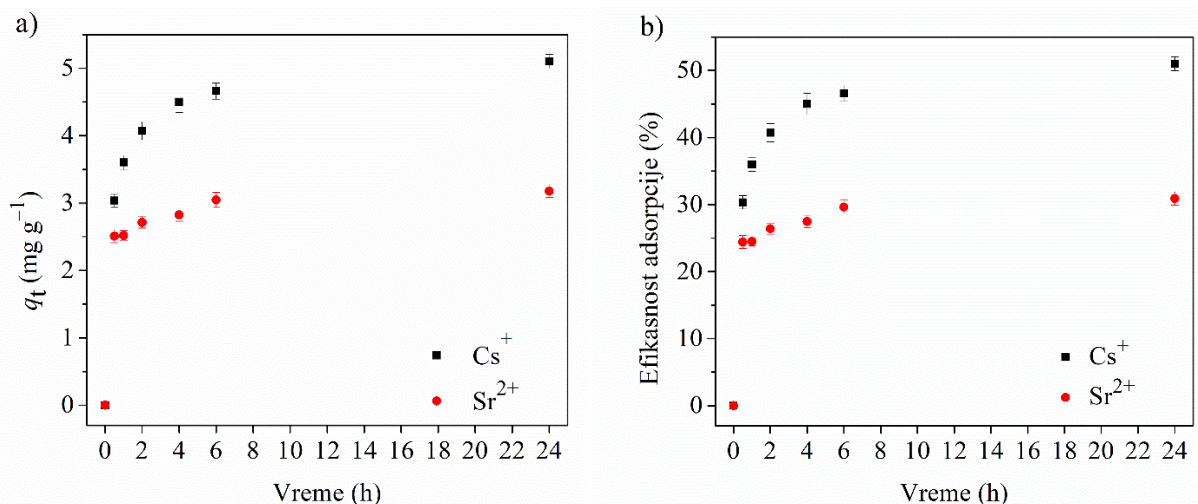
Tabela 3.7. Adsorpcioni kapacitet (q_e) za Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jone za ispitivane adsorbente PZB-S-1 i PZB-S-2.

Adsorbent	C_0 (mg dm^{-3})	Ravnotežni adsorpcioni kapacitet (q_e) (mg g^{-3})			
		Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
PZB-S-1	50	2,607	2,613	2,901	4,378
	75	3,070	3,519	3,631	7,673
	100	3,981	4,210	4,291	9,871
	150	4,063	4,310	4,445	10,780
	200	4,066	4,331	4,505	10,925
	300	4,074	4,423	4,541	10,967
PZB-S-2	50	3,028	3,079	3,644	4,380
	75	3,426	3,942	4,032	7,675
	100	4,061	4,589	4,621	9,910
	150	4,196	4,633	4,770	11,695
	200	4,255	4,683	4,825	11,810
	300	4,316	4,688	4,892	11,817

3.2.2. Uklanjanje Cs^+ i Sr^{2+} jona iz simuliranih radioaktivnih rastvora adsorpcijom

3.2.2.1. Kinetika adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona iz simuliranih radioaktivnih vodenih rastvora ispitan je pri početnoj koncentraciji od 100 mg dm^{-3} i konstantnoj temperaturi od 25°C . Zaostale koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona merene su u unapred definisanim vremenskim intervalima (30 min, 1, 2, 4, 6 i 24 h), a dobijeni rezultati prikazani su na slici 3.20.



Slika 3.20. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1: a) adsorpcioni kapacitet i b) efikasnost adsorpcije.

Na osnovu dijagrama prikazanih na slici 3.20 može se uočiti da se adsorpcija Cs^+ jona znatno efikasnija u odnosu na adsorpciju Sr^{2+} jona. Sličan trend zabeležen je i u drugim istraživanjima adsorpcije na termički tretiranim prirodnim zeolitima [216].

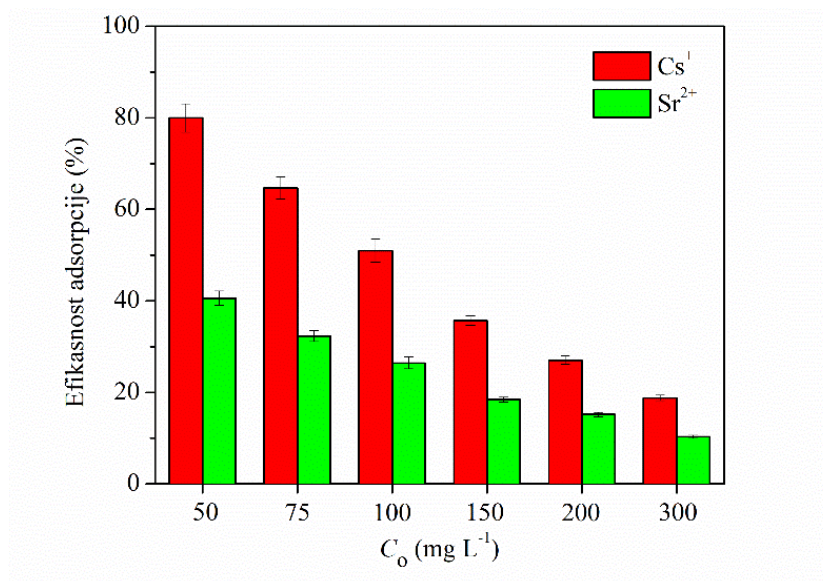
Nakon uspostavljanja adsorpcione ravnoteže, promene efikasnosti adsorpcije i adsorpcionog kapaciteta (q_e) za oba ispitivana jona bile su zanemarljive. Na osnovu dobijenih rezultata, vreme kontakta od 24 h odabrano je kao optimalno za postizanje ravnotežnih uslova adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona iz vodenog rastvora. Ravnotežni adsorpcioni kapacitet (q_e) iznosio je $5,101 \text{ mg g}^{-1}$ za Cs^+ jone i $2,717 \text{ mg g}^{-1}$ za Sr^{2+} jone.

Prema literaturnim podacima zeoliti sa odnosom $\text{Si}/\text{Al} > 1,5$ pokazuju veći afinitet prema adsorpciji Cs^+ u odnosu na Sr^{2+} jone [217]. Rezultati XRF i EDS analiza potvrđuju da ispitivana porozna keramika takođe ima Si/Al odnos veći od 1,5, što može doprineti izraženijem afinitetu prema Cs^+ jonima. Ovakvo ponašanje može se objasniti raspodelom Al–Al rastojanja unutar kristalne rešetke zeolita. Budući da su dvovalentni katjoni, kao što je Sr^{2+} , elektrostatički vezani za dva negativno naelektrisana aluminijumska mesta, njihova adsorpcija zahteva odgovarajući raspored ovih centara u kristalnoj strukturi.

Pored strukturnih karakteristika adsorbenta, značajan uticaj na adsorpciju imaju i hidratizirani jonski radijusi. Hidratizirani radijusi Cs^{2+} i Sr^{2+} jona iznose 0,329 i 0,412 nm, redom [218]. Manji hidratizirani joni lakše difunduju kroz pore i šupljine adsorbenta. Takođe, za jone sa manjim hidratizacionim omotačem potrebna je manja energija dehidratacije pre vezivanja za aktivna mesta na adsorbentu [219]. Ove karakteristike doprinose efikasnijoj adsorpciji Cs^+ jona u odnosu na Sr^{2+} jone.

3.2.2.2. Zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona

Na slici 3.21 i u tabeli 3.8 prikazani su eksperimentalni rezultati uticaja početne koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorpciona svojstva PZB-S-1.



Slika 3.21. Efikasnost adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1 pri različitim početnim koncentracijama ispitivanih jona.

Sa slike 3.21 može se uočiti da povećanje početne koncentracije Cs^+ i Sr^{2+} jona, u opsegu od 50 do 300 mg dm⁻³, dovodi do smanjenja efikasnosti adsorpcije oba jona. Tokom celokupnog ispitivanog opsega koncentracija, efikasnost adsorpcije Cs^+ jona bila je veća u odnosu na efikasnost adsorpcije Sr^{2+} jona.

Povećanjem početne koncentracije, sa 50 na 300 mg dm⁻³, efikasnost adsorpcije Cs^+ jona smanjena je sa 79,97% na 18,81%, dok je u slučaju Sr^{2+} jona zabeležen pad sa 40,59% na 10,31%. Dobijeni rezultati ukazuju da povećanje početne koncentracije jona nepovoljno utiče na efikasnost adsorpcije, što se može pripisati postepenom zasićenju dostupnih aktivnih mesta na adsorbentu.

Tabela 3.8. Prosečne vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta q_e .

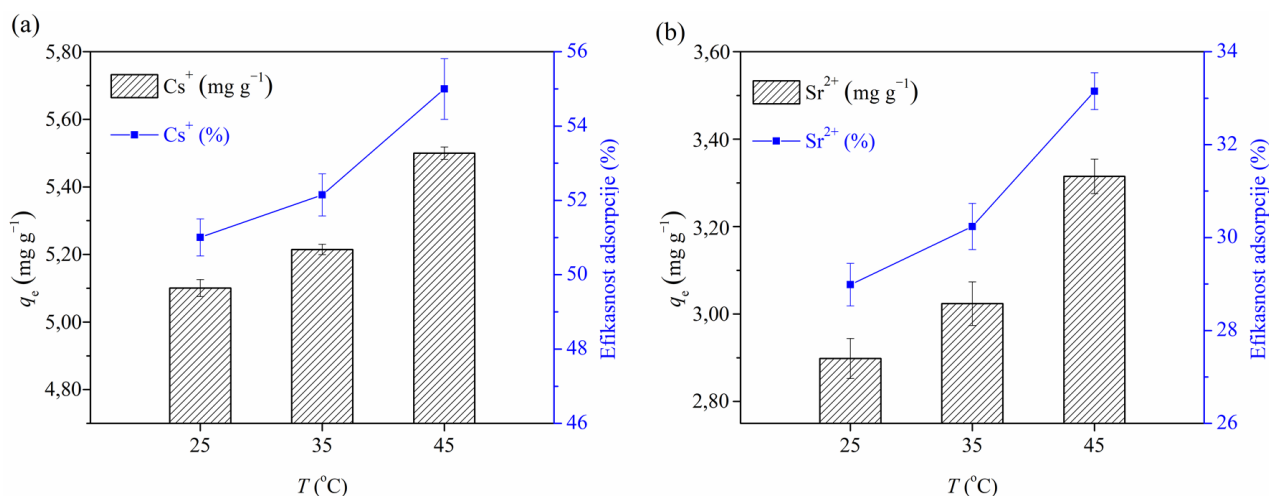
Adsorbent	C_0 (mg dm ⁻³)	Adsorpcioni kapacitet (q_e) (mg g ⁻¹)	
		Cs^+	Sr^{2+}
PZB-S-1	50	3,998	2,786
	75	4,853	2,953
	100	5,101	3,177
	150	5,356	3,241
	200	5,405	3,309
	300	5,643	3,314

Sa povećanjem početne koncentracije rastvora povećava se adsorpcioni kapacitet za oba ispitivana jona, pri čemu se vrednosti kreću u opsegu od 3,998 do 5,643 mg g⁻¹ za Cs^+ jone i od 2,116 do 3,177 mg g⁻¹ za Sr^{2+} jone. Adsorbent PZB-S-1 pokazuje znatno veći afinitet prema adsorpciji Cs^+ jona u odnosu na Sr^{2+} jone.

Literaturni podaci ukazuju na različitu selektivnost prirodnih adsorbenata prema Cs^+ i Sr^{2+} jonima. Klinoptilolit pokazuje veći afinitet prema Cs^+ jonima nego prema Sr^{2+} , dok je kod bentonita izraženiji afinitet prema Sr^{2+} jonima u odnosu na Cs^+ jone [219,220]. U skladu sa navedenim literaturnim podacima, veća efikasnost adsorpcije Cs^+ jona u odnosu na Sr^{2+} jon na PZB-S-1 može se povezati sa dominacijom zeolitne strukture u PZB-S-1.

3.2.2.3. Zavisnost efikasnosti adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona pri različitim temperaturama

Uticaj temperature na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1 prikazan je na slici 3.22. Povećanjem temperature sa 25 °C na 45 °C zabeležen je blag porast efikasnosti adsorpcije, i to za 3,99% u slučaju Cs^+ jona i 4,16% u slučaju Sr^{2+} jona.



Slika 3.22. Uticaj temperature na adsorpciju na PZB-S-1: a) Cs^+ i b) Sr^{2+} jona.

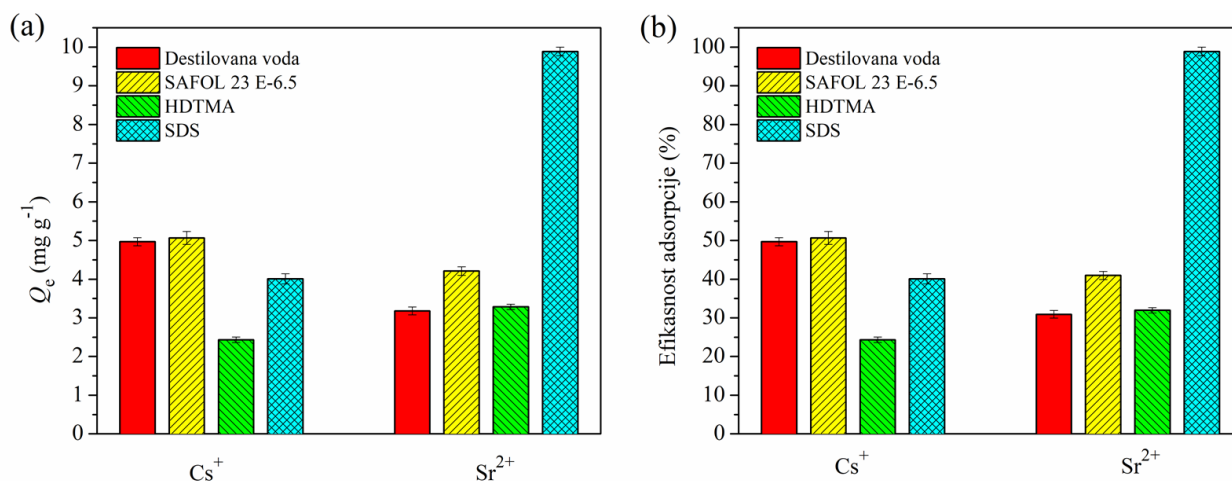
Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da povećanje temperature nije značajno uticalo na adsorpcioni kapacitet PZB-S-1. Sličan trend uočen je i tokom adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona, što ukazuje da temperatura u ispitivanom opsegu nema značajan uticaj na adsorpciona svojstva PZB-S-1.

3.2.2.4. Uticaj surfaktanta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} na PZB-S-1

Tokom postupaka dekontaminacije koji se sprovode u akcidentnim situacijama nastaju radioaktivne otpadne vode koje, pored radionuklida, često sadrže i različite vrste surfaktanata. Surfaktanti se široko primenjuju zbog svoje efikasnosti u uklanjanju radioaktivne kontaminacije sa različitih površina, dok se u postupcima dekontaminacije ljudi i zaštitne opreme koriste deterdženti koji sadrže različite klase surfaktanata.

Iako je primena surfaktanata u procesima dekontaminacije dobro poznata, njihov uticaj na adsorpciju jona metala iz radioaktivnih otpadnih voda još uvek nije dovoljno razjašnjen. Posebno je ograničen broj istraživanja koja se bave adsorpcijom Cs^+ i Sr^{2+} jona u prisustvu surfaktanata [221,222].

Rezultati ispitivanja uticaja različitih surfaktanata na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1 prikazani su na slici 3.23.



Slika 3.23. Uticaj surfaktanata na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1: a) adsorpcioni kapacitet i b) efikasnost adsorpcije.

Nejonski surfaktant SAFOL 23E-6.5 nije imao značajan uticaj na adsorpciju Cs^+ jona, dok je njegov uticaj na adsorpciju Sr^{2+} jona bio izražen. U prisustvu ovog surfaktanta zabeleženo je povećanje efikasnosti adsorpcije Sr^{2+} jona u odnosu na kontrolne vrednosti dobijene u rastvoru destilovane vode.

Prisustvo katjonskog surfaktanta HDTMA dovelo je do izraženijih promena u adsorpciji Cs^+ jona, dok kod Sr^{2+} jona nisu uočene značajnije promene. U prisustvu HDTMA došlo je do značajnog smanjenja efikasnosti adsorpcije Cs^+ jona. Ovaj rezultat je u skladu sa prethodno objavljenim istraživanjima adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona u prisustvu katjonских surfaktanata na drugim adsorbentima [221].

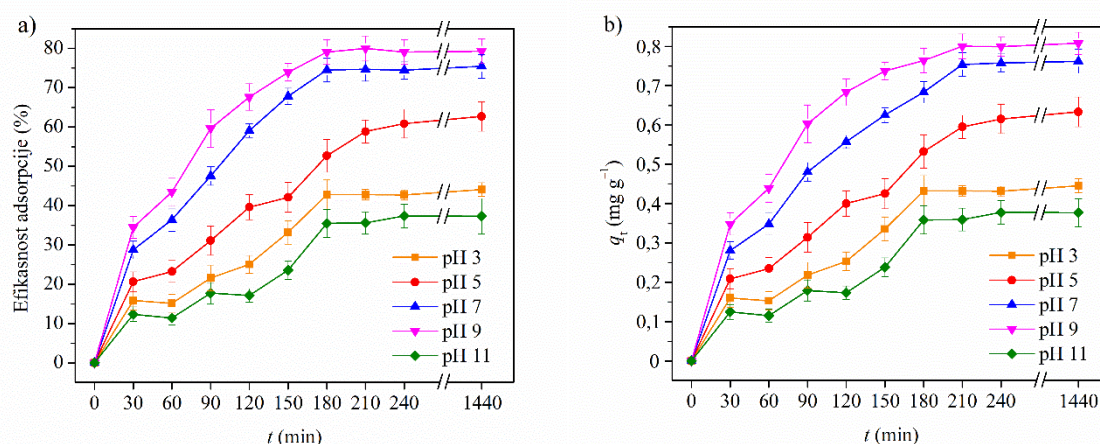
Najizraženiji uticaj na proces adsorpcije uočen je u prisustvu anjonskog surfaktanta SDS. Prisustvo SDS dovelo je do značajnog povećanja efikasnosti adsorpcije Sr^{2+} jona, dok je istovremeno izazvalo izraženo smanjenje efikasnosti adsorpcije Cs^+ jona. U njegovom prisustvu utvrđeni ravnotežni adsorpcioni kapaciteti iznosili su $4,007 \text{ mg g}^{-1}$ za Cs^+ i $9,889 \text{ mg g}^{-1}$ za Sr^{2+} .

Prema navodima iz literature [223], anjonski surfaktanti se lako adsorbuju na pozitivno naelektrisane površinske centre adsorbenata i ostvaruju interakcije sa dvovalentnim katjonima. Pored toga, dvovalentni katjoni mogu formirati komplekse sa molekulima SDS-a, čime se favorizuje adsorpcija Sr^{2+} jona [224]. Predloženi mehanizam adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona u prisustvu anjonских surfaktanata opisan je u literaturi [221]. Prema tom mehanizmu, anjonski surfaktanti ne formiraju komplekse sa Cs^+ jonima, već dolazi do kompeticije između micela anjonskog surfaktanta i Cs^+ jona za aktivna mesta na površini adsorbenta. Kao posledica toga, prisustvo anjonских surfaktanata inhibira adsorpciju Cs^+ jona.

3.2.3. Adsorpcija NH_4^+ na PZK-S-3

3.2.3.1. Uticaj pH rastvora na adsorpciju NH_4^+ na PZK-S-3

Jedan od najznačajnijih parametara koji utiče na efikasnost i prirodu adsorpcije NH_4^+ jona je pH vrednost rastvora [225]. Uticaj pH na adsorpciju NH_4^+ jona na PZK-S-3 ispitivan je pri pH vrednostima 3, 5, 7, 9 i 11, a dobijeni rezultati prikazani su na slici 3.24.



Slika 3.24. Uticaj pH na adsorpciju NH_4^+ jona na PZK-S-3.

Dobijeni rezultati pokazuju da adsorpcioni kapacitet i efikasnost adsorpcije rastu sa povećanjem pH vrednosti u opsegu od 3 do 9. Ovakvo ponašanje može se objasniti promenom površinskog naelektrisanja adsorbenta i ponašanjem amonijaka u rastvoru. Budući da pH_{PZC} adsorbenta PZK-S-3 iznosi 8,5, površina adsorbenta pri pH vrednostima nižim od 8,5 nosi pozitivno naelektrisanje, što dovodi do elektrostatičkog odbijanja između površine adsorbenta i NH_4^+ jona. Istovremeno, pri nižim pH vrednostima povećana koncentracija H^+ jona dovodi do kompeticije sa NH_4^+ jonima za aktivna mesta adsorbenta [226]. Pored toga, prema literaturnim podacima [227], u izrazito kiselim uslovima može doći do delimične degradacije strukture prirodnog zeolita, što dodatno doprinosi smanjenju adsorpcionog kapaciteta.

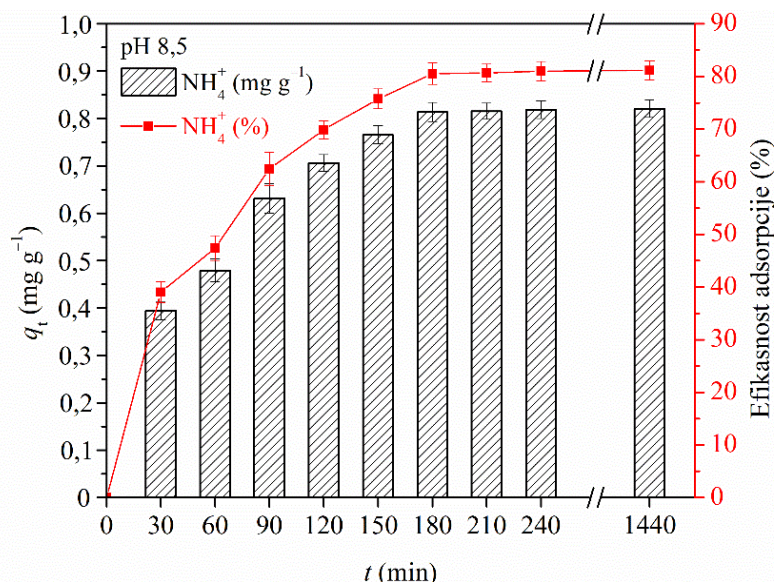
Najveća efikasnost uklanjanja NH_4^+ jona ostvarena je pri pH 9. Ovaj rezultat može se povezati sa činjenicom da pri pH vrednostima višim od pH_{PZC} površina adsorbenta postaje negativno naelektrisana, čime se ostvaruju povoljni uslovi za elektrostatičko privlačenje NH_4^+ jona i njihovu adsorpciju.

Dobijeni rezultati u skladu su sa literaturnim podacima, prema kojima modifikovani prirodni zeolit kalcinisan na 400°C pokazuje najveću efikasnost adsorpcije NH_4^+ jona u baznoj sredini [169]. Takođe, za hibridni adsorbent na bazi prirodnog zeolita i montmorilonita utvrđeno je da se maksimalni adsorpcioni kapacitet ostvaruje pri pH vrednosti 9 [228].

Literaturni podaci pokazuju da se optimalna adsorpcija NH_4^+ jona na prirodnim, sintetskim i modifikovanim zeolitima postiže u opsegu pH 7–9 [229–233].

Pri pH vrednostima iznad 9 dolazi do smanjenja efikasnosti adsorpcije. Ova pojava može se objasniti promenom ravnoteže između NH_4^+ i NH_3 , pri čemu sa porastom pH raste udeo molekulskog amonijaka (NH_3), dok se koncentracija NH_4^+ jona u rastvoru smanjuje [234]. Prema literaturi [235], NH_4^+ predstavlja dominantnu vrstu pri pH vrednostima nižim od 8,75, dok pri pH vrednostima višim od 9,75 preovladava molekulski amonijak.

Izražen uticaj pH vrednosti na adsorpciju ukazuje da elektrostatičke interakcije, uz proces jonske izmene u mikroporama adsorbenta, predstavljaju dominantne mehanizme vezivanja NH_4^+ jona na PZK-S-3. Imajući u vidu da pH_{PZC} adsorbenta iznosi 8,5, dodatno je ispitan proces adsorpcije pri ovoj pH vrednosti, a rezultati su prikazani na slici 3.25.



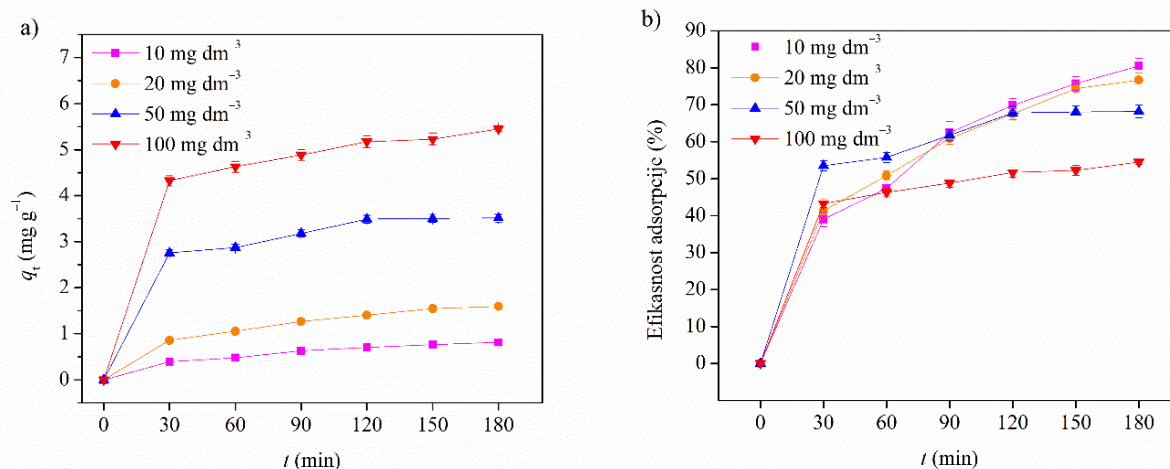
Slika 3.25. Adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3 pri optimalnoj pH 8,5.

Rezultati pokazuju da je pri pH 8,5 ostvareno blago povećanje efikasnosti adsorpcije (80,98%) i adsorpcionog kapaciteta ($0,819 \text{ mg g}^{-1}$) u odnosu na vrednosti dobijene pri pH 9. U literaturi je navedeno da se maksimalna efikasnost adsorpcije NH_4^+ jona na modifikovanom prirodnom klinoptilolitu ostvaruje pri pH vrednosti 8,5 [233].

Na osnovu dobijenih rezultata, vreme kontakta od 180 minuta i vrednost pH 8,5 definisani su kao optimalni uslovi za izvođenje svih narednih eksperimenata adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3.

3.2.3.2. Kinetika adsorpcije NH_4^+ jona na adsorbentu PZK-S-3

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju NH_4^+ jona na poroznoj keramici PZK-S-3 ispitan je pri početnim koncentracijama od 10, 20, 50 i 100 mg dm^{-3} . Eksperimenti su sprovedeni pri konstantnoj temperaturi od 25 °C, uz praćenje preostale koncentracije NH_4^+ jona u rastvoru na svakih 30 min, tokom ukupnog vremena kontakta od 3 h. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 3.26.



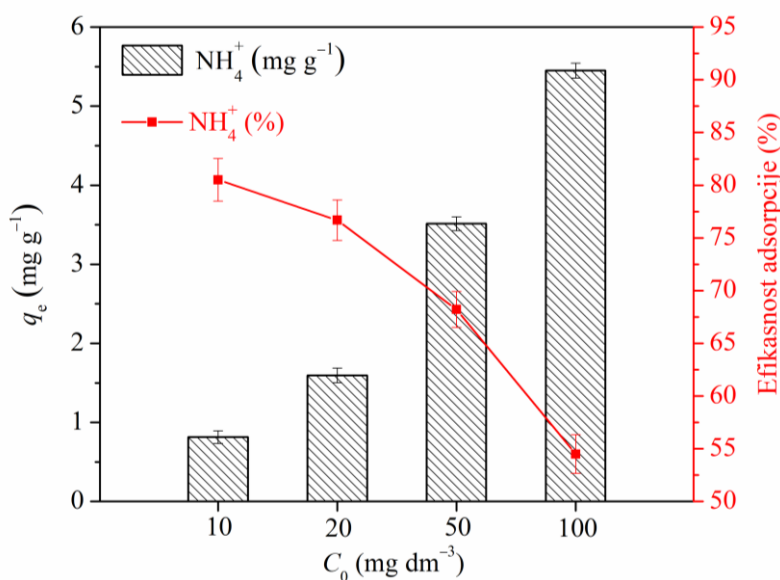
Slika 3.26. Adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3 u funkciji vremena kontakta pri različitim početnim koncentracijama.

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da adsorpcioni kapacitet porozne keramike PZK-S-3 raste sa produženjem vremena kontakta, dostižući maksimalnu vrednost nakon 180 minuta. Najveći adsorpcioni kapacitet ostvaren je pri početnoj koncentraciji NH_4^+ jona od 100 mg dm^{-3} , što ukazuje da veća koncentracija adsorbata obezbeđuje veću pogonsku silu za prenos mase i intenzivnije vezivanje NH_4^+ jona na aktivnim mestima PZK-S-3.

Nasuprot tome, ukupna efikasnost adsorpcije opada sa povećanjem početne koncentracije NH_4^+ jona, što se može pripisati ograničenom broju raspoloživih aktivnih mesta na adsorbentu. Međutim, analiza početne faze adsorpcije (slika 3.26, b) pokazuje da je najveća efikasnost uklanjanja NH_4^+ jona ostvarena pri početnoj koncentraciji od 50 mg dm^{-3} . Ovakvo ponašanje može se pripisati velikom broju dostupnih aktivnih mesta na površini PZK-S-3 u početnoj fazi procesa, što omogućava brzo vezivanje NH_4^+ jona. Povećanjem početne koncentracije NH_4^+ jona povećava se i koncentracioni gradijent između rastvora i površine adsorbenta, čime se pojačava pokretačka sila procesa i povećava adsorpcioni kapacitet.

3.2.3.3. Zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije NH_4^+ jona

Na slici 3.27 prikazana je zavisnost adsorpcije NH_4^+ jona na adsorbentu PZK-S-3 od njihove početne koncentracije.



Slika 3.27. Adsorpcioni kapacitet PZK-S-3 u funkciji početne koncentracije NH_4^+ jona.

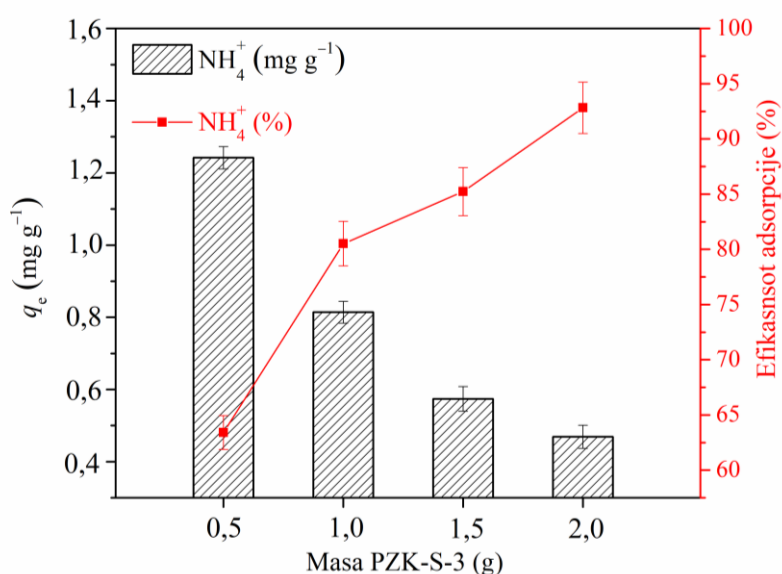
Dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju da sa porastom početne koncentracije NH_4^+ jona adsorpcioni kapacitet PZK-S-3 raste sa $0,81$ na $5,54 \text{ mg g}^{-1}$, dok se istovremeno efikasnost adsorpcije smanjuje.

Porast adsorpcionog kapaciteta pri višim početnim koncentracijama NH_4^+ jona posledica je povećanja pogonske sile za prenos mase, čime se olakšava transport većeg broja NH_4^+ jona do aktivnih mesta na PZK-S-3. Međutim, zbog ograničenog broja aktivnih mesta dolazi do njihovog postepenog zasićenja, što se odražava na smanjenje efikasnosti adsorpcije, jer deo NH_4^+ jona ostaje u rastvoru.

Dobijeni rezultati u skladu su sa literaturnim podacima o adsorpciji NH_4^+ jona na različitim adsorbentima na bazi zeolita, kod kojih je uočen isti trend povećanja adsorpcionog kapaciteta i smanjenja efikasnosti adsorpcije sa porastom početne koncentracije NH_4^+ jona [228,233].

3.2.3.4. Uticaj koncentracije adsorbenta PZK-S-3 na adsorpciju NH_4^+ jona

Masa adsorbenta predstavlja jedan od najznačajnijih procesnih parametara koji utiče na efikasnost adsorpcije NH_4^+ jona iz vodenog rastvora. Promena mase adsorbenta direktno utiče na broj raspoloživih aktivnih adsorpcionih mesta, a samim tim i na adsorpcioni kapacitet i efikasnost uklanjanja ispitivanog jona. Pored toga, određivanje optimalne mase adsorbenta od posebnog je značaja sa aspekta ekonomičnosti procesa, jer omogućava postizanje visoke efikasnosti adsorpcije uz minimalnu potrošnju adsorbenta. Uticaj mase adsorbenta PZK-S-3 na adsorpciju NH_4^+ jona prikazan je na slici 3.28.



Slika 3.28. Uticaj mase adsorbenta PZK-S-3 na adsorpciju NH_4^+ jona.

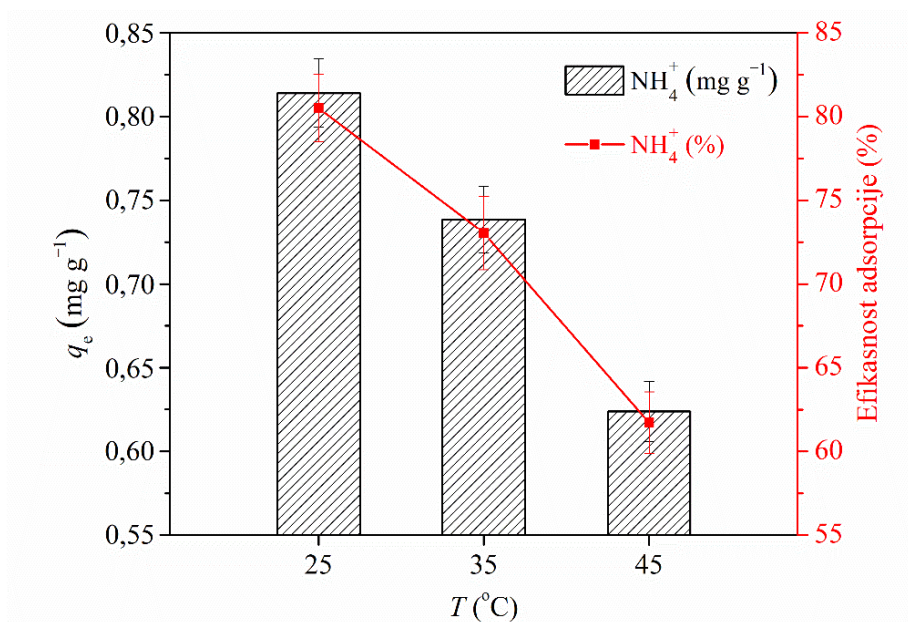
Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da povećanje mase adsorbenta dovodi do porasta efikasnosti adsorpcije NH_4^+ jona. Ovakvo ponašanje je očekivano, jer se sa povećanjem mase adsorbenta povećava i broj raspoloživih aktivnih mesta na adsorbentu PZK-S-3, čime se omogućava vezivanje većeg broja NH_4^+ jona.

Sa druge strane adsorpcioni kapacitet opada sa povećanjem mase PZK-S-3. Ova pojava može se objasniti činjenicom da pri većim dozama adsorbenta značajan broj aktivnih mesta ostaje nezasićen usled nedovoljne koncentracije NH_4^+ jona u rastvoru, što rezultuje manjim iskorišćenjem ukupnog adsorpcionog kapaciteta PZK-S-3. Smanjenje adsorpcionog kapaciteta sa povećanjem mase adsorbenta uočeno je i u drugim istraživanjima adsorpcije NH_4^+ jona primenom različitih adsorbenata [228,230].

3.2.3.5. Uticaj temperature na adsorpciju NH_4^+ na PZK-S-3

Eksperimentalni rezultati pokazali su da sa porastom temperature u opsegu od 25 do 45 °C dolazi do smanjenja efikasnosti adsorpcije NH_4^+ jona na adsorbentu PZK-S-3, što je prikazano na

slici 3.29. Maksimalna efikasnost adsorpcije postignuta je pri najnižoj temperaturi. Ovakvo ponašanje ukazuje na to da povišena temperatura nepovoljno utiče na proces uklanjanja NH_4^+ jona.



Slika 3.29. Uticaj temperature na adsorpciju NH_4^+ jona na adsorbentu PZK-S-3.

Smanjenje efikasnosti adsorpcije može se objasniti promenama ravnoteže između amonijum jona i amonijaka u vodenom rastvoru. Sa porastom temperature deo NH_4^+ jona prelazi u molekulski oblik amonijaka (NH_3), čime se smanjuje koncentracija NH_4^+ jona dostupnih za proces jonske izmene na aktivnim mestima adsorbenta PZK-S-3. Povećanje temperature može pogodovati desorpciji prethodno vezanih NH_4^+ jona sa površine adsorbenta, što dovodi do smanjenja adsorpcionog kapaciteta. Dobijeni rezultati u saglasnosti su sa nalazima drugih autora, koji su pokazali da povišena temperatura favorizuje desorpciju NH_4^+ jona sa površine zeolita i posledično smanjuje efikasnost njihove adsorpcije [230].

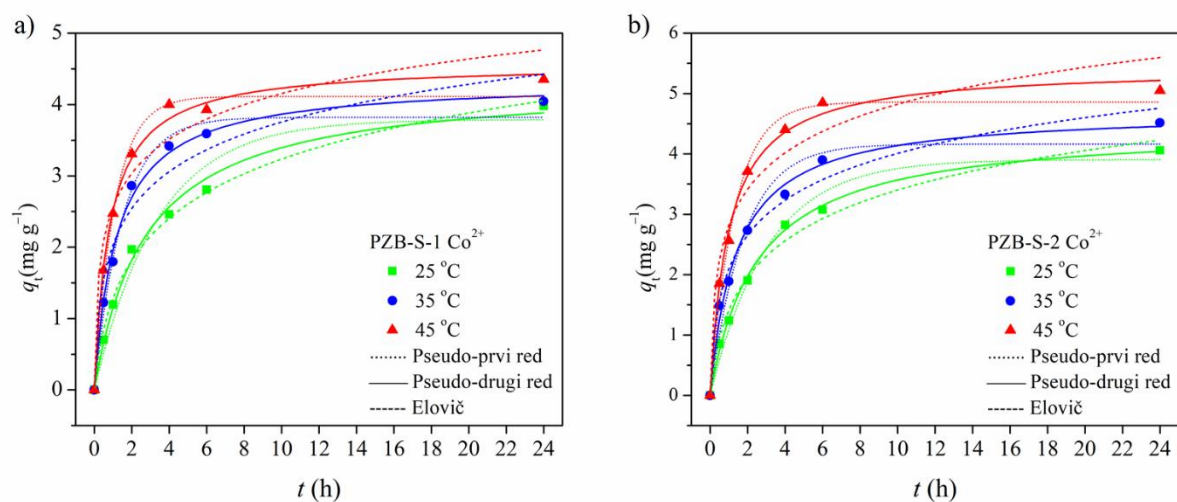
3.3. Matematičko modelovanje

3.3.1. Kinetika adsorpcije

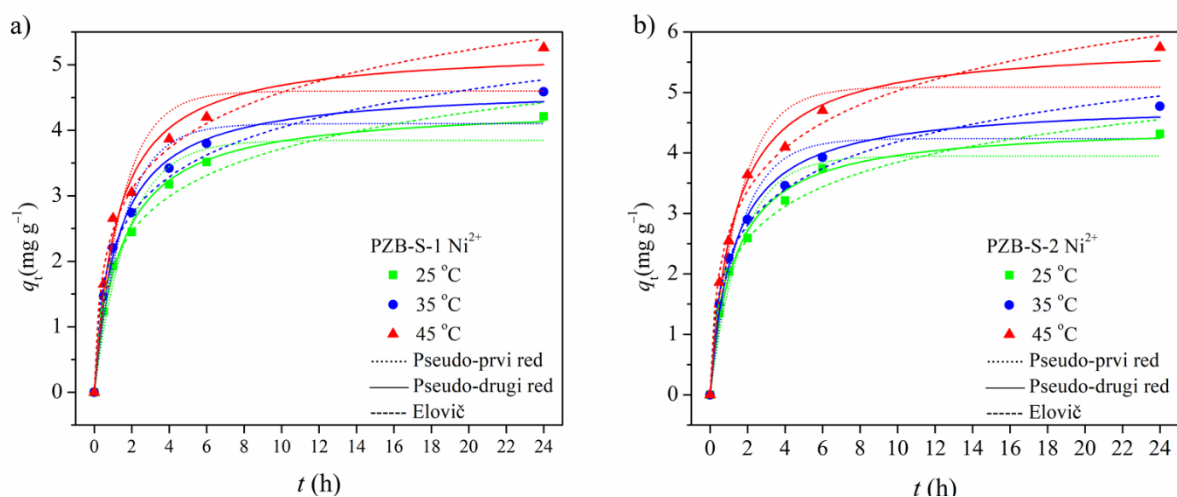
Eksperimentalni podaci dobijeni su primenom kinetičkih modela pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela. Kvalitet prilagođavanja eksperimentalnih podataka procenjen je na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije (R^2), pri čemu je model sa najvećom vrednošću ovog parametra usvojen kao najadekvatniji za opisivanje kinetike adsorpcije.

3.3.1.1. Kinetika adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2

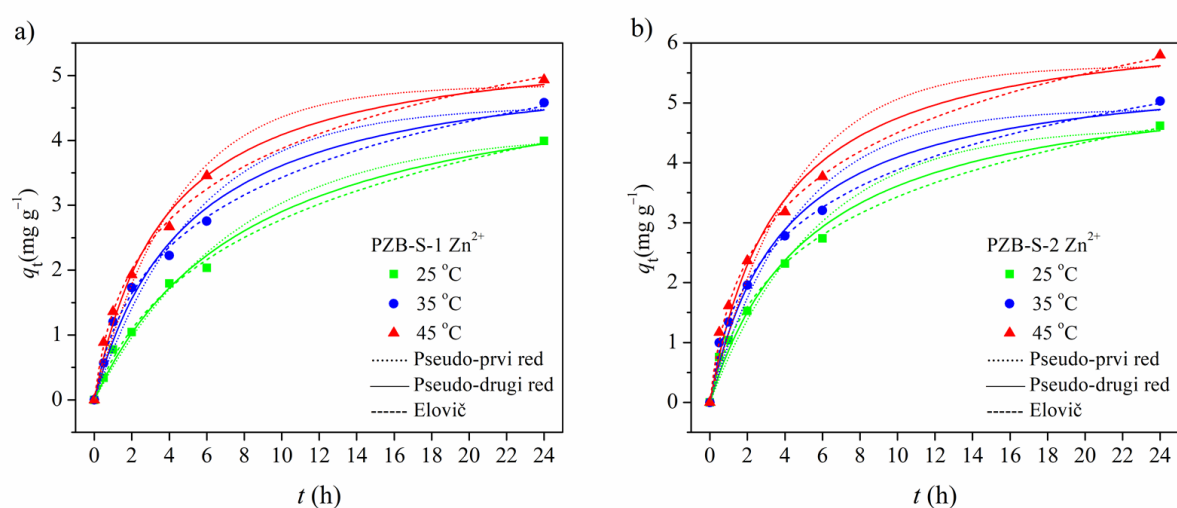
Eksperimentalni rezultati adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na uzorcima PZB-S-1 i PZB-S-2, pri početnoj koncentraciji od 100 mg dm^{-3} i različitim temperaturama, prikazani su na slikama 3.30–3.33 zajedno sa odgovarajućim kinetičkim modelima. Vrednosti dobijenih kinetičkih parametara i koeficijenata determinacije (R^2) date su u tabelama 3.9 i 3.10.



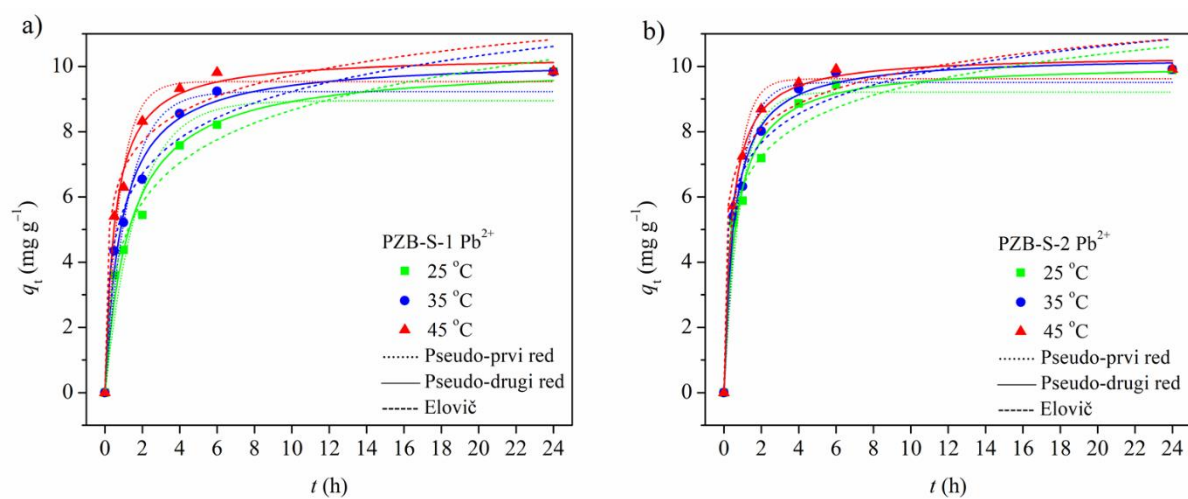
Slika 3.30. Kinetika adsorpcije Co^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.



Slika 3.31. Kinetika adsorpcije Ni^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.



Slika 3.32. Kinetika adsorpcije Zn^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.



Slika 3.33. Kinetika adsorpcije Pb^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Tabela 3.9. Kinetički parametri adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-1 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela.

Jon	Co^{2+}			Ni^{2+}			Zn^{2+}			Pb^{2+}		
$T (^{\circ}\text{C})$	25	35	45	25	35	45	25	35	45	25	35	45
Eksperimentalni rezultati												
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	3,981	4,044	4,354	4,21	4,589	5,26	4,365	4,681	5,339	9,871	9,906	9,907
Pseudo-prvi red												
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	3,79	3,822	4,113	3,847	4,101	4,56	4,121	4,528	4,846	8,95	9,23	9,537
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,296	0,662	0,918	0,565	0,642	0,671	0,133	0,187	0,230	0,584	0,831	1,277
R^2	0,963	0,989	0,989	0,959	0,945	0,927	0,984	0,965	0,972	0,931	0,952	0,975
Pseudo-drugi red												
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	4,329	4,331	4,574	4,373	4,667	5,254	5,317	5,381	5,626	10,085	10,231	10,336
$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,088	0,191	0,269	0,163	0,172	0,157	0,226	0,038	0,047	0,076	0,113	0,189
R^2	0,992	0,993	0,995	0,996	0,992	0,983	0,990	0,981	0,990	0,979	0,985	0,991
Elovich												
$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	2,708	10,073	26,230	7,926	10,505	12,248	0,799	1,632	2,397	22,384	54,248	287,723
$\beta (\text{g mg}^{-1})$	1,044	1,301	1,427	1,236	1,198	1,066	0,660	0,755	0,764	0,558	0,633	0,795
R^2	0,993	0,944	0,945	0,984	0,990	0,991	0,995	0,995	0,994	0,984	0,964	0,951

Tabela 3.10. Kinetički parametri adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-2 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela.

Jon	Co^{2+}			Ni^{2+}			Zn^{2+}			Pb^{2+}		
$T (^{\circ}\text{C})$	25	35	45	25	35	45	25	35	45	25	35	45
Eksperimentalni rezultati												
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	4,061	4,517	5,05	4,314	4,772	5,746	4,621	5,031	5,798	9,89	9,991	9,991
Pseudo-prvi red												
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	3,906	4,164	4,86	3,951	4,237	5,088	4,804	5,625	4,903	9,213	9,510	9,623
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,326	0,560	0,768	0,601	0,640	0,640	0,179	0,230	0,221	1,130	1,259	1,558
R^2	0,980	0,956	0,988	0,956	0,942	0,94	0,972	0,952	0,956	0,943	0,968	0,987
Pseudo-drugi red												
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	4,467	4,713	5,429	4,476	4,835	5,817	5,551	5,678	6,470	10,088	10,329	10,350
$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,089	0,152	0,188	0,171	0,164	0,135	0,033	0,045	0,042	0,164	0,185	0,24
R^2	0,997	0,991	0,994	0,994	0,991	0,988	0,986	0,982	0,981	0,983	0,992	0,997
Elovich												
$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	3,188	8,946	20,449	9,350	10,558	12,503	1,469	2,394	2,979	141,813	254,174	831,309
$\beta (\text{g mg}^{-1})$	1,038	1,161	1,129	1,237	1,149	0,952	0,717	0,762	0,678	0,938	0,782	0,904
R^2	0,984	0,981	0,942	0,982	0,991	0,989	0,997	0,998	0,998	0,971	0,959	0,957

Na osnovu analize parametara prikazanih u tabelama 3.9 i 3.10 može se zaključiti da se adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2 u gotovo svim slučajevima najbolje opisuje kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) za ovaj model bile su više u poređenju sa modelom pseudo-prvog reda i kretale su se u opsegu 0,981–0,990 za Co^{2+} , 0,988–0,996 za Ni^{2+} , 0,993–0,995 za Zn^{2+} i 0,979–0,997 za Pb^{2+} jone. Pored visokih vrednosti koeficijenta determinacije, adsorpcioni kapaciteti izračunati primenom modela pseudo-drugog reda bili su veoma bliski eksperimentalno određenim vrednostima ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta (q_e), što dodatno potvrđuje pogodnost ovog modela za opisivanje kinetike adsorpcije.

Dobijeni rezultati ukazuju da je brzina adsorpcije ispitivanih jona prvenstveno kontrolisana hemisorpcionim procesima, pri čemu jonska izmena predstavlja dominantan mehanizam vezivanja na površini adsorbenata PZB-S-1 i PZB-S-2. Ovakvo ponašanje može se dovesti u vezu sa relativno visokim vrednostima KKI oba adsorbenata. Slični rezultati prikazani su i u prethodnim istraživanjima adsorpcije jona teških metala na zeolitima [208,236,237].

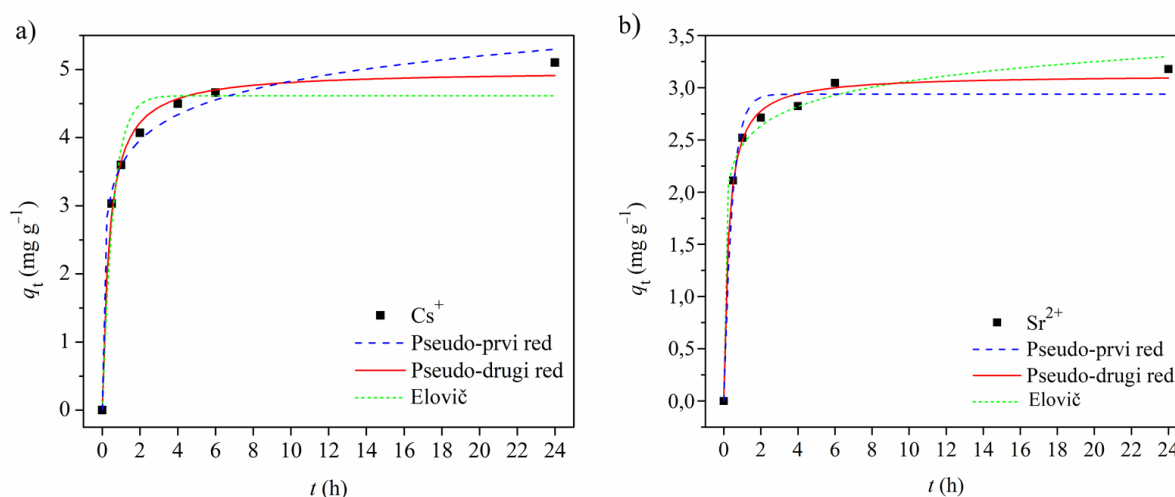
Vrednosti konstante brzine adsorpcije k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) pokazale su tendenciju povećanja sa porastom temperature u slučaju adsorpcije Co^{2+} i Pb^{2+} jona, što se može pripisati povećanoj pokretljivosti i intenzivnijem transportu Co^{2+} i Pb^{2+} jona ka aktivnim mestima adsorbenta usled povećanja temperature [238]. Nasuprot tome, kod adsorpcije Ni^{2+} i Zn^{2+} jona nije uočen jasan trend promene vrednosti konstante k_2 sa porastom temperature, što ukazuje da na kinetiku adsorpcije ovih jona, pored temperature, utiču i drugi faktori, poput hidratacionih svojstava jona i njihove interakcije sa aktivnim mestima PZB-S-1 i PZB-S-2.

Eksperimentalni podaci pokazali su nešto slabije slaganje sa Elovičevim kinetičkim modelom u poređenju sa modelom pseudo-drugog reda, osim u slučaju adsorpcije Zn^{2+} jona. Ipak, vrednosti koeficijenta determinacije za Elovičev model u većini slučajeva bile su veće od 0,94, što ukazuje da se doprinos ovog modela ne može zanemariti prilikom tumačenja mehanizma adsorpcije. Dobijeni rezultati sugerišu da se adsorpcija odvija na energetski heterogenoj površini, pri čemu različita aktivna mesta poseduju različite energije vezivanja. Takođe, vrednosti parametra α , koji predstavlja početnu brzinu adsorpcije, uglavnom su rasle sa povećanjem temperature, što ukazuje na intenzivnije početno vezivanje jona usled povećane pokretljivosti jona i ubrzanog prenosa mase pri višim temperaturama.

U svim ispitivanim slučajevima model pseudo-prvog reda pokazao je niže vrednosti koeficijenta determinacije u poređenju sa ostalim primenjenim kinetičkim modelima. Pored toga, adsorpcioni kapaciteti izračunati ovim modelom bili su niži od eksperimentalno dobijenih vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta, što ukazuje na njegovo slabije slaganje sa eksperimentalnim podacima. Karakteristično je da su vrednosti konstante brzine adsorpcije k_1 (min^{-1}) u većini slučajeva rasle sa povećanjem temperature.

3.3.1.2. Kinetika adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona

Eksperimentalni podaci adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona pri početnoj koncentraciji od 100 mg dm^{-3} prikazani su na slici 3.34, zajedno sa odgovarajućim kinetičkim modelima, dok su karakteristični kinetički parametri i vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) dati u tabeli 3.11.



Slika 3.34. Kinetika adsorpcije na PZB-S-1: a) Cs^+ i b) Sr^{2+} jona.

Tabela 3.11. Kinetički parametri adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} na PZB-S-1 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovičevog kinetičkog modela.

Kinetički model		Jon	
		Cs^+	Sr^{2+}
Eksperimentalni rezultati	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	5,101	3,177
	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	4,616	2,93
Pseudo-prvi red	$k_1 (\text{min}^{-1})$	1,782	2,3
	R^2	0,961	0,975
Pseudo-drugi red	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	4,985	3,124
	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,554	1,278
	R^2	0,994	0,995
Elovič	$\alpha (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	438,069	2595,97
	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	1,866	3,75
	R^2	0,992	0,989

U oba slučaja adsorpcije najbolje slaganje između eksperimentalnih podataka i primenjenih kinetičkih modela ostvareno je za kinetički model pseudo-drugog reda. Vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) za ovaj model bile su veće u poređenju sa modelom pseudo-prvog reda i Elovičevim modelom i iznosile su 0,994 za Cs^+ , odnosno 0,995 za Sr^{2+} jone.

Dobijeni rezultati ukazuju da se adsorpcija Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1 može pretežno povezati sa hemisorpcionim procesima, odnosno jonskom izmenom između aktivnih mesta PZB-S-1 i jona iz rastvora, što je u skladu sa utvrđenim KKI ovog adsorbenta. Ovakvo ponašanje je u skladu sa rezultatima ranijih istraživanja adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na termički tretiranim prirodnim zeolitima [216], kao i sa navodima da se adsorpcija datih jona na različitim zeolitnim adsorbentima može uspešno opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda [217].

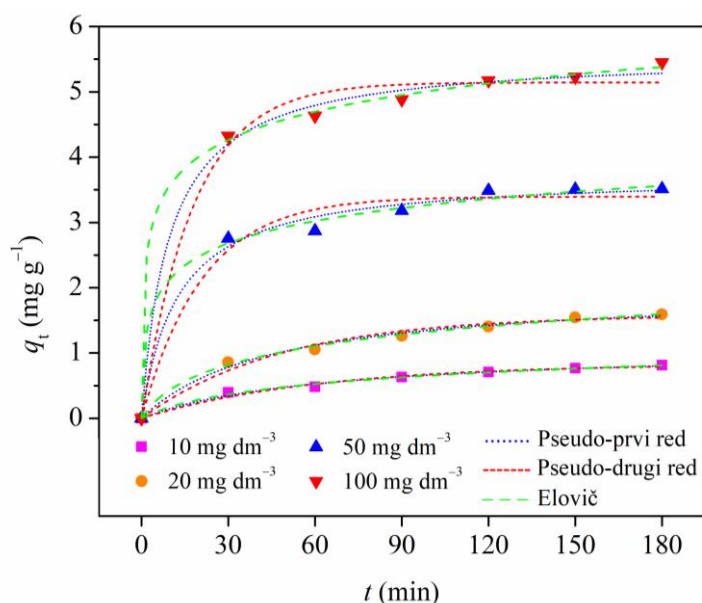
Pored toga, relativno dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa Elovičevim kinetičkim modelom ukazuje da energetska heterogenost aktivnih mesta može imati izvestan uticaj na mehanizam adsorpcije. Dobijena primenljivost modela može se uporediti sa ponašanjem hijerarhijski

poroznih geopolimera na bazi metakaolina ranije opisanim u literaturi za uklanjanje Cs^+ jona iz vodenih rastvora [239].

Kinetički tok adsorpcije karakteriše brzo vezivanje Cs^+ i Sr^{2+} jona u početnoj fazi procesa, nakon čega sledi sporije dostizanje ravnotežnog stanja usled postepenog popunjavanja aktivnih mesta i difuzije jona u unutrašnjost porozne strukture adsorbenta. Ovakvo ponašanje u skladu je sa poznatim mehanizmima površinske jonske razmene karakterističnim za porozne adsorbente. Značaj ovog procesa potvrđen je i u međunarodnim smernicama koje se odnose na remedijaciju radioaktivno kontaminiranih sredina, u kojima se adsorpcija prepoznaje kao jedan od ključnih mehanizama imobilizacije radionuklida u reaktivnim zaštitnim sistemima [166,240]. Dobijeni kinetički rezultati potvrđuju da porozna keramika na bazi prirodnog zeolita i bentonita poseduje odgovarajuća svojstva za efikasno uklanjanje Cs^+ i Sr^{2+} jona iz vodenih rastvora, a samim tim i potencijal za uklanjanje radioaktivnih izotopa ^{137}Cs i ^{90}Sr .

3.3.1.3. Kinetika adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3

Na slici 3.35 prikazani su eksperimentalni podaci zajedno sa odgovarajućim kinetičkim modelima, dok su u tabeli 3.12 dati karakteristični kinetički parametri dobijeni obradom eksperimentalnih podataka.



Slika 3.35. Kinetika adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3.

Na osnovu analize parametara kinetičkih modela prikazanih u tabeli 3.12 utvrđeno je da se eksperimentalni podaci bolje slažu sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda, u odnosu na pseudo-prvi red. Dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa ovim modelom ukazuje da je brzina procesa adsorpcije prvenstveno kontrolisana hemisorpcijom, odnosno procesom jonske razmene između aktivnih mesta na adsorbentu PZK-S-3 i NH_4^+ jona iz vodenog rastvora. Pored visokih vrednosti koeficijenta determinacije, maksimalni adsorpcioni kapaciteti (q_m) izračunati primenom modela pseudo-drugog reda bili su veoma bliski eksperimentalno dobijenim vrednostima ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta (q_e), što dodatno potvrđuje njegovu pogodnost za opisivanje kinetike adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3. Dobijeni rezultati u skladu su sa prethodno objavljenim

istraživanjima u kojima su prirodni zeolit i glina korišćeni kao adsorbenti za uklanjanje NH_4^+ jona iz vodenih rastvora [229,241].

Tabela 3.12. Kinetički parametri adsorpcije NH_4^+ na PZK-S-3 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela.

C_e (mg dm ⁻³)	PZK-S-3			
	10	20	50	100
Eksperimentalni rezultati				
q_e (mg g ⁻¹)	0,814	1,594	3,513	5,451
Pseudo-prvog reda				
q_m (mg g ⁻¹)	0,834	1,580	3,395	5,144
k_1 (min ⁻¹)	0,014	0,021	0,047	0,056
R^2	0,986	0,979	0,974	0,984
Pseudo-drugog reda				
q_m (mg g ⁻¹)	1,084	1,963	3,737	5,570
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,012	0,013	0,021	0,018
R^2	0,990	0,991	0,989	0,995
Elovich				
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,024	0,073	3,784	19,330
β (g mg ⁻¹)	3,403	2,103	3,784	1,603
R^2	0,992	0,997	0,994	0,998

Slaganje eksperimentalnih podataka sa Elovichevim kinetičkim modelom bilo je nešto bolje u odnosu na model pseudo-drugog reda. Dobijeni rezultati ukazuju da heterogenost aktivnih mesta takođe ima određen uticaj na mehanizam adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3. Slična zapažanja za adsorpciju NH_4^+ jona na zeolitnom kompozitu imali su i drugi autori, koji su pokazali da se Elovichev kinetički model može uspešno koristiti za opisivanje kinetike adsorpcije [242].

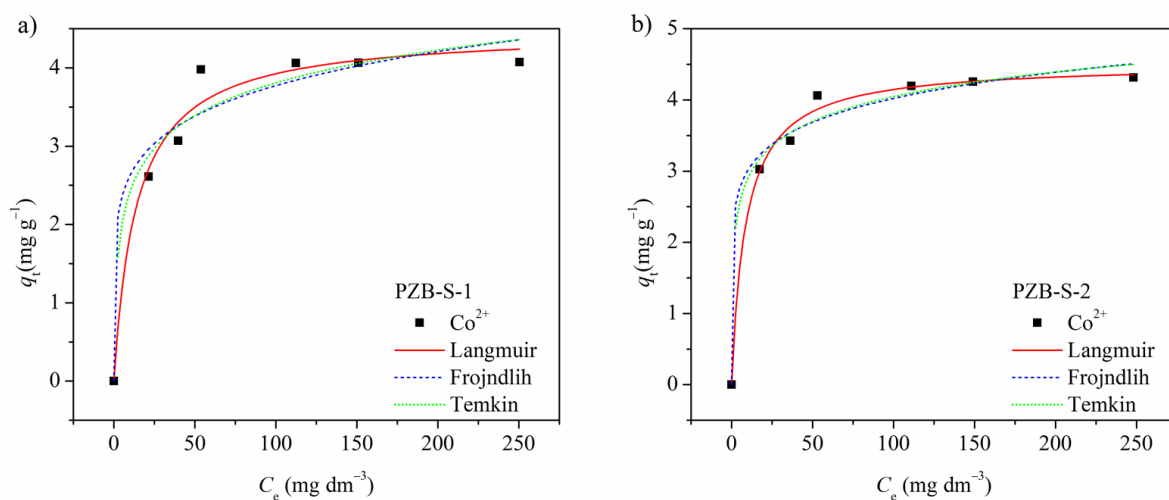
3.3.2. Adsorpcione izoterme

Analiza adsorpcionih izotermi omogućava razumevanje interakcija između adsorbenta i adsorbata, kao i određivanje maksimalnog adsorpcionog kapaciteta i mehanizma adsorpcije. Zbog toga adsorpcione izoterme imaju značajnu ulogu u projektovanju i optimizaciji industrijskih sistema za prečišćavanje otpadnih voda.

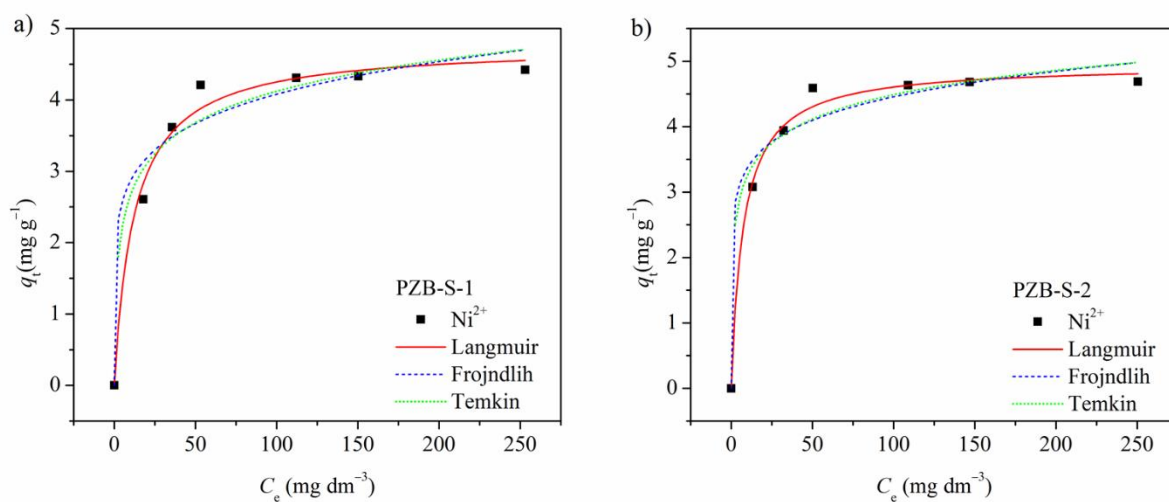
Za opisivanje ravnotežnog procesa adsorpcije primenjena su tri najčešće korišćena izotemska modela: Langmuirov, Frojndlihov i Temkinov model. Eksperimentalna ispitivanja sprovedena su korišćenjem porozne keramike PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3.

3.3.2.1. Adsorpcione izoterme Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-1 i PZB-S-2

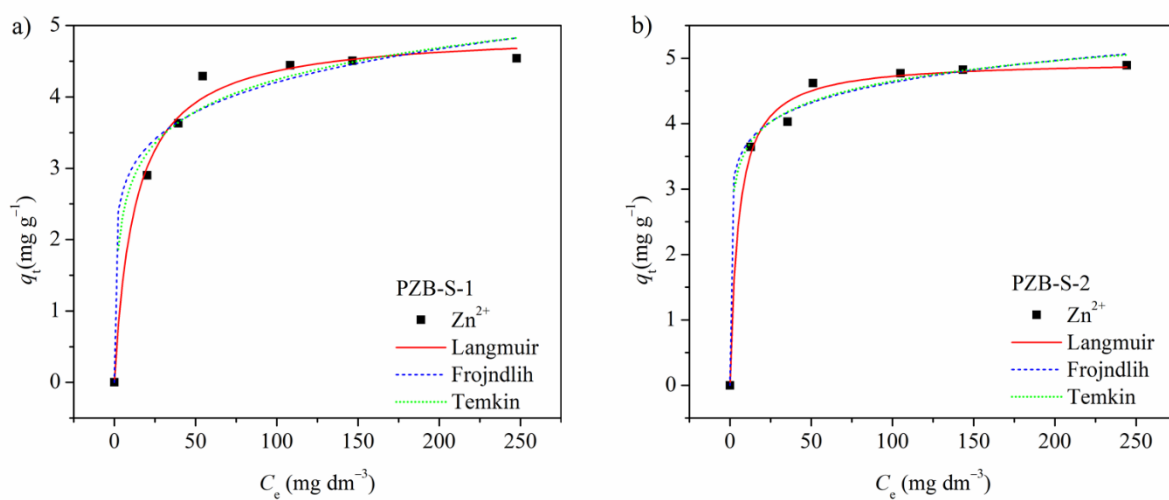
Eksperimentalni rezultati adsorpcionih izotermi prikazani su na slikama od 3.36 do 3.39, dok su u tabelama 3.13 i 3.14 dati karakteristični parametri Langmuirovog, Frojndlihovog i Temkinovog modela, dobijeni obradom eksperimentalnih podataka.



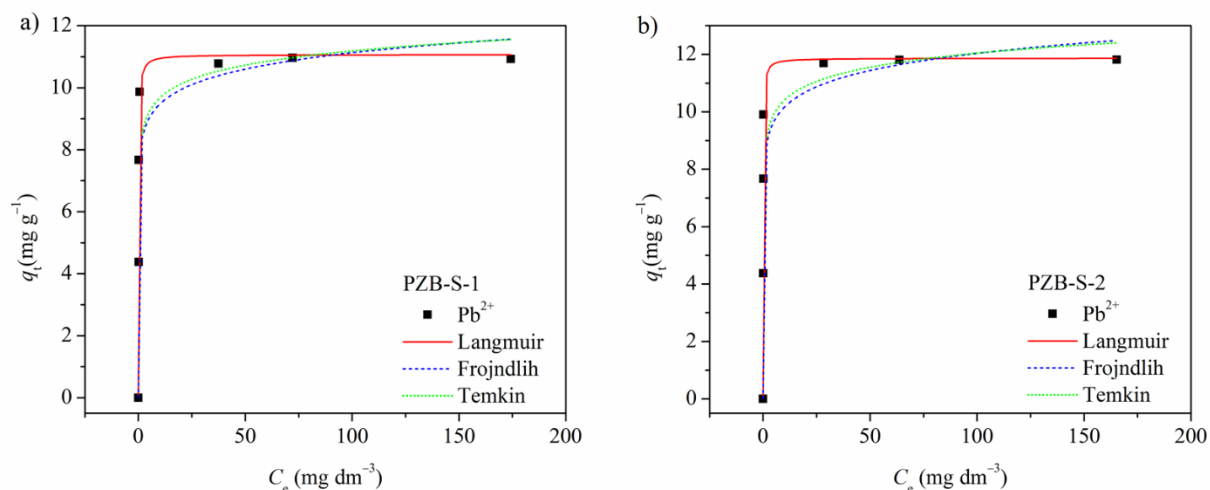
Slika 3.36. Adsorpcione izoterme adsorpcije Co^{2+} jona na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1.



Slika 3.37. Adsorpcione izoterme adsorpcije Ni^{2+} jona na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1.



Slika 3.38. Adsorpcione izoterme adsorpcije Zn^{2+} jona na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1.



Slika 3.39. Adsorpcione izoterme adsorpcije Pb^{2+} jona na adsorbentu: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1.

Tabela 3.13. Parametri primenjenih adsorpcionih izoterme za adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-1.

Adsorpciona izoterma (PZB-S-1)		Joni			
		Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
Langmuir	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	4,476	4,773	4,970	11,070
	$k_L (\text{mg}^{-1})$	0,071	0,081	0,736	8,747
	R^2	0,974	0,986	0,986	0,952
Frejndlih	$k_F (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	1,826	2,015	2,020	8,061
	n	6,348	6,530	6,285	14,280
	R^2	0,946	0,949	0,956	0,859
Temkin	$k_T (\text{dm}^3 \text{g}^{-1})$	5,504	6,819	5,375	242967,665
	$b (\text{J mol}^{-1})$	0,604	0,631	0,675	0,658
	R^2	0,953	0,959	0,964	0,879

Tabela 3.14. Parametri primenjenih adsorpcionih izoterme za adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-2.

Adsorpcione izoterme (PZB-S-2)		Joni			
		Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
Langmuir	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	4,511	4,952	5,007	11,868
	$k_L (\text{mg}^{-1})$	0,113	0,132	0,179	11,993
	R^2	0,993	0,993	0,990	0,887
Frejndlih	$k_F (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	2,251	2,550	2,864	8,587
	n	7,939	8,252	9,558	13,630
	R^2	0,981	0,966	0,985	0,847
Temkin	$k_T (\text{dm}^3 \text{g}^{-1})$	32,912	42,929	197,054	229,021,432
	$b (\text{J mol}^{-1})$	0,500	0,537	0,471	0,711
	R^2	0,984	0,971	0,987	0,853

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama od 3.36 do 3.39 i u tabelama 3.13 i 3.14 može se zaključiti da se adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na adsorbentima PZB-S-1 i PZB-S-2 najbolje opisuje Langmuirovim modelom, koji je pokazao najveće vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) u poređenju sa ostalim primenjenim modelima. Vrednosti R^2 za Langmuirov model iznosile su 0,974 i 0,993 za Co^{2+} , 0,986 i 0,993 za Ni^{2+} , 0,986 i 0,990 za Zn^{2+} , odnosno 0,952 i 0,887 za Pb^{2+} jone na adsorbentima PZB-S-1 i PZB-S-2, redom. Dobijeni rezultati ukazuju da se adsorpcija odvija na energetski homogenim aktivnim mestima uz formiranje monosloja adsorbovanih jona, pri čemu se pretpostavlja odsustvo međusobnih interakcija između adsorbovanih jona. Dobijeni rezultati u skladu su sa prethodno objavljenim istraživanjima adsorpcije jona teških metala na keramičkim adsorbentima na bazi kaolina sinterovanog na 800 °C [243].

Najveće vrednosti Langmuirove konstante (k_L) dobijene su za adsorpciju Pb^{2+} jona na oba adsorbenta, dok su vrednosti ove konstante za Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} bile niže i međusobno slične. Ovakvi rezultati ukazuju na izraženiji afinitet adsorbenata PZB-S-1 i PZB-S-2 prema Pb^{2+} jonima u odnosu na ostale ispitivane jone. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti (q_m) izračunati primenom Langmuirovog modela bili su nešto viši od eksperimentalno dobijenih vrednosti i iznosili su 4,476–4,511 mg g^{-1} za Co^{2+} , 4,773–4,952 mg g^{-1} za Ni^{2+} , 4,970–5,007 mg g^{-1} za Zn^{2+} i 11,070–11,868 mg g^{-1} za Pb^{2+} jone.

Frojdlihov model pretpostavlja adsorpciju na energetski heterogenoj površini adsorbenta sa mogućim međusobnim interakcijama između adsorbovanih jona. U poređenju sa Langmuirovim modelom, Frojdlihov model pokazao je niže vrednosti koeficijenta determinacije. Vrednosti R^2 iznosile su 0,946 i 0,981 za Co^{2+} , 0,949 i 0,966 za Ni^{2+} , 0,956 i 0,985 za Zn^{2+} , odnosno 0,847 i 0,859 za Pb^{2+} jone na adsorbentima PZB-S-1 i PZB-S-2, redom.

Parametar n kod Frojdlihovog modela predstavlja meru intenziteta adsorpcije i pruža informacije o prirodi procesa. Vrednosti n jednake 1 ukazuju na linearnu adsorpciju, vrednosti manje od 1 karakteristične su za hemisorpciju, dok vrednosti veće od 1 ukazuju na dominantan doprinos fisorpcije. Istovremeno, vrednosti n u opsegu od 1 do 10 smatraju se pokazateljem povoljnog procesa adsorpcije [244]. Dobijene vrednosti parametra n (tabela 3.13 i 3.14) bile su veće od 1 za sve ispitivane jone, što ukazuje da fisorpcija ima uticaj na mehanizama adsorpcije na PZB-S-1 i PZB-S-2. Imajući u vidu bolje slaganje eksperimentalnih podataka sa Langmuirovim modelom, može se zaključiti da je adsorpcija pretežno ograničena formiranjem monosloja na homogenim aktivnim mestima, uz izvestan doprinos fizičkih interakcija.

Vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) dobijene za Temkinov izotermni model bile su nešto više u odnosu na vrednosti Frojdlihovog modela. Vrednosti koeficijenta determinacije R^2 iznosile su 0,953 i 0,984 za Co^{2+} , 0,959 i 0,971 za Ni^{2+} , 0,964 i 0,987 za Zn^{2+} , i 0,879 i 0,853 za Pb^{2+} na PZB-S-1 i PZB-S-2, redom. Dobijeni rezultati ukazuju da Temkinov model takođe zadovoljavajuće opisuje proces adsorpcije ispitivanih jona. Temkinova konstanta (k_T) pokazala je najveće vrednosti pri adsorpciji Pb^{2+} jona, zatim Zn^{2+} i Ni^{2+} jona, dok su najniže vrednosti dobijene za Co^{2+} jone. Ovakav trend može se dovesti u vezu sa razlikama u fizičko-hemijskim svojstvima ispitivanih jona, uključujući njihov jonski radijus i afinitet prema aktivnim mestima na PZB-S-1 i PZB-S-2.

U tabeli 3.15 prikazani su adsorpcioni kapaciteti zeolita i glina različitog porekla primenjenih za uklanjanje Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona.

Tabela 3.15. Uporedni rezultati adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na različitim adsorbentima.

Adsorbent	Jon	C_0 (mg dm^{-3})	Ads. / rastvor (g / cm^3)	t (h)	T (°C)	q_m (mg g^{-1})	Lit.
Klinoptilolit, Zlatokop Serbija	Ni^{2+}	100–600	1 / 100	24	25	4,48	[245]
Prirodni zeolit, Filipini	Ni^{2+}	100–300	3 / 100	1		5,552	[246]
Modifikovani (dialkil fosfinska kiselina) klinoptilolit, Južna Afrika	Co^{2+} , Ni^{2+}	50–900	10 / 100	5	25	8,82 8,90	[247]
Prirodni zeolite, Iran	Pb^{2+} , Co^{2+}	1–12,5	1 / 1000	1.5	25	12,16; 8,97	[248]
Modifikovani (HCl) klinoptilolit, Ukrajna	Pb^{2+} , Ni^{2+}	10–800	0,5 / 200	68	AT	26,81 15,55	[249]
Bentonit, Indija	Pb^{2+}	1–180	6 / 1000	2	AT	26,3	[250]
Bentonit/zeolit 50/50%, Jordan	Ni^{2+} , Co^{2+}	5–50	10 / 50000	12	AT	33,0; 2,73	[251]
Bentonit termički obrađen na 200 °C	Zn^{2+}	10–140	0,5 / 1000	/	30	4,54	[252]
Prirodni zeolite, Vranjska Banja Srbija	Pb^{2+} , Zn^{2+}	10–500	4 / 1000	96	25	27,174 3,926	[253]
Klinoptilolit, Srbija	Zn^{2+}	10–600	1 / 1000	24	25	12,0	[254]
Zeolit, Slovačka	Zn^{2+}	1–2000	1 / 1000	2	25	2,29	[255]
Keramizit	Pb^{2+}	10–70	2 / 1000	24	25	15,96	[123]

AT – ambijentalna temperatura

Vrednost q_m izračunata je primenom Langmuirovog adsorpcionog modela.

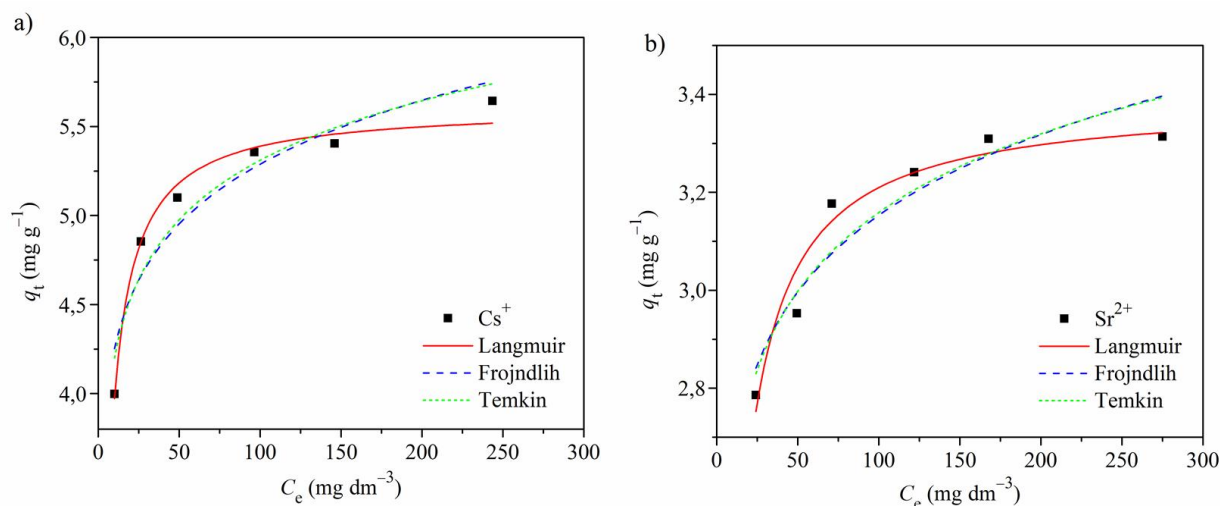
Adsorbenti PZB-S-1 i PZB-S-2 pokazuju nešto niži adsorpcioni kapacitet u odnosu na adsorbente prikazane u tabeli 1.15, što se može objasniti činjenicom da adsorbenti prikazani u tabeli 1.15 nisu sinterovani na visokim temperaturama i primenjeni su u praškastom obliku, koji obezbeđuje veću specifičnu površinu i bolju dostupnost aktivnih mesta za adsorpciju.

Uprkos nešto nižim adsorpcionim kapacitetima, ovakav oblik adsorbenta pruža značajne praktične prednosti, uključujući jednostavniju separaciju iz tretirane vode, veću mehaničku stabilnost i mogućnost direktne primene u protočnim sistemima, čime se eliminiše potreba za dodatnim postupcima izdvajanja adsorbenta iz vodenog rastvora nakon završetka procesa adsorpcije.

Jedan od ključnih faktora koji je doprineo nešto nižem adsorpcionom kapacitetu jeste proces sinterovanja, tokom kojeg je došlo do delimičnog narušavanja kristalne strukture zeolita i smanjenja njegove kristalichnosti. Ove strukturne promene dovele su do smanjenja broja dostupnih aktivnih mesta na PZB-S-1 i PZB-S-2, što se direktno odražava na adsorpciona svojstva materijala.

3.3.2.2. Adsorpcione izoterme Cs^+ i Sr^{2+} na PZB-S-1

Grafički prikaz dobijenih rezultata adsorpcionih izoterma prikazan je na slici 3.40, a u tabeli 3.16 prikazani su karakteristični parametri adsorpcionih izoterma.



Slika 3.40. Adsorpcione izoterme na PZB-S-1: a) Cs^+ i b) Sr^{2+} jona

Tabela 3.16. Parametri adsorpcijskih izoterma za adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1.

Adsorpciona izoterma (PZB-S-1)		Cs^+	Sr^{2+}
Langmuir	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	5,611	3,390
	$k_L (\text{mg}^{-1})$	0,242	0,178
	R^2	0,982	0,937
Frojdnljeh	$k_F (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	3,418	2,247
	n	10,553	13,597
	R^2	0,890	0,864
Temkin	$k_T (\text{dm}^3 \text{g}^{-1})$	603,390	8023,300
	$b (\text{J mol}^{-1})$	0,482	0,232
	R^2	0,917	0,881

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 3.40 i u tabeli 3.16 može se zaključiti da se adsorpcija Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1 najbolje opisuje Langmuirovim izotermnim modelom, koji je pokazao najveće vrednosti koeficijenta determinacije u poređenju sa ostalim primenjenim modelima. Vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) za Langmuirov model iznosile su 0,982 i 0,937 za adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona, redom.

Dobijeni rezultati ukazuju da se adsorpcija odvija na energetski homogenim aktivnim mestima uz formiranje monosloja adsorbovanih jona. Adsorpcija Cs^+ i Sr^{2+} jona na prirodnim zeolitima se takođe uspešno opisuje Langmuirovim izotermnim modelom [216,256].

Iako je Langmuirov model pokazao najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima, relativno visoke vrednosti koeficijenta determinacije dobijene za Frojndlihov i Temkinov model ukazuju da se ni ovi modeli ne mogu u potpunosti isključiti iz razmatranja. Veće vrednosti konstante K_f dobijene Frojndlihovim modelom za adsorpciju Cs^+ jona u odnosu na Sr^{2+} jone ukazuju na izraženiji afinitet PZB-S-1 prema Cs^+ jonima. Dobijeni rezultati potvrđuju da porozna keramika na bazi prirodnog zeolita i bentonita predstavlja perspektivan adsorbent za uklanjanje Cs^+ i Sr^{2+} jona iz vodenih rastvora.

Radi poređenja dobijenih rezultata sa prethodno objavljenim istraživanjima, u tabeli 3.17 prikazane su vrednosti adsorpcionog kapaciteta različitih adsorbenata primenjenih za uklanjanje Cs^+ i Sr^{2+} jona iz vodenih rastvora.

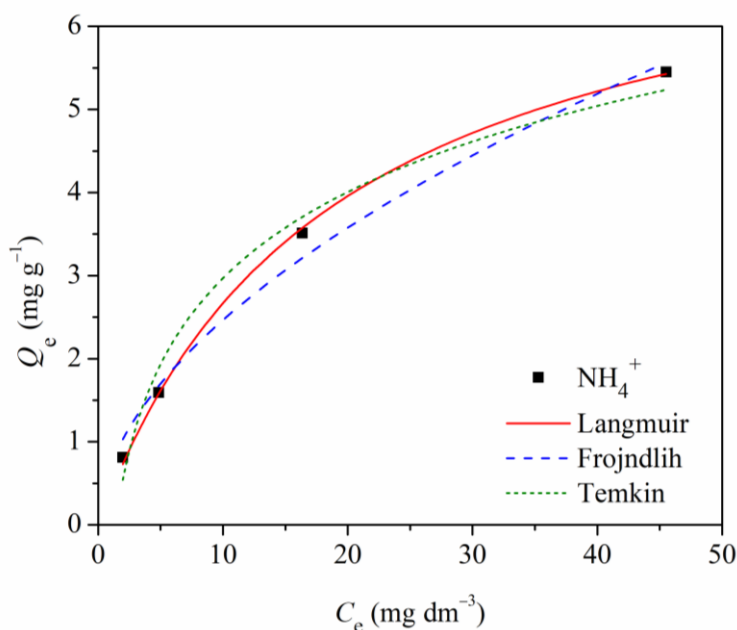
Tabela 3.17. Uporedni rezultati adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} na različitim adsorbentima.

Adsorbent	q_m (mg g ⁻¹)		Lit.
	Cs^+	Sr^{2+}	
Zeolitni tuf, Rumunija	11,46	13,46	[216]
Aktivirani bentonit	7,28	8,51	[220]
Mermer	2,373	2,094	[257]
3D štampani sunder na bazi Pruski plavo i PVA	4,082	/	[258]
3D štampani sunder na bazi Pruski plavo i PLA	3,67	/	[259]
PZB-S-1	5,611	3,390	ova studija
Vrednost q_m izračunata je primenom Langmuirovog adsorpcionog modela.			

Poređenje rezultata u tabeli 3.17 pokazuje da je adsorpcioni kapacitet (q_m) uzorka PZB-S-1 niži u odnosu na neorganske adsorbenate prijavljene u literaturi. Međutim, ostvarene vrednosti adsorpcionog kapaciteta više su od onih koje su prijavljene za pojedine organske adsorbente. Prilikom poređenja rezultata treba imati u vidu da razlike u hemijskom sastavu adsorbenata, njihovoj mikrostrukтури, uslovima sinteze imaju značajn uticaj na postignute adsorpcione kapacitete.

3.3.2.1. Modelovanje adsorpcionih izotermi NH_4^+ jona na PZK-S-3

Eksperimentalni rezultati adsorpcionih izotermi NH_4^+ jona na PZK-S-3 prikazani su na slici 3.41, dok su karakteristični parametri odgovarajućih adsorpcionih modela prikazani u tabeli 3.18, što omogućava poređenje njihove uspešnosti u opisu procesa adsorpcije.



Slika 3.41. Adsorpcione izoterme vezivanja NH_4^+ na PZK-S-3.

Tabela 3.18. Parametri adsorpcijskih izoterma za NH_4^+ jone na PZK-S-3.

Adsorpciona izoterma (PZK-S-3)		NH_4^+
Langmuir	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	7,660
	$k_L (\text{mg}^{-1})$	0,053
	R^2	0,998
Frojdlih	$k_F (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	0,716
	n	1,863
	R^2	0,982
Temkin	$k_T (\text{dm}^3 \text{ g}^{-1})$	1,495
	$b (\text{J mol}^{-1})$	0,729
	R^2	0,972

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 3.41 i u tabeli 3.18 može se zaključiti da se adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3 najbolje opisuje Langmuirovim izotermnim modelom, koji pokazuje najveću vrednost koeficijenta determinacije ($R^2 > 0,998$) u poređenju sa ostalim primenjenim modelima. Dobijeni rezultati ukazuju da se adsorpcija odvija na energetski homogenim aktivnim mestima uz formiranje monosloja adsorbovanih jona. Imajući u vidu rezultate kinetičkih i termodinamičkih ispitivanja, može se zaključiti da je dominantan mehanizam vezivanja NH_4^+ jona jonska izmena [229,230,260].

Maksimalni adsorpcioni kapacitet (q_m) određen Langmuirovim modelom iznosio je $7,66 \text{ mg g}^{-1}$. Adsorpcioni kapacitet ispitivane porozne keramike upoređen je sa vrednostima navedenim u literaturi za različite vrste adsorbenata, a rezultati poređenja prikazani su u tabeli 3.19.

Tabela 3.19. Uporedni rezultati adsorpcije NH_4^+ jona na različitim adsorbentima.

Adsorbent	Adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1})	pH	Koncentracija NH_4^+ (mg dm^{-3})	Lit.
Kompozit ugljenik/zeolit	7,40	7	5–160	[127]
Keramika na bazi gline i zeolita sinterovana na 600 °C tokom 1,5 h	75,5	/	2500–10000	[122]
Bentonit	7,391	/	100–100	[134]
Prirodni zeolit modifikovan NaNO_3 kalcinisan na 400 °C	16,96	5-8	1–20	[169]
Biougalj kore ananasa	5,60	9	15–100	[225]
Hibrid od prirodnog zeolita i montmorilonita	22,68	7	10–1000	[228]
Zeolit modifikovan sukcinskom kiselonom	14,97	8	50	[229]
Porozni pelet od modifikovanog zeolita sukcinskom kiselinom na 550 °C tokom 2 h	9,96	8	50	[229]
Zeolit NaA sintetisan iz livničke prašine	37,81	7	5–500	[230]
Prirodni zeolit, Iran	1,276	7	10–120	[261]
Prirodni klinoptilolit, Kina	2,128	6	11,12–115,16	[262]
Klinoptilolit, Novi Zeland	6,56	7,5	10–200	[263]
Prirodni zeolit, Kina	3,74	7	5–100	[264]
Klinoptilolit, Kina	5,37	7	5–100	[264]
Zeolit modifikovan hitozanom	1,145	/	2–12	[265]
Zeolit sintetisan od letećeg pepela	18,35	/	10–100	[266]
Zeolit sintetisan od letećeg pepela	15,43	8	40–400	[267]
PZK-S-3	7,66	8,5	10–100	ova studija
Vrednost q_m izračunata je primenom Langmuirovog adsorpcionog modela.				

Poređenjem dobijenih rezultata sa literaturnim podacima prikazanim u tabeli 3.19 može se uočiti da je maksimalni adsorpcioni kapacitet adsorbenta PZK-S-3 nešto veći u odnosu na adsorpcione kapacitete dobijene za prirodne zeolite. Sa druge strane, sintetski i modifikovani zeoliti pokazuju znatno veće adsorpcione kapacitete u poređenju sa prirodnim zeolitima, uključujući i adsorbent PZK-S-3.

Najveći adsorpcioni kapacitet među prikazanim adsorbentima zabeležen je za keramički adsorbent na bazi zeolita i gline, čiji je kapacitet bio približno deset puta veći od kapaciteta uzorka PZK-S-3 [122]. U navedenoj literaturi adsorbent je sinterovan na 600 °C tokom 1,5 h. Tako visok

adsorpcioni kapacitet pripisan je specifičnom sastavu sirovina, odnosno većem sadržaju Na^+ jona, kao i nižoj temperaturi sinterovanja u odnosu na uslove primenjene u ovoj disertaciji, što je verovatno doprinelo boljem očuvanju jono-izmenjivačkih svojstava zeolitne strukture.

U literaturi je takođe pokazano da termička obrada može značajno uticati na adsorpciona svojstva zeolita. Naime, prilikom poređenja adsorpcionih karakteristika modifikovanog zeolita u obliku praha i poroznih peleta izrađenih od istog materijala utvrđeno je da sinterovanje na $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 2 h dovodi do delimičnog narušavanja strukture zeolita, što za posledicu ima smanjenje adsorpcionog kapaciteta za NH_4^+ jone [229].

3.3.3. Termodinamika adsorpcije

Pored određivanja adsorpcionih izoterma, za potpunije razumevanje mehanizma adsorpcije ispitivan je i uticaj temperature na proces adsorpcije. U tu svrhu određeni su osnovni termodinamički parametri procesa, odnosno promena entalpije ($\Delta H^{\ominus}$), entropije ($\Delta S^{\ominus}$) i Gibsove energije ($\Delta G^{\ominus}$) adsorpcije.

3.3.3.1. Termodinamika adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2

Za određivanje termodinamičkih parametara adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona, eksperimenti su sprovedeni pri početnoj koncentraciji datih jona od 100 mg dm^{-3} i temperaturama od 25, 35 i $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na osnovu eksperimentalnih rezultata izračunate su vrednosti promene entalpije ($\Delta H^{\ominus}$), promene entropije ($\Delta S^{\ominus}$) i Gibsove energije ($\Delta G^{\ominus}$), koje su prikazane u tabeli 3.20.

Pozitivne vrednosti promene entalpije ($\Delta H^{\ominus}$) ukazuju da je adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2 endotermne prirode. Vrednosti $\Delta H^{\ominus}$ predstavljaju značajan pokazatelj mehanizma adsorpcije i mogu se koristiti za razlikovanje fizičke i hemijske adsorpcije. Prema literaturnim podacima, pri vrednostima $\Delta H^{\ominus}$ u opsegu od 0 do 20 kJ mol^{-1} dominira fizisorpcija, u opsegu od 20 do 80 kJ mol^{-1} mogu istovremeno biti zastupljene fizisorpcija i hemisorpcija, dok vrednosti od 80 do 400 kJ mol^{-1} ukazuju na dominantan doprinos hemisorpcije [268]. Na osnovu dobijenih vrednosti $\Delta H^{\ominus}$ može se zaključiti da se adsorpcija Pb^{2+} i Ni^{2+} jona na PZB-S-2 odvija kombinovanim mehanizmom fizisorpcije i hemisorpcije, dok je adsorpcija Co^{2+} i Zn^{2+} jona pretežno zasnovana na mehanizmu fizisorpcije. Dobijenih vrednosti $\Delta H^{\ominus}$ adsorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 ukazuju na mehanizam fizisorpcije.

Pozitivne vrednosti promene entropije ($\Delta S^{\ominus}$) ukazuju na povećanje neuređenosti sistema na granici faza adsorbent-rastvor tokom procesa adsorpcije. Ovakvo ponašanje može se objasniti preraspodelom energije i promenama u organizaciji jona teških metala i molekula rastvarača tokom vezivanja datih jona za aktivna mesta PZB-S-1 i PZB-S-2. Na početku procesa najveći deo jona nalazi se slobodno raspoređen u rastvoru, dok se tokom adsorpcije povećava broj jona vezanih za površinu i unutrašnju poroznu strukturu adsorbenta, što dovodi do povećanja ukupne entropije sistema [269]. Pored toga, pozitivne vrednosti $\Delta S^{\ominus}$ ukazuju na visok afinitet adsorbenta prema jonima teških metala i potvrđuju da se proces adsorpcije odvija uz povećanje spontanosti sa porastom temperature. U literaturi se takođe navodi da ovakve vrednosti $\Delta S^{\ominus}$ mogu ukazivati na stabilno vezivanje jona za površinu adsorbenta [270].

Negativne vrednosti Gibsove energije ($\Delta G^{\ominus}$) potvrđuju da je proces adsorpcije termodinamički povoljan i spontan. U slučaju adsorpcije Pb^{2+} jona vrednosti $\Delta G^{\ominus}$ bile su negativne

pri svim ispitivanim temperaturama, što ukazuje da se adsorpcija spontano odvija u celom ispitivanom temperaturnom opsegu. Istovremeno, sa porastom temperature vrednosti $\Delta G^\ominus$ postajale su sve negativnije, što potvrđuje da povećanje temperature dodatno favorizuje adsorpciju Pb^{2+} jona.

Tabela 3.20. Termodinamički parametri adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2.

Adsorbent	Jon	T (°C)	$\Delta G^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	R^2
PZB-S-1	Co^{2+}	25	0,879			
		35	0,652	7,629	0,023	0,940
		45	0,426			
	Ni^{2+}	25	0,691			
		35	0,329	11,467	0,036	0,918
		45	-0,033			
	Zn^{2+}	25	0,983			
		35	0,513	14,999	0,047	0,944
		45	0,042			
	Pb^{2+}	25	-15,802			
		35	-16,840	15,136	0,104	0,992
		45	-17,878			
PZB-S-2	Co^{2+}	25	0,682			
		35	0,163	16,161	0,052	0,989
		45	-0,357			
	Ni^{2+}	25	0,591			
		35	-0,173	23,385	0,076	0,933
		45	-0,938			
	Zn^{2+}	25	0,439			
		35	-0,168	18,501	0,061	0,998
		45	-0,774			
	Pb^{2+}	25	-15,917			
		35	-17,342	26,530	0,142	0,970
		45	-18,766			

Kod adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} jona uočen je prelaz vrednosti $\Delta G^\ominus$ iz pozitivnog u negativan domen sa povećanjem temperature sa 25 na 45 °C, što ukazuje da proces postaje spontano povoljan tek pri višim temperaturama. Sličan trend zabeležen je i u prethodnim istraživanjima adsorpcije Co^{2+} i Ni^{2+} jona na kaolinitu, kao i Ni^{2+} jona na prirodnom zeolitu, gde je pokazano da povećanje temperature doprinosi povećanju spontane prirode procesa adsorpcije [271,272].

Dobijeni termodinamički parametri ukazuju da povećanje temperature povoljno utiče na adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2. Endotermni karakter procesa, pozitivne vrednosti $\Delta S^\ominus$ i opadanje vrednosti $\Delta G^\ominus$ sa porastom temperature potvrđuju da je temperatura jedan od ključnih faktora koji određuje efikasnost adsorpcije. Povećanje temperature doprinosi većoj pokretljivosti jona u rastvoru, intenzivnijoj difuziji do aktivnih mesta i efikasnijem ostvarivanju interakcija između jona teških metala i PZB-S-1 i PZB-S-2.

3.3.3.2. Termodinamika adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1

Radi sagledavanja uticaja temperature na proces adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona, određeni su termodinamički parametri adsorpcije na uzorku PZB-S-1. Eksperimenti su izvedeni pri početnoj koncentraciji rastvora od 100 mg dm^{-3} i temperaturama od 25, 35 i 45 °C (slika 3.44). Na osnovu eksperimentalnih rezultata izračunate su vrednosti promene entalpije ($\Delta H^\ominus$), promene entropije ($\Delta S^\ominus$) i Gibsove energije ($\Delta G^\ominus$), koje su prikazane u tabeli 3.21. Dobijeni parametri omogućavaju procenu spontanosti procesa adsorpcije, njegovog energetskog karaktera i uticaja temperature na efikasnost vezivanja Cs^+ i Sr^{2+} jona.

Tabela 3.21. Termodinamički parametri adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1.

Jon	T (°C)	$\Delta G^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	R^2
Cs^+	25	-0,070	6,287	0,021	0,866
	35	-0,283			
	45	-0,497			
Sr^{2+}	25	2,252	7,636	0,018	0,890
	35	2,072			
	45	1,891			

Pozitivne vrednosti promene entalpije ($\Delta H^\ominus$) ukazuju da je adsorpcija Cs^+ i Sr^{2+} jona na uzorku PZB-S-1 endoterman proces. Negativne vrednosti Gibsove energije ($\Delta G^\ominus$) izračunate su samo kod adsorpcije Cs^+ jona, što potvrđuje da se ovaj proces spontano odvija u ispitivanom temperaturnom opsegu.

Istovremeno, sa porastom temperature vrednosti $\Delta G^\ominus$ postajale su negativnije, što ukazuje da povećanje temperature dodatno favorizuje adsorpciju Cs^+ jona. Ovakav trend odgovara ponašanju uočenom pri adsorpciji Pb^{2+} jona na adsorbentima PZB-S-1 i PZB-S-2. Kod adsorpcije Sr^{2+} jona na PZB-S-1, vrednosti $\Delta G^\ominus$ ostale su pozitivne pri svim ispitivanim temperaturama, ali su se smanjivale sa porastom temperature. To ukazuje da proces adsorpcije Sr^{2+} jona u ispitivanom temperaturnom opsegu nije spontano termodinamički povoljan. Sličan trend uočen je i pri adsorpciji Co^{2+} i Ni^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1.

3.3.3.3. Termodinamika adsorpcije NH_4^+ na PZK-S-3

Termodinamička priroda adsorpcije NH_4^+ jona ispitivana je na 25, 35 i 45 °C. U tabeli 3.22 su prikazani termodinamički parametri adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3.

Tabela 3.22. Termodinamički parametri adsorpcije NH_4^+ jona.

Adsorbent	T (°C)	$\Delta G^\ominus$ (KJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\ominus$ (KJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus$ (KJ mol ⁻¹)	R^2
PZK-S-3	25	-3,566	-37,035	-0,112	0,987
	35	-2,443			
	45	-1,320			

Negativne vrednosti $\Delta G^\ominus$ ukazuju na spontan karakter procesa adsorpcije NH_4^+ jona. Tendencija povećanja $\Delta G^\ominus$ sa porastom temperature, odnosno prelazak ka manje negativnim

vrednostima, ukazuje da povećanje temperature smanjuje termodinamičku pogodnost procesa adsorpcije.

Negativna vrednost ΔH° ukazuje na egzotermnu prirodu adsorpcionog procesa, dok negativna vrednost ΔS° ukazuje na smanjenje stepena neuređenosti sistema tokom adsorpcije. Na osnovu dobijenih termodinamičkih parametara može se zaključiti da je adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3 egzoterman proces.

Slične termodinamičke ponašanje primećeno je kod adsorpcije NH_4^+ na modifikovanom prirodnom klinoptilolitu i sintetskom zeolitu NaA [230,233].

3.4. Desorpcija

Ispitivanje desorpcije predstavlja važan deo karakterizacije adsorbenata, jer omogućava procenu stabilnosti veza između adsorbovanih jona i površine adsorbenta, kao i mogućnosti njegove regeneracije i ponovne upotrebe. Rezultati dobijeni ispitivanjem desorpcije sa zasićenih adsorbenata daju podatke o stepenu zadržavanja adsorbovanih vrsta i efikasnosti njihove desorpcije, što je značajno za izbor odgovarajućeg postupka regeneracije, procenu ekonomske opravdanosti procesa i definisanje mogućnosti bezbednog odlaganja ili ponovne upotrebe adsorbenta. Efikasnost desorpcije i mogućnost recikliranja predstavljaju važne pokazatelje potencijala adsorbenta za industrijsku primenu [273].

3.4.1. Desorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} sa PZB-S-1 i PZB-S-2

Rezultati eksperimenta desorpcije u rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} i rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ prikazani su u tabeli 3.23.

Eksperimenti desorpcije sprovedeni u rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} nisu pokazali značajnu efikasnost desorpcije, zbog čega se adsorbenti PZB-S-1 i PZB-S-2 ne mogu efikasno regenerisati i ponovo koristiti u narednim ciklusima adsorpcije. Efikasnost desorpcije u pomenutom rastvoru iznosila je 0,95–1,08% za Pb^{2+} , 1,62–12,73% za Zn^{2+} , 0,96–2,86% za Ni^{2+} i 10,20–18,67% za Co^{2+} jone.

Nasuprot tome, primenom rastvora HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ postignuta je gotovo potpuna desorpcija Co^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona adsorbovanih na PZB-S-1 i PZB-S-2, pri čemu je efikasnost desorpcije u svim slučajevima bila veća od 98%. Međutim, desorpcija Ni^{2+} jona bila je samo delimično uspešna, sa efikasnošću u opsegu 52,06–81,73%. Prema istraživanju desorpcije jona teških metala [274] primenom rastvora jakih kiselina, kao što je HCl, zaključeno je da se ona zasniva na mehanizmu jonske izmene, pri čemu H^+ joni zamenjuju adsorbovane jone teških metala na aktivnim mestima adsorbenta. Stoga se uspešna desorpcija jona metala rastvorom HCl može smatrati potvrdom da je njihovo vezivanje za adsorbent dominantno ostvareno mehanizmom jonske izmene.

U rastvoru simulirane kisele kiše nije zabeležena desorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona sa PZB-S-1 i PZB-S-2, zbog čega odgovarajući rezultati nisu prikazani. Odsustvo desorpcije i stabilno vezivanje Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona strukturu PZB-S-1 i PZB-S-2 ukazuju na mogućnost njihove stabilne imobilizacije u keramičkoj strukturi. Ovakva svojstva mogu biti značajna za bezbedno zbrinjavanje iskorišćenih adsorbenta i njihovu potencijalnu primenu u oblasti građevinskih materijala.

Kod adsorbenata niske proizvodne cene regeneracija nije uvek ekonomski opravdana, jer troškovi regeneracionog postupka mogu premašiti troškove proizvodnje novog adsorbenta. Zbog toga je u takvim slučajevima neophodno razmotriti mogućnosti njihovog bezbednog odlaganja ili sekundarne primene iskorišćenih adsorbenata. Jedna od potencijalnih primena iskorišćenih adsorbenata jeste njihova upotreba kao termoizolacionih i zvučnoizolacionih elemenata u građevinarstvu. Dobijeni uzorci PZB-S-1 i PZB-S-2 mogu se oblikovati u različite geometrijske forme primenom odgovarajućih kalupa, što omogućava proizvodnju elemenata prilagođenih različitim građevinskim zahtevima. Na taj način iskorišćeni adsorbenti ne bi predstavljali otpad, već bi mogli biti ponovo iskorišćeni kao proizvodi sa dodatom vrednošću. Time bi se smanjila količina generisanog otpada i unapredila održivost procesa prečišćavanja vode, u skladu sa principima cirkularne ekonomije.

Tabela 3.23. Desorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona sa PZB-S-1 i PZB-S-2 u rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} i rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Adsorbent	Jon	C_0 (mg dm^{-3})	NaCl (1 mol dm^{-3})		HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)	
			ED (%)	Desorbovana koncentracija (mg dm^{-3})	ED (%)	Desorbovana koncentracija (mg dm^{-3})
PZB-S-1	Co^{2+}	100	10,20	0,406	98,55	3,923
		200	11,52	0,468	98,99	4,025
	Ni^{2+}	100	0,96	0,040	52,07	2,192
		200	1,36	0,059	71,59	3,101
	Zn^{2+}	100	1,62	0,069	96,49	4,212
		200	9,18	0,413	96,53	4,436
	Pb^{2+}	100	0,95	0,094	99,66	9,838
		200	0,96	0,105	99,59	10,881
PZB-S-2	Co^{2+}	100	12,12	0,492	99,45	4,039
		200	18,67	0,794	99,25	4,223
	Ni^{2+}	100	1,99	0,086	78,16	3,372
		200	2,84	0,133	81,73	3,827
	Zn^{2+}	100	2,56	0,118	97,37	4,559
		200	12,73	0,614	98,21	4,743
	Pb^{2+}	100	0,97	0,095	99,74	9,864
		200	1,08	0,128	99,48	11,748

3.4.2. Desorpcija Cs^+ i Sr^{2+} sa PZB-S-1

Suštinski aspekt adsorpcije radioaktivnih izotopa ^{137}Cs i ^{90}Sr je njihovo konačno odlaganje. Adsorbent se obično nakon upotrebe odlazi u skladišta, gde na njih ne mogu uticati faktori životne sredine kao što su kisele kiše i podzemne vode [275]. U okviru ovog rada izvedeni su eksperimenti desorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona sa PZB-S-1 u rastvoru simulirane kisele kiše pH 5,6, rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} i rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Rezultati desorpcije prikazani su u tabeli 3.24.

Tabela 3.24. Desorpcija Cs^+ i Sr^{2+} jona sa PZB-S-1 u rastvoru simulirane kisele kiše pH 5,6, rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} i rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Adsorbent	Jon	SKK (pH 5,6)		NaCl (1 mol dm^{-3})		HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)	
		ED (%)	Desorbovana koncentracija (mg dm^{-3})	ED (%)	Desorbovana koncentracija (mg dm^{-3})	Efikasnost desorpcije (%)	Desorbovana koncentracija (mg dm^{-3})
PZB-S-1	Cs^{2+}	2,35	0,119	55,36	2,823	52,33	2,669
	Sr^{2+}	14,73	0,468	70,68	2,246	85,87	2,723

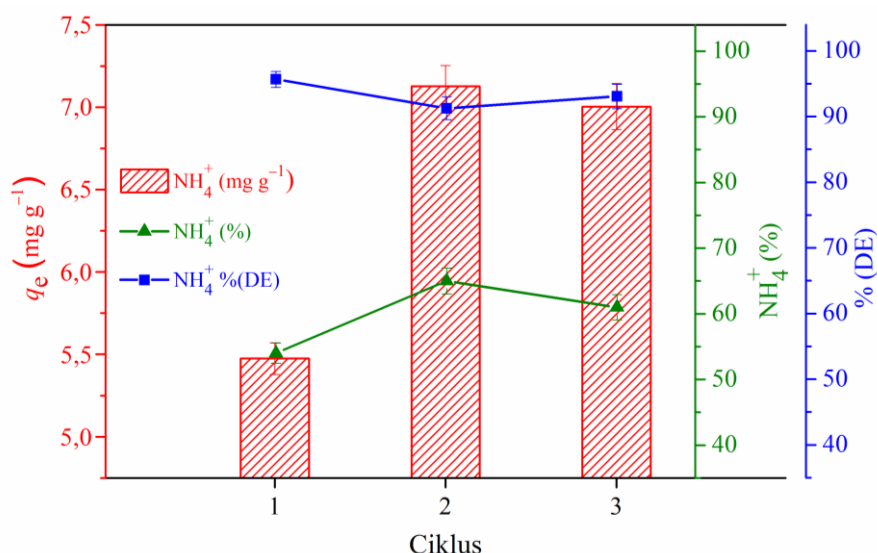
Nasuprot rezultatima u prethodnom poglavlju dobijenim za jone teških metala, u rastvoru simulirane kisele kiše zabeležena je blaga desorpcija Cs^+ i Sr^{2+} jona, pri čemu je efikasnost desorpcije iznosila 2,35 % za Cs^+ jone i 14,73 % za Sr^{2+} jone. Pored veoma niskog stepena desorpcije, rezultati ukazuju na snažno zadržavanje Cs^+ i Sr^{2+} jona u strukturi PZB-S-1. Slična svojstva zabeležena su i za klinoptilolit u uslovima simulirane podzemne vode, gde se Cs^+ i Sr^{2+} joni čvrsto vezuju za strukturu zeolita, kod kojeg je takođe utvrđena veoma ograničena desorpcija datih jona [275]. Prema preporukama Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA-424) [240], prirodni zeoliti i gline mogu značajno smanjiti pokretljivost rastvorenih radionuklida i drugih katjona, zbog čega se smatraju pogodnim materijalima za primenu u zaštitnim barijerama i sistemima za remedijaciju kontaminiranih voda. U tom kontekstu, porozna keramika PZB-S-1 pokazuje potencijal za primenu u zaštitnim barijerama namenjenim zadržavanju radionuklida ^{137}Cs i ^{90}Sr .

Primenom rastvora NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} postignuta je znatno veća efikasnost desorpcije, koja je u oba slučaja dostizala približno 50 %. Pri tome je efikasnost desorpcije Sr^{2+} jona bila značajno veća od efikasnosti desorpcije Cs^+ jona u rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Ovakvo ponašanje u skladu je sa literaturnim podacima, prema kojima HCl pokazuje značajan efekat na desorpciju Cs^+ jona u poređenju sa Sr^{2+} jonima [276].

Rezultati adsorpcije i desorpcije ukazuju na različit afinitet porozne keramike prema Cs^+ i Sr^{2+} jonima, što se ogleda u efikasnijem vezivanju Cs^+ i izraženijoj desorpciji Sr^{2+} u rastvoru HCl. Ovakva svojstva porozne keramike PZB-S-1 ukazuju ne samo na njen potencijal za selektivnu separaciju Cs^+ i Sr^{2+} jona, već i na mogućnost njihovog stabilnog zadržavanja nakon adsorpcionog procesa, što je od značaja za bezbedno dalje skladištenje bez opasnosti po životnu sredinu.

3.4.3. Desorpcija NH_4^+ sa PZK-S-3

Na osnovu dosadašnjih objavljenih istraživanja utvrđeno je da se najveća efikasnost desorpcije NH_4^+ jona postiže primenom rastvora NaCl. Stoga je mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe porozne keramike PZK-S-3 kao adsorbenta ispitana proučavanjem desorpcije u rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} . Dobijeni rezultati prikazani su na slici 3.42 kroz vrednosti adsorpcionog kapaciteta, efikasnosti adsorpcije i efikasnosti desorpcije NH_4^+ jona.



Slika 3.42. Desorpcija NH_4^+ jona iz adsorbenta PZK-S-3 u rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm⁻³.

Tokom prvog ciklusa efikasnost desorpcije NH_4^+ jona iznosila je 95,67 %, dok je adsorpcioni kapacitet bio 5,47 mg g⁻¹. Karakteristično je da je u drugom ciklusu zabeleženo značajno povećanje adsorpcionog kapaciteta, na 7,13 mg g⁻¹. Ovakvo ponašanje može se povezati sa povećanjem dostupnosti Na^+ jona za jonsku izmenu. Tretman PZK-S-3 rastvorom NaCl omogućava obogaćivanje adsorbenta izmenljivim Na^+ jonima i njihovu preraspodelu na dostupnim izmenljivim mestima, čime se može povećati broj raspoloživih mesta za vezivanje NH_4^+ jona.

Ovakav mehanizam zabeležen je i u drugim studijama, u kojima je pokazano da prisustvo određene vrste katjona u strukturi zeolita može povećati kapacitet jonske izmene i poboljšati adsorpciona svojstva adsorbenta [277].

U drugom ciklusu efikasnost desorpcije bila je nešto niža nego u prvom ciklusu, što ukazuje na to da je deo NH_4^+ jona bio vezan na manje pristupačnim aktivnim mestima unutar kanala i šupljina porozne keramike. Sa takvih mesta difuzija jona u rastvor za regeneraciju odvija se sporije, zbog čega njihovo potpuno uklanjanje zahteva duže vreme. Ovakvo ponašanje ukazuje da proces adsorpcije nije ograničen samo na površinske aktivne centre, već obuhvata i unutrašnju poroznu strukturu adsorbenta PZK-S-3.

Rezultati trećeg ciklusa pokazali su da nije došlo do značajnog smanjenja adsorpcionog kapaciteta, dok je efikasnost desorpcije blago porasla u odnosu na drugi ciklus. Zadržavanje visokog adsorpcionog kapaciteta nakon tri uzastopna ciklusa adsorpcije i desorpcije potvrđuje dobru stabilnost jonsko-izmenjivačkih svojstava PZK-S-3 i ukazuje na njegov potencijal za višekratnu primenu u procesima uklanjanja NH_4^+ jona iz vodenih rastvora.

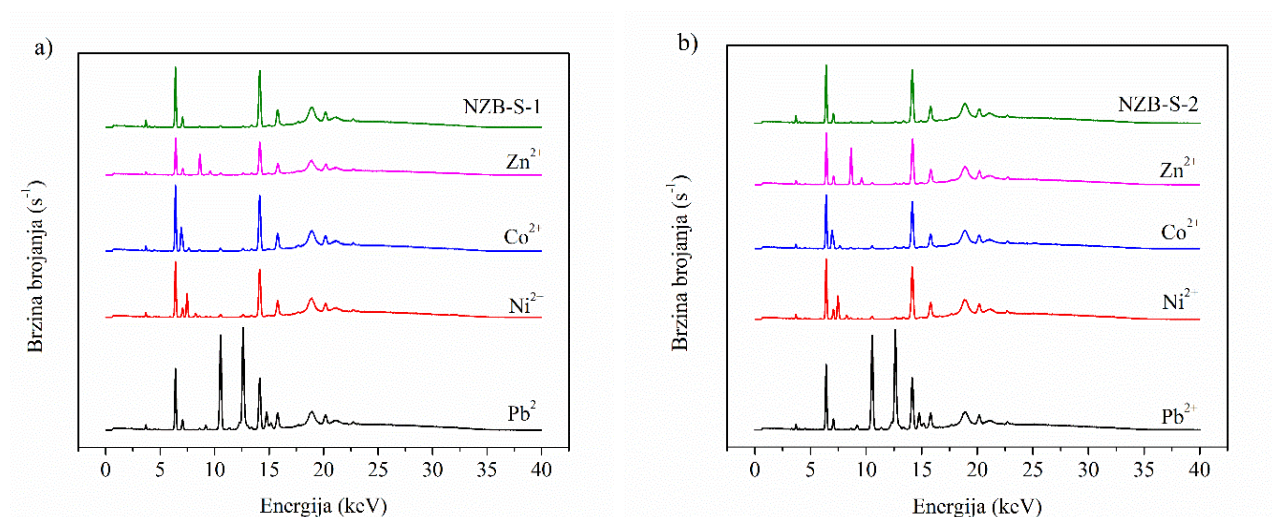
Na osnovu rezultata dobijenih tokom uzastopnih adsorpciono-desorpcionih ciklusa može se zaključiti da se adsorbent PZK-S-3 može uspešno regenerisati i ponovo koristiti najmanje u tri uzastopna ciklusa. Tokom sva tri ciklusa zadržana je zadovoljavajuća efikasnost uklanjanja NH_4^+ jona, pri čemu je nakon trećeg ciklusa efikasnost adsorpcije iznosila 61,17%. Ovi rezultati potvrđuju da PZK-S-3 u značajnoj meri zadržava svoja adsorpciona svojstva nakon ponovljene regeneracije, što predstavlja važan pokazatelj njegove održivosti i ekonomske opravdanosti za primenu u procesima prečišćavanja vode.

Međutim, nakon trećeg adsorpciono-desorpcionog ciklusa uočeno je zamućenje rastvora za regeneraciju, što ukazuje na narušavanje strukturnog integriteta adsorbenta. Ova pojava može se pripisati eroziji ili delimičnoj degradaciji PZK-S-3, usled čega dolazi do oslobađanja sitnih čestica u rastvor. Takve promene najverovatnije su posledica kombinovanog dejstva fizičkih i hemijskih procesa kojima je adsorbent izložen tokom ponovljenih ciklusa adsorpcije i desorpcije.

3.5. Karakterizacija upotrebljenih adsorbenata

3.5.1. Karakterizacija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} -zasićenih adsorbenata

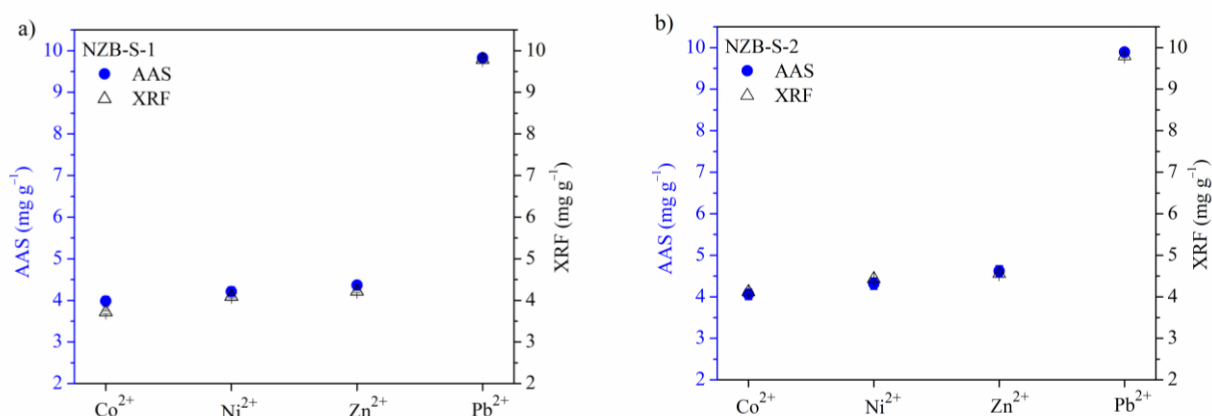
Visoka osetljivost XRF analize za detekciju teških metala, u poređenju sa znatno manjom osetljivošću za lake elemente, poput silicijuma (Si) i aluminijuma (Al), koji predstavljaju osnovne strukturne prirodnog zeolita i bentonita, čini ovu tehniku naročito pogodnom za ispitivanje porozne keramike na bazi ovih sirovina. Na slici 3.43 prikazani su XRF spektri sinterovanih uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 pre i nakon adsorpcije.



Slika 3.43. XRF spektri Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Spektri dobijeni XRF analizom potvrđuju prisustvo adsorbovanih Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2. Kod oba sinterovana uzorka uočavaju se karakteristični pikovi elemenata Co (6,93 keV i 7,65 keV), Ni (7,48 keV i 8,26 keV), Zn (8,64 keV i 9,57 keV) i Pb (9,18 keV, 10,55 keV, 12,61 keV i 14,76 keV), što je u skladu sa dostupnom literaturom [278].

Kako bi se potvrdile eksperimentalno određene vrednosti adsorpcionog kapaciteta q_e , količina adsorbovanih jona teških metala na oba uzorka procenjena je primenom XRF analize. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 3.44.

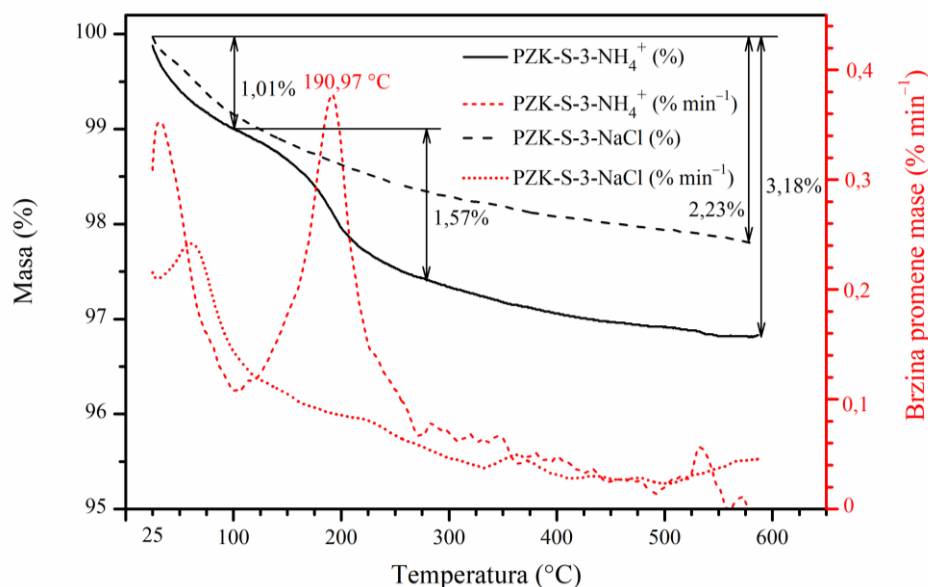


Slika 3.44. Poređenje rezultata dobijenih AAS i XRF analizama a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.

Na osnovu prikazanih rezultata na slici 3.44, utvrđena je dobra korelacija između XRF i AAS analiza čime je potvrđena promena koncentracije jona teških metala u vodenim rastvorima nakon adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona. Ova korelacija ukazuje na to da različite analitičke metode, iako se zasnivaju na različitim principima detekcije, daju konzistentne rezultate, što je veoma važno za potvrdu tačnosti i pouzdanosti istraživanja. Koncentracije teških metala izmerene XRF analizom bile su 3,716 i 4,061 mg g^{-1} za Co^{2+} ; 4,093 i 4,432 mg g^{-1} za Ni^{2+} ; 4,215 i 4,556 mg g^{-1} za Zn^{2+} , i 9,786 i 9,796 mg g^{-1} za Pb^{2+} na PZB-S-1 i PZB-S-2, redom.

3.5.2. Karakterizacija NH_4^+ -zasićenog adsorbenta

Termička (TGA/DTG) analiza PZK-S-3 nakon adsorpcije i desorpcije NH_4^+ jona prikazana je na slici 3.45.



Slika 3.45. TGA/DTG analiza PZK-S-3 nakon adsorpcije (PZK-S-3-NH_4^+) i desorpcije (PZK-S-3-NaCl).

Na TG krivoj uzorka PZK-S-3-NH_4^+ primećuje se gubitak mase od 1,57%, kao i DTG maksimum na približno 191 °C, što potvrđuje da je NH_4^+ jon vezan za PZK-S-3. Dok odsustvo gore navedenog pika na DTG krivoj u regenerisanom uzorku (PZK-S-3-NaCl) nakon desorpcije potvrđuje

da NH_4^+ joni izluženi u rastvor. Na osnovu dobijenih rezultata, pored desorpcije NH_4^+ jona primenom rastvoar NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} , može se razmotriti mogućnost i termičke desorpcije NH_4^+ jona sa sinterovanog uzorka. Prema literaturnim podacima [279] procenjeno je da ako bi se potpuno recikliralo i ponovo upotrebilo od 0,24 do 0,26 miliona tona $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ moglo bi se uštedeti od 4,6 do 5,0 milijardi kWh električne energije na godišnjem nivou.

Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije razvijen je i optimizovan postupak sinteze porozne keramike na bazi prirodnog zeolita i gline. Izvršena je detaljna karakterizacija dobijenih materijala, kao i definisanje njihovih fizičko-hemijskih svojstava i adsorpcionih karakteristika za uklanjanje NH_4^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cs^+ i Sr^{2+} jona iz vodenih rastvora u šaržnim uslovima. Na osnovu eksperimentalnih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Alternativnom metodom pene uspešno su sintetisana dva uzorka porozne keramike na bazi prirodnog zeolita i bentonita, pri čemu su za uzorak PZB-S-1 ostvarene čvrstoća od 0,292 MPa, poroznost od 63,11 %, gustina od $0,449 \text{ g cm}^{-3}$, dok su za uzorak PZB-S-2 ostvarene čvrstoća od 0,094 MPa, poroznost od 74,73 %, gustina od $0,345 \text{ g cm}^{-3}$. Dobijene karakteristike ukazuju na potencijal sintetisane porozne keramike za primenu u procesima adsorpcije.
- Pored toga, sintetisan je i uzorak na bazi prirodnog zeolita i kaolina PZK-S-3, čija je poroznost iznosila 79,49 % i gustina $0,297 \text{ g cm}^{-3}$, međutim nedovoljna pritisna čvrstoća, ograničila je njenu potencijalnu primenu kao adsorbenta.
- Optimizacijom parametara sinteze zaključeno je da primena bentonita doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava keramike, pri čemu nije bilo potrebe za dodatkom organskih veziva kako bi se očuvao integritet porozne strukture pre procesa sinterovanja. Povećanjem sadržaja H_2O_2 uspešno je kontrolisana poroznost, čime je omogućeno dobijanje porozne keramike odgovarajućeg hemijskog sastava i različitih mehaničkih karakteristika.
- XRD analizom porozne keramike utvrđeno je da nakon sinterovanja nije došlo do potpunog narušavanja kristalne strukture zeolita i gline što ukazuje na očuvanje potencijalnih aktivnih mesta za vezivanje katjona.
- Poređenjem FTIR spektara pre i nakon sinterovanja uočeno je slabljenje, odnosno nestanak karakterističnih apsorpcionih traka organskih jedinjenja i vode, čime je potvrđeno njihovo potpuno uklanjanje iz strukture porozne keramike.
- SEM analizom potvrđeno je da su kod uzoraka PZB-S-1 i PZB-S-2 formirane razvijene i međusobno povezane pore, pri čemu je veća količina H_2O_2 dovela do povećanja poroznosti kod uzorka PZB-S-2. Kod uzorka PZK-S-3 uočena je neujednačena porozna struktura sa gušće sinterovanim oblastima i lokalno povezanim porama.
- Na osnovu određivanja kapaciteta katjonske izmene može se zaključiti da jonska izmena predstavlja jedan od dominantnih mehanizama adsorpcije na sintetisanim adsorbentima PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3.
- Na osnovu svih dobijenih rezultata može se zaključiti da porozna keramika sintetisana na bazi prirodnog zeolita i bentonita predstavlja perspektivan adsorbent za uklanjanje Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona, pri čemu su izračunati maksimalni adsorpcioni kapaciteti iznosili $4,511 \text{ mg g}^{-1}$ za Co^{2+} ; $4,952 \text{ mg g}^{-1}$ za Ni^{2+} ; $5,007 \text{ mg g}^{-1}$ za Zn^{2+} i $11,868 \text{ mg g}^{-1}$ za Pb^{2+} .
- Visok afinitet PZB-S-1 i PZB-S-2 prema Pb^{2+} jonima povezan je sa njihovim povoljnim hidratacionim karakteristikama i manjim hidratacionim jonskim radijusom, što omogućava efikasnije vezivanje Pb^{2+} jona na aktivnim mestima adsorbenta.

- PZB-S-1 i PZB-S-2 pokazali su izraženiji afinitet prema Ni^{2+} jonima u odnosu na Co^{2+} jone, što nije svojstveno prirodnim zeolitima.
- Adsorbent PZB-S-2 ostvario je veće adsorpcione kapacitete za Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} u odnosu na PZB-S-1, što je u skladu sa njegovim većim kapacitetom katjonske izmene i razvijenijom poroznom strukturom. Za oba sinterovana uzorka utvrđen je sledeći afinitet adsorpcije datih jona: $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.
- XRF analizom zasićenih adsorbenata PZB-S-1 i PZB-S-2 potvrđeno je prisustvo Co, Ni, Zn i Pb u njihovoj strukturi
- PZB-S-1 je pokazao izraženiji afinitet prema Cs^+ u odnosu na Sr^{2+} jone, što se može povezati sa dominantnim udelom zeolitne strukture u ovom adsorbentu.
- Porozna keramika sintetisana na bazi prirodnog zeolita i kaolina pokazala se kao alternativni adsorbent za uklanjanje NH_4^+ , sa izračunatim maksimalnim adsorpcionim kapacitetom od $7,660 \text{ mg g}^{-1}$.
- Kinetika adsorpcije svih ispitivanih jona na svim korišćenim adsorbentima može se opisati modelom pseudo-drugog reda što ukazuje da je hemisorpcija dominantan mehanizam vezivanja, uz značajan doprinos jonske izmene.
- Adsorpcione izoterme najbolje su opisane Langmirovim izotermnim modelom za sve ispitivane slučajeve. Dobijeni rezultati ukazuju da se adsorpcija odvija formiranjem monosloja na energetski homogenoj površini, bez međusobne interakcije adsorbovanih jona.
- Temperatura ima relativno mali uticaj na proces adsorpcije. Povećanjem temperature dolazi do blagog povećanja efikasnosti adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cs^+ i Sr^{2+} jona, što može ukazivati na endotermni karakter procesa i povećanje pokretljivosti jona i dostupnosti aktivnih mesta pri višim temperaturama, dok se efikasnost adsorpcije NH_4^+ jona smanjuje sa povećanjem temperature, što može biti posledica egzotermnog karaktera njegove adsorpcije i smanjenja afiniteta adsorbenta prema NH_4^+ jonima pri višim temperaturama.
- Ispitan je uticaj prisustva tri različita surfaktanta: cetiltrimetilamonijum-hlorida (HDTMA), SAFOL 23E6.5 i natrijum-dodekan-1-il-sulfata (SDS) na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona, pri čemu je pokazano da SDS povećava adsorpciju Sr^{2+} , ali istovremeno smanjuje adsorpciju Cs^+ , što ukazuje na različite mehanizme interakcije surfaktanta sa ispitivanim katjonima. U njegovom prisustvu utvrđeni ravnotežni adsorpcioni kapaciteti iznosili su $4,007 \text{ mg g}^{-1}$ za Cs^+ i $9,889 \text{ mg g}^{-1}$ za Sr^{2+} .
- U uslovima simuliranih kiselih kiša metalom zasićena porozna keramika je pokazala zadovoljavajuću stabilnost uz zanemarljivo izluživanje većine ispitivanih jona, što ukazuje na nizak rizik od njihovog nekontrolisanog oslobađanja pri izloženosti atmosferskim uticajima. Istovremeno, dejstvom razblaženog rastvora hlorovodonične kiseline moguće je desorbovati vezane jone metala i na taj način izvršiti regeneraciju adsorbenta u cilju ponovne upotrebe.
- Rezultati ispitivanja regeneracije pokazali su da se adsorbent PZK-S-3 može uspešno regenerisati i ponovo koristiti tokom najmanje tri ciklusa adsorpcije NH_4^+ jona.

Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju osnovu za prelazak sa laboratorijskih ispitivanja u šaržnim uslovima ka daljem razvoju i projektovanju sistema za praktičnu primenu porozne keramike na bazi prirodnog zeolita i glina kao adsorpcionog materijala. Dobijeni

podaci o adsorpcionom kapacitetu, kinetici i ravnoteži adsorpcije, termodinamičkim karakteristikama procesa, kao i mehaničkoj i hemijskoj stabilnosti materijala, pružaju relevantnu osnovu za definisanje optimalnih uslova rada i dalju optimizaciju adsorpcionih sistema u kontinualnim uslovima.

Literatura

- [1] P.S. Liu, G.F. Chen, General Introduction to Porous Materials, in: Porous Mater., 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 2014: pp. 1–20. DOI: 10.1016/b978-0-12-407788-1.00001-0.
- [2] W. Pabst, E. Gregorová, T. Uhlířová, T. Uhlířová, Processing, Microstructure, Properties, Applications and Curvature-Based Classification Schemes of Porous Ceramics, in: A. Newton (Ed.), Adv. Porous Ceram., 8th ed., Nova Science Publishers, Inc., New York, 2016: pp. 1–52. DOI: 10.5772/intechopen.71612.
- [3] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzib, A. Negroa, Ceramic Foams by Powder Processing, J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1395–1350. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00063-6.
- [4] U.M.B. Al-Naib, Introductory Chapter: A Brief Introduction to Porous Ceramic, in: U.M.B. Al-Naib (Ed.), Recent Adv. Porous Ceram., InTech, London, 2018: pp. 1–10. DOI: 10.5772/intechopen.74747.
- [5] K. Kaneko, Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts Annual Reviews in Membrane Science, J. Memb. Sci. 96 (1994) 59–89. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00126-X.
- [6] L. Salvo, G. Martin, M. Suard, A. Marmottant, R. Dendievel, J.-J. Blandin, Processing and structures of solids foams, Comptes Rendus Phys. 15 (2014) 662–673. DOI: 10.1016/j.crhy.2014.10.006.
- [7] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1739–1758. DOI: 10.1351/pac199466081739.
- [8] M.M. Labani, R. Rezaee, A. Saeed, A. Al Hinai, Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia, J. Pet. Sci. Eng. 112 (2013) 7–16. DOI: 10.1016/j.petrol.2013.11.022.
- [9] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London, 1982. DOI: 10.1002/bbpc.19820861019.
- [10] Q. Zhang, X. Yang, P. Li, G. Huang, S. Feng, C. Shen, B. Han, X. Zhang, F. Jin, F. Xu, T.J. Lu, Bioinspired engineering of honeycomb structure – Using nature to inspire human innovation, Prog. Mater. Sci. 74 (2015) 332–400. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.05.001.
- [11] M. Scheffler, P. Colombo, Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications, Wiley-Vch, Weinheim, 2015.
- [12] S. Hosseini, H. Moghaddas, S.M. Soltanic, S. Kheawhom, Technological Applications of Honeycomb Monoliths in Environmental Processes: A review, Process Saf. Environ. Prot. 133 (2020) 286–300. DOI: 10.1016/j.psep.2019.11.020.
- [13] R.P.P.L. Ribeiro, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, Activated carbon honeycomb monolith – Zeolite 13X hybrid system to capture CO₂ from flue gases employing Electric Swing Adsorption, Chem. Eng. Sci. 104 (2013) 304–3018. DOI: 10.1016/j.ces.2013.09.011.

- [14] F.C. Patcas, G.I. Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki, CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 3984–3990. DOI: 10.1016/j.ces.2007.04.039.
- [15] M. Sadeghi, M. Mirdrikvand, G.R. Pesch, W. Dreher, J. Thöming, Full-field analysis of gas flow within open-cell foams: comparison of micro-computed tomography-based CFD simulations with experimental magnetic resonance flow mapping data, *Exp. Fluids*. 61 (2020) 1–16. DOI: 10.1007/s00348-020-02960-4.
- [16] L. Gong, S. Kyriakides, W.-Y. Jang, Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties, *Int. J. Solids Struct.* 42 (2005) 1355–1379. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2004.07.023.
- [17] S. Akpınar, I.A. Altun, K. Onel, Effects of SiC addition on the structure and properties of reticulated porous mullite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2727–2734. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.005.
- [18] G. Ambrosio, N. Bianco, W.K.S. Chiu, M. Iasiello, V. Naso, M. Oliviero, The effect of open-cell metal foams strut shape on convection heat transfer and pressure drop, *Appl. Therm. Eng.* 103 (2016) 333–343. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.04.085.
- [19] N. Mills, Introduction to polymer foam microstructure, in: *Polym. Foam. Handb.*, Elsevier, 2007: pp. 1–18. DOI: 10.1016/B978-075068069-1/50002-7.
- [20] M. Ashby, T. Evans, N. Fleck, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, L.J. Gibson, *Metal Foams: A Design Guide*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, 2000. DOI: 10.1016/B978-0-7506-7219-1.X5000-4.
- [21] A. Jung, S. Diebels, Micromechanical Characterization of Metal Foams, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 1900237. DOI: 10.1002/adem.201900237.
- [22] F. Scheffler, R. Herrmann, W. Schwieger, M. Scheffler, Preparation and properties of an electrically heatable aluminium foam/zeolite composite, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 53–59. DOI: 10.1016/j.micromeso.2003.10.006.
- [23] S. Li, Q.M. Li, Response of functionally graded polymeric foam under axial compression, *Int. J. Mech. Sci.* 210 (2021) 106750. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106750.
- [24] A. Ossa, M.P. Romo, Dynamic characterization of EPS geof foam, *Geotext. Geomembranes*. 29 (2011) 40–50. DOI: 10.1016/j.geotexmem.2010.06.007.
- [25] Y. Chen, N. Wang, O. Ola, Y. Xia, Y. Zhu, Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 143 (2021) 100589. DOI: 10.1016/j.mser.2020.100589.
- [26] T. Uhlířová, E. Gregorová, W. Pabst, Direct Foaming Techniques for the Preparation of Cellular Ceramics, Their Microstructural Characterization and Property-Porosity Relations – A Review, in: A. Newton (Ed.), *Adv. Porous Ceram.*, Nova Science Publishers, Inc, New York, 2017.
- [27] Z. Li, L. Wanga, S.L. Guo, J.E. Li, Thermal shock resistance of ceramic foam sandwich structures: Theoretical calculation and finite element simulation, *Int. J. Solids Struct.* 176 (2019) 108–120. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2019.05.025.

- [28] D.Z. Marković, A.R. Zarubica, G.S. Nikolić, Novi eko-kompoziti za imobilizaciju bisorbenata - tehnološki procesi i testiranje, *Savrem. Tehnol.* 3 (2014) 116–134. DOI: 628.042:574.4/.5.
- [29] I.J. Kim, J.G. Park, Y.H. Han, S.Y. Kim, J.F. Shackelford, Wet Foam Stability from Colloidal Suspension to Porous Ceramics: A Review, *J. Korean Ceram. Soc.* 56 (2019) 211–232. DOI: 10.4191/kcers.2019.56.3.02.
- [30] T. Isobe, T. Tomita, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, Preparation and properties of porous alumina ceramics with oriented cylindrical pores produced by an extrusion method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 957–960. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.015.
- [31] T.-S. Jang, H.-D. Jung, H.M. Pan, W.T. Han, S. Chen, J. Song, 3D printing of hydrogel composite systems: Recent advances in technology for tissue engineering, *Int. J. Bioprinting.* 4 (2018) 1–28. DOI: 10.18063/IJB.v4i1.126.
- [32] K. Schwartzwalder, A. V Somers, Method of making porous ceramic articles, 3090094, 1963.
- [33] S.Y. Gomez, O.A. Alvarez, J.A. Escobar, J.B.R. Neto, C.R. Rambo, D. Hotza, Relationship between Rheological Behaviour and Final Structure of Al_2O_3 and YSZ Foams Produced by Replica, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012) 1–9. DOI: 10.1155/2012/549508.
- [34] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1771–1789. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
- [35] V. Medri, M. Mazzocchi, A. Bellosi, ZrB₂-Based Sponges and Lightweight Devices, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 815–823. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02512.x.
- [36] M. Kim, R.A. Franco, B.-T. Lee, Synthesis of functional gradient BCP/ZrO₂ bone substitutes using ZrO₂ and BCP nanopowders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 1541–1548. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.019.
- [37] X. Liang, Y. Li, J. Liu, S. Sang, Y. Chen, B. Li, C.G. Aneziris, Fabrication of SiC reticulated porous ceramics with multi-layered struts for porous media combustion, *Ceram. Int.* 42 (2016) 13091–13097. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.093.
- [38] Z. Sun, Y. Liang, M. Li, Y. Zhou, Preparation of Reticulated MAX-Phase Support with Morphology-Controllable Nanostructured Ceria Coating for Gas Exhaust Catalyst Devices, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2591–2597. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03776.x.
- [39] S.C. Santos, C. Yamagata, L.L. Campos, S.R.H. Mello-Castanho, Processing and thermoluminescent response of porous biomorphic dysprosium doped yttrium disilicate burner, *Mater. Chem. Phys.* 177 (2016) 505–511. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.061.
- [40] C. Duong-Viet, H. Ba, Z. El-Berrichi, J.-M. Nhut, M.J. Ledoux, Y. Liu, C. Pham-Huu, Silicon carbide foam as a porous support platform for catalytic applications, *New J. Chem.* 40 (2016) 4285–4299. DOI: 10.1039/c5nj02847g.
- [41] S.A. Alekseev, D.M. Korytko, S. V. Gryn, V. Iablokov, O.A. Khainakova, S. Garcia-Granda, N. Kruse, Silicon Carbide with Uniformly Sized Spherical Mesopores from Butoxylated Silica Nanoparticles Template, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 23745–23750. DOI: 10.1021/jp5064534.

- [42] S.K. Swain, S. Bhattacharyya, D. Sarkar, Preparation of porous scaffold from hydroxyapatite powders, *Mater. Sci. Eng. C*. 31 (2011) 1240–1244. DOI: 10.1016/j.msec.2010.11.014.
- [43] J.-H. Eom, Y.-W. Kim, S. Raju, Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review, *J. Asian Ceram. Soc.* 1 (2013) 220–242. DOI: 10.1016/j.jascer.2013.07.003.
- [44] R. Ahmada, J.-H. Haa, I.-H. Song, Processing Methods for the Preparation of Porous Ceramics, *J. Korean Powder Metall. Inst.* 21 (2014) 389–398. DOI: 10.4150/KPMI.2014.21.5.389.
- [45] S. Yan, X. Ren, W. Wang, C. He, P. Xing, Preparation of eco-friendly porous ceramic with low thermal conductivity by high-temperature treatment of foamed solid waste based geopolymer with cenospheres, *Constr. Build. Mater.* 398 (2023) 131190. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131190.
- [46] T. Dele-Afolabi, A.H.M. Ariff, N. Mazlan, S. Sobri, R. Calin, I.Z. Nur, Effect of agro-waste pore formers on the microstructure, hardness, and tensile properties of porous alumina ceramics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 15 (2018) 1060–1071. DOI: 10.1111/ijac.12874.
- [47] G. Qi, Y. Zeng, J. Chen, Preparation of porous SnO₂-based ceramics with lattice structure by DLP, *Ceram. Int.* 48 (2022) 14568–14577. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.01.350.
- [48] A. Jung, S. Diebels, Yield surfaces for solid foams: A review on experimental characterization and modeling, *Gesellschaft Für Angew. Math. Und Mech.* 41 (2018) 1–14. DOI: 10.1002/gamm.201800002.
- [49] A. Klemm, H. Tiainen, Highly porous Sr-doped TiO₂ ceramics maintain compressive strength after grain boundary corrosion, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 5721–5727. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.059.
- [50] A. Jung, T. Grammes, S. Diebels, Micro-structural motivated phenomenological modelling of metal foams: experiments and modelling, *Arch. Appl. Mech.* 85 (2015) 1147–1160. DOI: 10.1007/s00419-014-0942-y.
- [51] I.N. Orbulov, A. Szlancsik, A. Kemény, D. Kincses, Compressive mechanical properties of low-cost, aluminium matrix syntactic foams, *Compos. Part A*. 135 (2020) 105923. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.105923.
- [52] M. Su, J. Li, M. Li, H. Hao, Microstructure and mechanical properties of bimodal syntactic foams with different size combination and volume fraction of alumina hollow spheres, *Mater. Sci. Eng. A*. 824 (2021) 141798. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141798.
- [53] M. Su, H. Wang, H. Hao, T. Fiedler, Compressive properties of expanded glass and alumina hollow spheres hybrid reinforced aluminum matrix syntactic foams, *J. Alloys Compd.* 821 (2020) 153233. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153233.
- [54] V. Jain, R. Johnson, I. Ganesh, B.P. Saha, Y.R. Mahajan, Effect of rubber encapsulation on the comparative mechanical behaviour of ceramic honeycomb and foam, *Mater. Sci. Eng. A*. 347 (2003) 09–122. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00587-7.
- [55] Z. Wu, L. Sun, J. Wang, Synthesis and characterization of porous Y₂SiO₅ with low linear shrinkage, high porosity and high strength, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14894–14902. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.128.

- [56] S. Lawson, K. Newport, Q. Al-Naddaf, A.E. Ameh, A.A. Rownaghi, L.F. Petrik, F. Rezaei, Binderless zeolite monoliths production with sacrificial biopolymers, *Chem. Eng. J.* 407 (2021) 128011. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128011.
- [57] A. V. Manoylov, F.M. Borodich, H.P. Evans, Modelling of elastic properties of sintered porous materials, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 469 (2013) 1–19. DOI: 10.1098/rspa.2012.0689.
- [58] L. Casnedi, G. Pia, Morphology influence on elastic deformation behaviour of high porous ceramics. Experimental and phenomenological model predictions, *Ceram. Int.* 47 (2021) 23368–23375. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.052.
- [59] D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, 3rd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [60] N.D. Dhavale, A Comparison of Microstructure and Uniaxial Compressive Response of Ice-Templated Porous Alumina Scaffolds Fabricated from Two Different Particle Sizes, Old Dominion University, University of Mumbai, India, 2016. DOI: 10.25777/mq9z-k622.
- [61] V.R. Salvini, V.C. Pandolfelli, D. Spinelli, Mechanical Properties of Porous Ceramics, in: U.M.B. Al-Naib (Ed.), *Recent Adv. Porous Ceram.*, IntechOpen, London, 2018: pp. 171–199. DOI: 10.5772/intechopen.71612.
- [62] X. He, M. Wang, A. Huang, L. Li, Porous Al_2O_3 ceramic with tunable pore structure prepared by particle-stabilized foam method, *Ceram. Int.* 51 (2025) 38212–38225. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.06.057.
- [63] Y. Liu, B. Wang, Z. Qin, M. Zhu, Z. Jiang, Anisotropic ZrO_2 porous ceramic constructed using bacterial cellulose nanofiber framework for extreme insulation environment, *Ceram. Int.* 50 (2024) 33781–33790. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.06.196.
- [64] B.F. Flores-Morales, E. Rocha-Rangel, C.A. Calles-Arriaga, W.J. Pech-Rodríguez, I. Estrada-Guel, A. Jiménez-Rosales, J. López-Hernández, J.A. Rodríguez-García, J.A. Castillo-Robles, Mechanical Milling and Cold Pressing for the Fabrication of Porous SiC Ceramics via Starch Consolidation, *Ceramics*. 8 (2025) 43. DOI: 10.3390/ceramics8020043.
- [65] J. Yang, H. Ju, X. Zhang, J. Yang, Pore structure regulation of hierarchically porous TiO_2 ceramics derived from printable foams, *Ceram. Int.* 49 (2023) 23721–23731. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.208.
- [66] J. Hu, D. Feng, W. Li, J. Miao, Y. Feng, Constructing hierarchical porous SiC/ SiO_2 ceramics-based phase change composites with low thermal conductivity and high strength for aircraft thermal protection, *Ceram. Int.* 51 (2025) 12408–12419. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.01.084.
- [67] W.K. TAN, K. TSUZUKI, A. YOKOI, G. KAWAMURA, A. MATSUDA, H. MUTO, Formation of porous Al_2O_3 – SiO_2 composite ceramics by electrostatic assembly, *J. Ceram. Soc. Japan*. 128 (2020) 605–610. DOI: 10.2109/jcersj2.20064.
- [68] T. Kokubu, M. Yamane, Thermal and chemical properties of TiO_2 – SiO_2 porous glass-ceramics, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2583–2588. DOI: 10.1007/BF01082148.

- [69] United States Geological Survey (USGS). Mineral Commodity Summaries 2023; USGS: Reston, VA, USA, 2023. DOI: 10.3133/mcs2023.
- [70] A.Z. Khalifa, Ö. Cizer, Y. Pontikes, A. Heath, P. Patureau, S.A. Bernal, A.T.M. Marsh, Advances in alkali-activation of clay minerals, *Cem. Concr. Res.* 132 (2020) 106050. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106050.
- [71] J.E. Kogel, S.M. Pickering Jr., E. Shelobolina, T. Chowns, J. Yuan, D.M. Avant Jr., Kaolin Mineralogy, Quality, and Major Markets, in: *Georg. Kaolins Geol. Util.*, 7th ed., Society for Mining, Metallurgy & Exploration Inc MLA, Littleton, Colorado, 2009.
- [72] I.Z. Mukasa-Tebandeke¹, P.J.M. Ssebuwufu, S.A. Nyanzi, A. Schumann, G.W.A. Nyakairu, M. Ntale, F. Lugolobi, The Elemental, Mineralogical, IR, DTA and XRD Analyses Characterized Clays and Clay Minerals of Central and Eastern Uganda, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 5 (2015) 67–86. DOI: 10.4236/ampc.2015.52010.
- [73] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Structures and mineralogy of clay minerals, in: *Handb. Clay Sci.* Ed. by Dev. Clay Sci. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006: pp. 19–86.
- [74] E. Gianni, K. Avgoustakis, D. Papoulis, Kaolinite group minerals: Applications in cancer diagnosis and treatment, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 154 (2020) 359–376. DOI: 10.1016/j.ejpb.2020.07.030.
- [75] E. Escalera, M.L. Antti, M. Odén, Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 31 (2012) 012017. DOI: 10.1088/1757-899X/31/1/012017.
- [76] S.A. Hosseini, A. Niaei, D. Salari, Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin, *Open J. Phys. Chem.* 01 (2011) 23–27. DOI: 10.4236/ojpc.2011.12004.
- [77] O. Oyeбанjo, G.-I. Ekosse, J. Odiyo, Physico-Chemical, Mineralogical, and Chemical Characterisation of Cretaceous–Paleogene/Neogene Kaolins within Eastern Dahomey and Niger Delta Basins from Nigeria: Possible Industrial Applications, *Minerals.* 10 (2020) 1–16. DOI: 10.3390/min10080670.
- [78] F. Uddin, Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals, *Metall. Mater. Trans. A.* 39 (2008) 2804–2814. DOI: 10.1007/s11661-008-9603-5.
- [79] M. Randjelovic, M. Purenovic, A. Zarubica, I. Mladenovic, J. Purenovic, M. Momcilovic, Physico-chemical characterization of bentonite and its application for Mn²⁺ removal from water, *Hem. Ind.* 65 (2011) 381–387. DOI: 10.2298/HEMIND110322029R.
- [80] L. Hai, J. Wang, Experimental study on the heat treatment reaction process of bentonite, *Sci. Rep.* 14 (2024) 16649. DOI: 10.1038/s41598-024-67555-z.
- [81] W. Hong, J. Meng, C. Li, S. Yan, X. He, G. Fu, Effects of Temperature on Structural Properties of Hydrated Montmorillonite: Experimental Study and Molecular Dynamics Simulation, *Adv. Civ. Eng.* 2020 (2020). DOI: 10.1155/2020/8885215.
- [82] C. Baerlocher, L.B. Mcusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Elsevier, Amsterdam, 2007.

- [83] S.F. Grgac, A. Katović, D. Katović, Method of preparing stable composites of a Cu-aluminosilicate microporous compound and cellulose material and their characterisation, *Cellulose*. 22 (2015) 1813–1827. DOI: 10.1007/s10570-015-0595-1.
- [84] Đ. Stojaković, *Neorganska hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1986.
- [85] M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije, *Kem. u Ind.* 53 (2004) 449–458.
- [86] I. Marantos, G.E. Christidis, M. Ulmanu, Zeolite formation and deposits, in: V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas (Eds.), *Nat. Zeolites Handb.*, 9th ed., Bentham Science Publishers, 2012: pp. 28–51. DOI: 10.2174/978160805261511201010028.
- [87] C. Günther, H. Richter, I. Voigt, A. Michaelis, H. Tzscheuschler, R. Krause-Rehberg, J.M. Sera, Synthesis and characterization of a sulfur containing hydroxy sodalite without sulfur radicals, *Microporous Mesoporous Mater.* 2015 (2015) 1–7. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.04.024.
- [88] H.V. Bekum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier, Amsterdam, 1991. DOI: 10.1016/0144-2449(92)90130-H.
- [89] Y. Li, L. Li, J. Yu, Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry, *Chem.* 3 (2017) 928–949. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.10.009.
- [90] N. E.P., S. Mintova, Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Micropor Mesopor Mater.* 114 (2008) 1–26. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.12.022.
- [91] X. Wang, Y. Xu, Z. Zhao, J. Liao, C. Chen, Q. Li, Recent progress of metal-exchanged zeolites for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ in diesel exhaust, *Fuel*. 305 (2021) 121482. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121482.
- [92] IZA, The International Zeolite Association. <http://www.iza-structure.org/> (pristup 10.12.2025. godine).
- [93] A.O. Zaykovskaya, N. Kumar, E.A. Kholkina, N.S. Li-Zhulanov, Synthesis and physico-chemical characterization of Beta zeolite catalysts: Evaluation of catalytic properties in Prins cyclization of (-)-isopulegol, *Microporous Mesoporous Mater.* 302 (2020) 110236. DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110236.
- [94] O. Mousis, J.-M. Simon, J.-P. Bellat, F. Schmidt, S. Bouley, E. Chassefière, V. Sautter, Y. Quesnel, S. Picaud, S. Lectez, Martian zeolites as a source of atmospheric methane, *Icarus*. 278 (2016) 1–6. DOI: 10.1016/j.icarus.2016.05.035.
- [95] N. Sobuś, I. Czekaj, V. Diichuk, I.M. Kobasa, Characteristics of the structure of natural zeolites and their potential application in catalysis and adsorption processes, *Tech. Trans.* 117 (2020) 1–20. DOI: 10.37705/TechTrans/e2020043.
- [96] M. Sprynskyy, R. Golembiewski, G. Trykowski, B. Buszewski, Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, *J. Phys. Chem. Solids*. 71 (2010) 1269–1277. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.05.006.

- [97] Z. Abu El-Rub, D. Halawa, I. Alqudah, A. Nasr, M. Naqvi, Natural zeolite catalyst for tar removal in biomass gasification Systems: Kinetics and effectiveness evaluation, *Fuel*. 346 (2023) 128393. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128393.
- [98] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites, *Sep. Sci. Technol.* 25 (1990) 1555–1569. DOI: 10.1080/01496399008050409.
- [99] A. Dyer, Ion-Exchange Properties of Zeolites and Related Materials, in: 2007: pp. 525–553. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80804-4.
- [100] F. Bergaya, G. Lagaly, M. Vayer, Chapter 12.10 Cation and Anion Exchange, in: 2006: pp. 979–1001. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01036-6.
- [101] V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems, *Desalin. Water Treat.* 39 (2012) 149–157. DOI: 10.5004/dwt.2012.3000.
- [102] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
- [103] F. Bergaya, G. Lagaly, General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Dev. Clay Sci.* 5 (2013) 1–19. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8.
- [104] F.-C. Buciuman, B. Kraushaar-Czarnetzki, Preparation and characterization of ceramic foam supported nanocrystalline zeolite catalysts, *Catal. Today*. 69 (2001) 337–342. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00387-X.
- [105] F. Ribeiro, J.M. Silva, E. Silva, M.F. Vaz, F.A.C. Oliveira, Catalytic combustion of toluene on Pt zeolite coated cordierite foams, *Catal. Today*. 176 (2011) 93–96. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.02.007.
- [106] A. Zampieri, P. Colombo, G.T.P. Mabande, T. Selvam, W. Schwieger, F. Scheffler, Zeolite Coatings on Microcellular Ceramic Foams: A Novel Route to Microreactor and Microseparator Devices, *Adv. Mater.* 16 (2004) 819–823. DOI: 10.1002/adma.200306304.
- [107] A. Zampieri, S. Kullmann, T. Selvam, J. Bauer, W. Schwieger, H. Sieber, T. Fey, P. Greil, Bioinspired Rattan-Derived SiSiC/Zeolite Monoliths: Preparation and Characterisation, *Microporous Mesoporous Mater.* 90 (2006) 162–174. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.10.049.
- [108] P. Losch, M. Boltz, K. Soukup, I.-H. Song, H.S. Yun, B. Louis, Binderless zeolite coatings on macroporous α -SiC foams, *Microporous Mesoporous Mater.* 188 (2014) 99–107. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.01.008.
- [109] Y. Wang, L. Kea, Y. Peng, Q. Yanga, Y. Liua, Q. Wua, Y. Tanga, H. Zhua, L. Daia, Z. Zenga, L. Jianga, R. Ruana, Ex-situ catalytic fast pyrolysis of soapstock for aromatic oil over microwavedriven HZSM-5@SiC ceramic foam, *Chem. Eng. J.* 402 (2020) 126239. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126239.
- [110] G. Winé, J.-P. Tessonier, S. Rigolet, C. Marichal, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huua, Beta zeolite supported on a β -SiC foam monolith: A diffusionless catalyst for fixed-bed Friedel–Crafts reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 248 (2006) 113–120. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.12.010.

- [111] Y. Jiao, S. Xu, C. Jiang, M. Perdjon, X. Fan, J. Zhang, MFI zeolite coating with intrazeolitic aluminum (acidic) gradient supported on SiC foams to improve the methanol-to-propylene (MTP) reaction, *Appl. Catal. A, Gen.* 559 (2018) 1–9. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.04.006.
- [112] C. Vakifahmetoglu, Zeolite decorated highly porous acicular calcium silicate ceramics, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11925–11932. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.028.
- [113] Z. Tisler, J. Horacek, J. Safar, R. Velvarska, L. Peliskova, J. Kocik, Y. Gherib, K. Marklova, R. Bulanek, D. Kubicka, Clinoptilolite foams prepared by alkali activation of natural zeolite and their post-synthesis modifications, *Microporous Mesoporous Mater.* 282 (2019) 169–178. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.03.029.
- [114] J.E.F.M. Ibrahim, M. Tihtih, E. Kurovics, L.A. Gömze, I. Kocserha, Innovative glass-ceramic foams prepared by alkali activation and reactive sintering of clay containing zeolite (zeolite-poor rock) and sawdust for thermal insulation, 59 (2022) 105160. DOI: 10.1016/j.jobte.2022.105160.
- [115] J.E.F.M. Ibrahim, L.A. Gömze, D. Koncz-Horvath, Á. Filep, I. Kocserha, Preparation, characterization, and physicommechanical properties of glass-ceramic foams based on alkali-activation and sintering of zeolite-poor rock and eggshell, *Ceram. Int.* 48 (2022) 25905–25917. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.05.267.
- [116] A. Ojuva, M. Järveläinen, M. Bauer, L. Keskinen, M. Valkonen, F. Akhtar, E. Levänen, L. Bergström, Mechanical performance and CO₂ uptake of ion-exchanged zeolite A structured by freeze-casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2607–2618. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.001.
- [117] X. Ou, S. Xu, J.M. Warnett, S.M. Holmes, A. Zaheer, A.A. Garforth, M.A. Williams, Y. Jiao, X. Fan, Creating hierarchies promptly: Microwave-accelerated synthesis of ZSM-5 zeolites on macrocellular silicon carbide (SiC) foams, *Chem. Eng. J.* 312 (2017) 1–9. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.116>.
- [118] S. Couck, J. Lefevre, S. Mullens, L. Protasova, V. Meynen, G. Desmet, G. V. Baron, J.F.M. Denayer, CO₂, CH₄ and N₂ separation with a 3DFD-printed ZSM-5 monolith, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 719–726. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.046.
- [119] O. Saremi, M.R. Ghaani, L. Keshavarz, N.J. English, Application of Porous Ceramics, in: 2022: pp. 499–537. DOI: 10.1007/978-3-030-85397-6_17.
- [120] R. Gao, H. Chen, C. Li, X. Liang, X. Hou, B. Yang, Preparation of diatomite-based porous ceramics and their adsorption properties for Cu²⁺, *Ceram. Int.* 50 (2024) 50153–50162. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.09.362.
- [121] L. Li, Z. Xu, H. Li, J. Li, D. Hu, Y. Xiang, L. Han, X. Peng, Immobilization of strontium and cesium by aluminosilicate ceramics derived from metakaolin geopolymer-zeolite A composites via 1100 °C heating treatment, *Ceram. Int.* 48 (2022) 15236–15242. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.054.
- [122] Y. Zhao, Y. Yang, S. Yang, Q. Wang, C. Feng, Z. Zhang, Adsorption of high ammonium nitrogen from wastewater using a novel ceramic adsorbent and the evaluation of the ammonium-adsorbed-ceramic as fertilizer, *J. Colloid Interface Sci.* 393 (2013) 264–270. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.028.

- [123] M. Lu, R. Wang, Y. Xue, L. Ren, S. Chen, J. Liu, M. Mei, T. Wang, J. Li, Eco-friendly ceramsite from dredged sediment/biomass for Pb(II) removal: Process optimization and adsorption mechanistic insights, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 108939. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108939.
- [124] P. Saravanan, V. Saravanan, R. Rajeshkannan, G. Arnica, M. Rajasimman, G. Baskar, A. Pugazhendhi, Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment, *Environ. Res.* 258 (2024) 119440. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119440.
- [125] X. Liu, Y. Wang, H. Liu, Y. Zhang, Q. Zhou, X. Wen, W. Guo, Z. Zhang, A systematic review on aquaculture wastewater: Pollutants, impacts, and treatment technology, *Environ. Res.* 262 (2024) 119793. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119793.
- [126] P. Stojisavljevic, N. Vulovic, Z. Velickovic, D. Mijin, S. Stupar, D. Dinic, N. Ivankovic, Investigation on the adsorption of the carbamate pesticide methomyl from aqueous solution using modified co-beta zeolite particles, *Sci. Sinter.* 55 (2023) 269–287. DOI: 10.2298/SOS220618004S.
- [127] X. Ma, Y. Li, D. Xu, H. Tian, H. Yang, Simultaneous adsorption of ammonia and phosphate using ferric sulfate modified carbon/zeolite composite from coal gasification slag, *J. Environ. Manage.* 305 (2022) 114404. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114404.
- [128] L. Velarde, M.S. Nabavi, E. Escalera, M.-L. Antti, F. Akhtar, Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review, *Chemosphere.* 328 (2023) 138508. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138508.
- [129] P. Chakraborty, N. Mohamed, S. Rajan, M. Urbaniak, A. Suresh, S. Saha, M. Pasupuleti, E. Islam, P.G. Vinod, M.Z. Hashmi, Post-COVID-19 pandemic perspectives on the need for wastewater surveillance of pathogenic microorganisms, antibiotics, and antimicrobial resistance in South Asia, *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* 39 (2024) 100553. DOI: 10.1016/j.coesh.2024.100553.
- [130] S. Katakai, S. Chatterjee, M.G. Vairale, S.K. Dwivedi, D.K. Gupta, Constructed wetland, an eco-technology for wastewater treatment: A review on types of wastewater treated and components of the technology (macrophyte, biofilm and substrate), *J. Environ. Manage.* 283 (2021) 111986. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.111986.
- [131] B. Han, C. Butterly, W. Zhang, J. He, D. Chen, Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review, *J. Clean. Prod.* 283 (2021) 124611. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124611.
- [132] O. Eljamal, R. Eljamal, I. Maamoun, A.M.E. Khalil, T. Shubair, O. Falyouna, Y. Sugihara, Efficient treatment of ammonia-nitrogen contaminated waters by nano zero-valent iron/zeolite composite, *Chemosphere.* 287 (2022) 131990. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131990.
- [133] S.D. Stevanović, J.N. Krstić, B.T. Stojanović, D.Đ. Paunović, D.S. Dimitrijević, J.M. Veličković, N.J. Stanković, Monitoring of drinking water from the karst springs of the Ljuberađja-Niš water supply system (Serbia), *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1847. DOI: 10.1007/s42452-020-03674-2.
- [134] N.S.M. Zaini, I.W. Lenggoro, M.N. Naim, N. Yoshida, H.C. Man, N.F.A. Bakar, S.W. Puasa, Adsorptive capacity of spray-dried pH-treated bentonite and kaolin powders for ammonium removal, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 1833–1843. DOI: 10.1016/j.appt.2021.02.036.

- [135] U. Durlević, The analysis of the quality of surface water of Danube in the Republic of Serbia for 2018, *Zb. Rad. - Geogr. Fak. Univ. u Beogradu.* (2020) 53–70. DOI: 10.5937/zrgfub2068053D.
- [136] R. Petrović, Z. Levi, J. Penavin - Škundric, Adsorpcija amonijum jona i amonijaka iz vodene sredine na bentonitu i mordenitu, *Glas. HEMIČARA, Tehnol. I Ekol. REPUBLIKE Srp.* 11 (2020). DOI: 10.7251/GHTE1915001P.
- [137] J. Joseph, A.K. Sajeesh, K. Nagashri, E.H. Edinsha Gladis, T.M. Sharmila, C. Justin Dhanaraj, Determination of ammonia content in various drinking water sources in Malappuram District, Kerala and its removal by adsorption using agricultural waste materials, *Mater. Today Proc.* 45 (2021) 811–819. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.822.
- [138] S. Sharma, ed., *Heavy Metals In Water*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014. DOI: 10.1039/9781782620174.
- [139] K.H.H. Aziz, F.S. Mustafa, R.F. Hamarawf, K.M. Omer, Adsorptive removal of toxic heavy metals from aquatic environment by metal organic framework (MOF): A review, *J. Water Process Eng.* 70 (2025) 106867. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.106867.
- [140] V. Phouthavong, T. Hagio, J.-H. Park, S. Nijpanich, K. Duangkhai, R. Rujiravanit, P. Thaveemas, V. Chounlamany, L. Kong, L. Li, R. Ichino, Removal of heavy metals by BEA zeolite/Fe₃O₄ composite prepared via dry-gel conversion method using agrowaste-derived raw material, *Solid State Sci.* 149 (2024) 107473. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107473.
- [141] A. Singh, I. Kostova, Health effects of heavy metal contaminants Vis-à-Vis microbial response in their bioremediation, *Inorganica Chim. Acta.* 568 (2024) 122068. DOI: 10.1016/j.ica.2024.122068.
- [142] N. Conte, J.M. Gómez, E. Díez, P. Sáez, J.I. Monago, A. Espinosa, A. Rodríguez, Sequential separation of cobalt and lithium by sorption: Sorbent set selection, *Sep. Purif. Technol.* 303 (2022) 122199. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122199.
- [143] M. Ćurčić, J. Nikić, M. Šolić, A. Tubić, J. Agbaba, Uklanjanje nikla iz vode procesom jonske izmene, *Voda i Sanit. Teh.* 5–6 (2021) 33–44.
- [144] A. Štrkalj, L. Mesek, V. Očelić Bulatović, Z. Glavaš, Adsorpcija Zn(II) iona na metalurškom otpadu, *Kem. u Ind.* (2022). DOI: 10.15255/KUI.2022.013.
- [145] P. Babuji, S. Thirumalaisamy, K. Duraisamy, G. Periyasamy, Human Health Risks due to Exposure to Water Pollution: A Review, *Water.* 15 (2023) 2532. DOI: 10.3390/w15142532.
- [146] H.-M. Yang, C.W. Park, I. Kim, I.-H. Yoon, Y. Sihn, Sulfur-modified chabazite as a low-cost ion exchanger for the highly selective and simultaneous removal of cesium and strontium, *Appl. Surf. Sci.* 536 (2021) 147776. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147776.
- [147] E.L. Vivas, K. Cho, Efficient adsorptive removal of Cobalt(II) ions from water by dicalcium phosphate dihydrate, *J. Environ. Manage.* 283 (2021) 111990. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.111990.
- [148] Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2024. godinu, Beograd, 2025.

- [149] G. Babić, M. Vuković, D. Voza, L. Takić, I. Mladenović-Ranisavljević, Assessing Surface Water Quality in the Serbian Part of the Tisa River Basin, *Polish J. Environ. Stud.* 28 (2019) 4073–4085. DOI: 10.15244/pjoes/95184.
- [150] D. Voza, M. Vukovic, L. Takic, D. Nikolic, I. Mladenovic-Ranisavljevic, Application of multivariate statistical techniques in the water quality assessment of Danube river, Serbia, *Arch. Environ. Prot.* 41 (2015) 96–103. DOI: 10.1515/aep-2015-0044.
- [151] S. Kolarević, A. Micsinai, R. Szántó-Egész, A. Lukács, M. Kračun-Kolarević, L. Lundy, A.K.T. Kirschner, A.H. Farnleitner, A. Djukic, J. Čolić, T. Nenin, K. Sunjog, M. Paunović, Detection of SARS-CoV-2 RNA in the Danube River in Serbia associated with the discharge of untreated wastewaters, *Sci. Total Environ.* 783 (2021) 146967. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146967.
- [152] Q. Zhou, N. Yang, Y. Li, B. Ren, X. Ding, H. Bian, X. Yao, Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017, *Glob. Ecol. Conserv.* 22 (2020) e00925. DOI: 10.1016/j.gecco.2020.e00925.
- [153] A. Kumar, V. Kumar, S. Pandita, S. Singh, R. Bhardwaj, M. Varol, J. Rodrigo-Comino, A global meta-analysis of toxic metals in continental surface water bodies, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 109964. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109964.
- [154] Ž. Vuković, L. Marković, M. Radenković, D. Vuković, S. Stanković, Heavy Metal and Bacterial Pollution of the Sava River in Serbia, *Arch. Ind. Hyg. Toxicol.* 62 (2011) 11–16. DOI: 10.2478/10004-1254-62-2011-2051.
- [155] G. Marković, A.Ž. Kostić, N.Đ. Pantelić, R. Maletić, J. Štrbački, J. Cakić, L. Kaluđerović, B.P. Dojčinović, A.M. Giuffrè, J.B. Popović-Djordjević, Spatial distribution of major and trace elements in artificial lakes in Serbia: health risk indices and suitability of water for drinking and irrigation purposes, *Environ. Monit. Assess.* 195 (2023) 1237. DOI: 10.1007/s10661-023-11740-6.
- [156] Zakon o zaštiti životne sredine (“Sl. glasnik RS”, br. 135/2004, 36/2009, 36/2009 - dr. zakon, 72/2009 - dr. zakon, 43/2011 - odluka US, 14/2016, 76/2018, 95/2018 - dr. zakon, 95/2018 - dr. zakon i 94/2024 - dr. zakon).
- [157] Zakon o vodama (“Sl. glasnik RS”, br. 30/2010, 93/2012, 101/2016, 95/2018 i 95/2018 - dr. zakon).
- [158] Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje (“Sl. glasnik RS”, br. 50/2012).
- [159] Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje (“Sl. glasnik RS”, br. 24/2014).
- [160] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće“Sl. list SRJ”, br. 42/98 i 44/99 i “Sl. glasnik RS”, br. 28/2019.
- [161] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- [162] EU, European Union (Drinking Water) Regulations S.I. No. 99/2023.

- [163] WHO, World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum, 4th ed., 1st add., 2017.
- [164] Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje, ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016).
- [165] Pravilnikom o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet ("Sl. glasnik RS", br. 36/2018).
- [166] The International Atomic Energy Agency, IAEA-475: Guidelines for Remediation Strategies to Reduce the Radiological Consequences of Environmental Contamination (IAEA Technical Reports Series No. 475, 2012).
- [167] Y. Ding, X. Zhang, B. Wu, B. Liu, S. Zhang, Highly porous ceramics production using slags from smelting of spent automotive catalysts, *Resour. Conserv. Recycl.* 166 (2021) 105373. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.105373.
- [168] K.P. Kitsopoulos, Cation-Exchange Capacity (CEC) of Zeolitic Volcaniclastic Materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) Method, *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 688–696. DOI: 10.1346/CCMN.1999.0470602.
- [169] H. Fu, Y. Li, Z. Yu, J. Shen, J. Li, M. Zhang, T. Ding, L. Xu, S.S. Lee, Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate, *J. Hazard. Mater.* 393 (2020) 122481. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122481.
- [170] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, 1999. DOI: 10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3.
- [171] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- [172] W. Zhou, W. Yan, N. Li, Y. Li, Y. Dai, B. Han, Y. Wei, Preparation and characterization of mullite foam ceramics with porous struts from white clay and industrial alumina, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22950–22956. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.092.
- [173] K. Hua, X. Chen, X. Chen, X. Xi, Y. Zheng, P. Gao, C. He, Preparation of cost-effective and self-reinforced porous mullite ceramics for advanced heat insulation and sound absorption applications, *Ceram. Int.* 50 (2024) 44907–44917. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.08.327.
- [174] E.C. Hammel, O.L.-R. Ighodaro, O.I. Okoli, Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15351–15370. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.095>.
- [175] Y. Liu, S. Zhao, X. Qiu, Y. Meng, H. Wang, S. Zhou, Q. Qiao, C. Yan, Clinoptilolite based zeolite-geopolymer hybrid foams: Potential application as low-cost sorbents for heavy metals, *J. Environ. Manage.* 330 (2023) 117167. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.117167.
- [176] Z. Mahmoudi, S. Mesgari Abbasi, F. Soleymani, G. Khalaj, A. Najafi, Development of sol-gel synthesis and characterization of meso porous SiO₂ nanopowder for improvement of

- nanomullite/SiC ceramic filter, *Ceram. Int.* 51 (2025) 4918–4928. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.11.464.
- [177] M. Maréchal, E. del C. Estrada, G. Moulin, G. Almeida, P. LV, G. Cuvelier, C. Bonazzi, New insulating and refractory mineral foam: Structure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 780 (2020) 139153. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139153.
- [178] X. Ge, M. Zhou, H. Wang, L. Chen, X. Li, X. Chen, Effects of flux components on the properties and pore structure of ceramic foams produced from coal bottom ash, *Ceram. Int.* 45 (2019) 12528–12534. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.190.
- [179] S. Volland, Influence of the mechanical activation of raw mixes on the properties of foam glass from sand sludge, *Constr. Build. Mater.* 125 (2016) 119–126. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.07.116.
- [180] D.I. Saparuddin, M.H. Mohd Zaid, S.H.A. Aziz, K.A. Matori, Reuse of Eggshell Waste and Recycled Glass in the Fabrication Porous Glass–Ceramics, *Appl. Sci.* 10 (2020) 5404. DOI: 10.3390/app10165404.
- [181] S. Aytas, M. Yurtlu, R. Donat, Adsorption characteristic of U(VI) ion onto thermally activated bentonite, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 667–674. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.049.
- [182] S.K. Fatah, M. Khajeh Aminian, M. Bahamirian, Enhancing colorant pigment properties of natural clinoptilolite zeolite through thermal treatment: Comprehensive structural, optical, and colorimetric analysis, *J. Alloys Compd.* 970 (2024) 172503. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.172503.
- [183] Z. Li, M. Hu, K. Shen, F. Zhou, Z. Chen, X. Cheng, Q. Liu, X. Wu, Enhancing thermal safety of hydrophobic silica aerogels by incorporating sodium dodecyl sulfate intercalated layered double hydroxides, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 110 (2024) 489–502. DOI: 10.1007/s10971-024-06379-9.
- [184] A. Tabak, N. Yilmaz, E. Eren, B. Caglar, B. Afsin, A. Sarihan, Structural analysis of naproxen-intercalated bentonite (Unye), *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 281–288. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.027.
- [185] R. Kukobat, R. Škrbić, P. Massiani, K. Baghdad, F. Launay, M. Sarno, C. Cirillo, A. Senatore, E. Salčin, S.G. Atlagić, Thermal and structural stability of microporous natural clinoptilolite zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 341 (2022) 112101. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.112101.
- [186] C. Tsiptsias, D. Fardis, X. Ntampou, I. Tsvintzelis, C. Panayiotou, Thermal Behavior of Poly(vinyl alcohol) in the Form of Physically Crosslinked Film, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 1843. DOI: 10.3390/polym15081843.
- [187] D. Ramimoghadam, M. Hussein, Y. Taufiq-Yap, The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 13275–13293. DOI: 10.3390/ijms131013275.
- [188] S. Lamara, D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, N. Saheb, Formation of anorthite containing cordierite materials through reaction sintering kaolin, MgO and CaO precursors, *Sci. Sinter.* 52 (2020) 135–147. DOI: 10.2298/SOS2002135L.
- [189] R.C.F. de Lima, D. da S. Oliveira, S.B.C. Pergher, Interzeolitic Transformation of Clinoptilolite into GIS and LTA Zeolite, *Minerals*. 11 (2021) 1313. DOI: 10.3390/min11121313.

- [190] Z. Yang, Q. Lin, S. Lu, Y. He, G. Liao, Y. Ke, Effect of CaO/SiO₂ ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag, *Ceram. Int.* 40 (2014) 7297–7305. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.12.071.
- [191] S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani, M. Hamidouche, Y. Belhocine, Preparation, microstructure studies and mechanical properties of glazes ceramic sanitary ware based on kaolin, *Sci. Sinter.* 53 (2021) 209–221. DOI: 10.2298/SOS2102209B.
- [192] B. Kalebić, J. Pavlović, J. Dikić, A. Rečnik, S. Gyergyek, N. Škoro, N. Rajić, Use of Natural Clinoptilolite in the Preparation of an Efficient Adsorbent for Ciprofloxacin Removal from Aqueous Media, *Minerals*. 11 (2021) 518. DOI: 10.3390/min11050518.
- [193] L. Al Attar, B. Safia, B.A. Ghani, Uptake of ¹³⁷Cs and ⁸⁵Sr onto thermally treated forms of bentonite, *J. Environ. Radioact.* 193–194 (2018) 36–43. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2018.08.015.
- [194] S. Basak, S. Barma, S. Majumdar, S. Ghosh, Silane-modified bentonite clay-coated membrane development on ceramic support for oil/water emulsion separation using tuning of hydrophobicity, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 681 (2024) 132812. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.132812.
- [195] A.L. Obsa, N.T. Shibeshi, E. Mulugeta, G.A. Workeneh, Bentonite/amino-functionalized cellulose composite as effective adsorbent for removal of lead: Kinetic and isotherm studies, *Results Eng.* 21 (2024) 101756. DOI: 10.1016/j.rineng.2024.101756.
- [196] I. Daou, G. Lecomte-Nana, N. Tessier-Doyen, C. Peyratout, M. Gonon, R. Guinebretiere, Probing the Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite by In Situ High Temperature X-ray Diffraction, *Minerals*. 10 (2020) 480. DOI: 10.3390/min10050480.
- [197] M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, M. Taibi, Preparation, Characterization, and Application of Metakaolin-Based Geopolymer for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution, *J. Chem.* 2019 (2019) 1–14. DOI: 10.1155/2019/4212901.
- [198] M.A. Hossain, H.H. Ngo, W.S. Guo, T. V. Nguyen, Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent, *Int. J. GEOMATE*. 2 (2021) 227–234.
- [199] L. Yuan, Y. Liu, Removal of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by ceramisite prepared by sintering bentonite, iron powder and activated carbon, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 432–439. DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.016.
- [200] A.B. Rakhym, G.A. Seilkhanova, T.S. Kurmanbayeva, Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay, *Mater. Today Proc.* 31 (2020) 482–485. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.672.
- [201] M. Osińska, Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 81 (2017) 678–692. DOI: 10.1007/s10971-016-4256-0.
- [202] N.C. Nguyen, S.-S. Chen, H.-T. Hsu, C.-W. Li, Separation of three divalent cations (Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺) by NF membranes from pHs3 to 5, *Desalination*. 328 (2013) 51–57. DOI: 10.1016/j.desal.2013.08.011.

- [203] K.P. Tikhomolova, I.N. Urakova, Adsorption on Quartz of Co(II), Ni(II), and Cu(II) in the Form of Hydroxide Nanoparticles or Metal Ionic Species from Solutions with pH Close to That of the Onset of Hydroxide Formation, *Russ. J. Gen. Chem.* 72 (2002) 989–996. DOI: 10.1023/A:1020717808673.
- [204] J.-H. Park, Y.S. Ok, S.-H. Kim, J.-S. Cho, J.-S. Heo, R.D. Delaune, D.-C. Seo, Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions, *Chemosphere*. 142 (2016) 77–83. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.093.
- [205] M. Visa, Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment, *Powder Technol.* 294 (2016) 338–347. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.02.019.
- [206] H. Yang, C. Li, L. Lü, Z. Li, S. Zhang, Z. Huang, R. Ma, S. Liu, M. Ge, W. Zhou, X. Yuan, Electronegativity- induced cobalt-doped platinum hollow nanospheres with high CO tolerance for efficient methanol oxidation reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 678 (2025) 300–308. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.09.111.
- [207] Y. Tao, L. Ye, J. Pan, Y. Wang, B. Tang, Removal of Pb(II) from aqueous solution on chitosan/TiO₂ hybrid film, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 718–722. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.012.
- [208] M.E. Küçük, I. Makarava, T. Kinnarinen, A. Häkkinen, Simultaneous adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) from synthetic wastewater using NaP and LTA zeolites prepared from biomass fly ash, *Heliyon*. 9 (2023) e20253. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e20253.
- [209] B. He, W. Zhang, Y. Diao, S. Sun, Y. Zhang, W. Zhao, F. Wen, G. Yang, Mechanistic study of the adsorption capabilities of heavy metals on the surface of ferrihydrite: batch sorption, modeling, and density functional theory, *RSC Adv.* 15 (2025) 1072–1080. DOI: 10.1039/D4RA07426B.
- [210] M. Vhahangwele, G.W. Mugeru, The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ ions, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2416–2425. DOI: 10.1016/j.jece.2015.08.016.
- [211] H. Mekatel, S. Amokrane, A. Benturki, D. Nibou, Treatment of Polluted Aqueous Solutions by Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cr⁺⁶, Cd⁺² and Co⁺² Ions by Ion Exchange Process Using Faujasite Zeolite, *Procedia Eng.* 33 (2012) 52–57. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.01.1176.
- [212] S.K. Ouki, M. Kavannagh, Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites, *Water Sci. Technol.* 39 (1999) 115–122. DOI: 10.2166/wst.1999.0638.
- [213] R.M. Novais, L.H. Buruberri, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 631–640. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.059.
- [214] Y. Liu, Y. Meng, X. Qiu, F. Zhou, H. Wang, S. Zhou, C. Yan, Novel porous phosphoric acid-based geopolymer foams for adsorption of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) mixtures: Behavior and mechanism, *Ceram. Int.* 49 (2023) 7030–7039. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.164.

- [215] Y. Jia, H. Liu, S. Han, J. Liu, Y. Wang, Preparation of Coal Gangue-Based Porous Ceramics and Its Application on Pb^{2+} Cycling Adsorption, *Sustainability*. 15 (2023) 11879. DOI: 10.3390/su151511879.
- [216] M. Şenilâ, E. Neag, C. Tănăsela, L. Şenilâ, Removal of Cesium and Strontium Ions from Aqueous Solutions by Thermally Treated Natural Zeolite, *Materials (Basel)*. 16 (2023) 2965. DOI: 10.3390/ma16082965.
- [217] S. Kwon, C. Kim, E. Han, H. Lee, H.S. Cho, M. Choi, Relationship between zeolite structure and capture capability for radioactive cesium and strontium, *J. Hazard. Mater.* 408 (2021) 124419. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124419.
- [218] S. Fan, L. Jiang, Z. Jia, Y. Yang, L. Hou, Comparison of Adsorbents for Cesium and Strontium in Different Solutions, *Separations*. 10 (2023) 266. DOI: 10.3390/separations10040266.
- [219] M.Y. Prajitno, M. Taufiqurrakhman, D. Harbottle, T.N. Hunter, Kinetic Studies of Cs^+ and Sr^{2+} Ion Exchange Using Clinoptilolite in Static Columns and an Agitated Tubular Reactor (ATR), *ChemEngineering*. 5 (2021) 9. DOI: 10.3390/chemengineering5010009.
- [220] A.S. Saleh, O.O.D. Afolabi, Enhancement and modelling of caesium and strontium adsorption behaviour on natural and activated bentonite, *Environ. Technol. Innov.* 37 (2025) 103937. DOI: 10.1016/j.eti.2024.103937.
- [221] Y. Park, Y.-C. Lee, W.S. Shin, S.-J. Choi, Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN), *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 685–695. DOI: 10.1016/j.cej.2010.06.026.
- [222] X. Fang, Z. Xu, Y. Luo, L. Ren, W. Hua, Removal of Radionuclides from Laundry Wastewater Containing Organics and Suspended Solids Using Inorganic Ion Exchanger, *Procedia Environ. Sci.* 31 (2016) 375–381. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.02.053.
- [223] S. Tamjidi, B.K. Moghadas, H. Esmaeili, F. Shakerian Khoo, G. Gholami, M. Ghasemi, Improving the surface properties of adsorbents by surfactants and their role in the removal of toxic metals from wastewater: A review study, *Process Saf. Environ. Prot.* 148 (2021) 775–795. DOI: 10.1016/j.psep.2021.02.003.
- [224] Z. Liu, P. Hedayati, E.J.R. Sudhölter, R. Haaring, A.R. Shaik, N. Kumar, Adsorption behavior of anionic surfactants to silica surfaces in the presence of calcium ion and polystyrene sulfonate, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 602 (2020) 125074. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125074.
- [225] X. Hu, X. Zhang, H.H. Ngo, W. Guo, H. Wen, C. Li, Y. Zhang, C. Ma, Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel, *Sci. Total Environ.* 707 (2020) 135544. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135544.
- [226] A. Alshameri, H. He, J. Zhu, Y. Xi, R. Zhu, L. Ma, Q. Tao, Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms, *Appl. Clay Sci.* 159 (2018) 83–93. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.007.

- [227] F. Mazloomi, M. Jalali, Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1664–1673. DOI: 10.1016/j.jece.2015.11.031.
- [228] Q. Zhao, C. Long, Z. Jiang, W. Yin, A. Tang, H. Yang, Highly stable natural zeolite/montmorillonite hybrid microspheres with green preparation process for efficient adsorption of ammonia nitrogen in wastewater, *Appl. Clay Sci.* 243 (2023) 106787. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106787.
- [229] Z. Wu, Y. Fang, J. Zhou, K. Wang, B. Tan, J. Zhou, Succinic acid-assisted modification of a natural zeolite and preparation of its porous pellet for enhanced removal of ammonium in wastewater via fixed-bed continuous flow column, *J. Water Process Eng.* 48 (2022) 102906. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102906.
- [230] M. Wang, D. Xu, H. Ma, B. Li, A. Howard, Synthesis of NaA zeolite from foundry dust and its adsorption capacity of ammonia, *J. Environ. Manage.* 331 (2023) 117297. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.117297.
- [231] M. Li, X. Zhu, F. Zhu, G. Ren, G. Cao, L. Song, Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water, *Desalination.* 271 (2011) 295–300. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.047.
- [232] L. Lin, C. Wan, D.-J. Lee, Z. Lei, X. Liu, Ammonium assists orthophosphate removal from high-strength wastewaters by natural zeolite, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 351–356. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.07.010.
- [233] F. Jahani, R. Sadeghi, M. Shakeri, Ultrasonic-assisted chemical modification of a natural clinoptilolite zeolite: Enhanced ammonium adsorption rate and resistance to disturbing ions, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 110354. DOI: 10.1016/j.jece.2023.110354.
- [234] H. Xu, B. Wang, R. Zhao, X. Wang, C. Pan, Y. Jiang, X. Zhang, B. Ge, Adsorption behavior and performance of ammonium onto sorghum straw biochar from water, *Sci. Rep.* 12 (2022) 5358. DOI: 10.1038/s41598-022-08591-5.
- [235] K. Lin, Y. Zhu, Y. Zhang, H. Lin, Determination of ammonia nitrogen in natural waters: Recent advances and applications, *Trends Environ. Anal. Chem.* 24 (2019) e00073. DOI: 10.1016/j.teac.2019.e00073.
- [236] A. Rodríguez, P. Sáez, E. Díez, J.M. Gómez, J. García, I. Bernabé, Highly efficient low-cost zeolite for cobalt removal from aqueous solutions: Characterization and performance, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 38 (2019). DOI: 10.1002/ep.13057.
- [237] E.A. Al-Abbad, R.A. Al Dwairi, Removal of nickel (II) ions from water by Jordan natural zeolite as sorbent material, *J. Saudi Chem. Soc.* 25 (2021) 101233. DOI: 10.1016/j.jscs.2021.101233.
- [238] N.F. Al-Harby, E.F. Albahly, N.A. Mohamed, Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies for Efficient Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto Novel Cyanoguanidine-Modified Chitosan Adsorbent, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 4446. DOI: 10.3390/polym13244446.

- [239] S. Ma, H. Yang, S. Fu, P. He, X. Duan, Z. Yang, D. Jia, P. Colombo, Y. Zhou, Additive manufacturing of geopolymers with hierarchical porosity for highly efficient removal of Cs^+ , *J. Hazard. Mater.* 443 (2023) 130161. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130161.
- [240] The International Atomic Energy Agency, IAEA-424: Remediation of Sites with Dispersed Radioactive Contamination (IAEA Technical Reports Series No. 424, 2004).
- [241] A. Kotoulas, D. Agathou, I. Triantaphyllidou, T. Tatoulis, C. Akrotos, A. Tekerlekopoulou, D. Vayenas, Zeolite as a Potential Medium for Ammonium Recovery and Second Cheese Whey Treatment, *Water*. 11 (2019) 136. DOI: 10.3390/w11010136.
- [242] T.D. Nguyen, T.M.P. Nguyen, H.T. Van, V.Q. Nguyen, L.H. Nguyen, T.D. Nguyen, T.H.V. Nguyen, T.H.H. Chu, T.H. Nguyen, L.T. Ha, N.D. Vinh, V.N. Thai, V.Q. Nguyen, K.A. Nguyen, P.Q. Thang, Adsorption removal of ammonium from aqueous solution using Mg/Al layered double hydroxides-zeolite composite, *Environ. Technol. Innov.* 25 (2022) 102244. DOI: 10.1016/j.eti.2021.102244.
- [243] E. Ajenifuja, J.A. Ajao, E.O.B. Ajayi, Equilibrium adsorption isotherm studies of Cu (II) and Co (II) in high concentration aqueous solutions on Ag-TiO₂-modified kaolinite ceramic adsorbents, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 2279–2286. DOI: 10.1007/s13201-016-0403-6.
- [244] S. Mehanathan, J. Jaafar, A.M. Nasir, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N. Yusof, Magnesium Oxide Nanoparticles for the Adsorption of Pentavalent Arsenic from Water: Effects of Calcination, *Membranes (Basel)*. 13 (2023) 475. DOI: 10.3390/membranes13050475.
- [245] N. Rajic, D. Stojakovic, M. Jovanovic, N.Z. Logar, M. Mazaj, V. Kaucic, Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1524–1532. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.08.090.
- [246] B. Faustino, D.M. Cobo, R. Vequizo, R. Candidato, Enhanced heavy metal adsorption capacity of surface-functionalized Philippine natural zeolite in simulated wastewater, *Open Ceram.* 18 (2024) 100612. DOI: 10.1016/j.oceram.2024.100612.
- [247] J. Kabuba, M. Banza, Modification of clinoptilolite with dialkylphosphinic acid for the selective removal of cobalt (II) and nickel (II) from hydrometallurgical effluent, *Can. J. Chem. Eng.* 99 (2021). DOI: 10.1002/cjce.24005.
- [248] M. Nakhaei, H.R. Mokhtari, V. Vatanpour, K. Rezaei, Investigating the Effectiveness of Natural Zeolite (Clinoptilolite) for the Removal of Lead, Cadmium, and Cobalt Heavy Metals in the Western Parts of Iran's Varamin Aquifer, *Water, Air, Soil Pollut.* 234 (2023) 746. DOI: 10.1007/s11270-023-06759-x.
- [249] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namieśnik, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 21–28. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.07.068.
- [250] M.R. Khan, R.A. Hegde, M.A. Shabiimam, Adsorption of Lead by Bentonite Clay, *Int. J. Sci. Res. Manag.* 5 (2017). DOI: 10.18535/ijsrcm/v5i7.02.

- [251] R.A. Al Dwairi, A.E. Al-Rawajfeh, Removal of cobalt and nickel from wastewater by using jordan low-cost zeolite and bentonite, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 47 (2012) 69–76.
- [252] E.G. Pradas, M.V. Sánchez, F.C. Cruz, M.S. Viciano, M.F. Pérez, Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 59 (1994) 289–295. DOI: 10.1002/jctb.280590312.
- [253] M. MincevaL, I. Markovska, V. Meshko, Removal of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 26 (2007) 125–134.
- [254] D. Stojakovic, J. Hrenovic, M. Mazaj, N. Rajic, On the zinc sorption by the Serbian natural clinoptilolite and the disinfecting ability and phosphate affinity of the exhausted sorbent, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 408–415. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.048.
- [255] T. Bakalár, H. Pavolová, K. Kyšľa, Z. Hajduová, Characterization of Cu(II) and Zn(II) Sorption onto Zeolite, *Crystals*. 12 (2022) 908. DOI: 10.3390/cryst12070908.
- [256] B. Battsetseg, H.S. Kim, H. Choo, H.S. Lim, S. Nath, Y.H. Kim, W.T. Lim, Exploring Mongolian natural zeolites as effective adsorbents for radioactive Cs and Sr, *J. Porous Mater.* 31 (2024) 747–758. DOI: 10.1007/s10934-023-01553-w.
- [257] M.M. Hamed, M.I. Aly, A.A. Nayl, Kinetics and thermodynamics studies of cobalt, strontium and caesium sorption on marble from aqueous solution, *Chem. Ecol.* 32 (2016) 68–87. DOI: 10.1080/02757540.2015.1112379.
- [258] H. Wi, H. Kim, D. Oh, S. Bae, Y. Hwang, Surface modification of poly(vinyl alcohol) sponge by acrylic acid to immobilize Prussian blue for selective adsorption of aqueous cesium, *Chemosphere*. 226 (2019) 173–182. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.101.
- [259] B. Kim, D. Oh, T.-H. Kim, Y. Hwang, Fabrication of 3D-printed PLA filter with immobilized Prussian blue for aqueous cesium removal, *J. Water Process Eng.* 55 (2023) 104179. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104179.
- [260] L. Lin, Z. Lei, L. Wang, X. Liu, Y. Zhang, C. Wan, D.-J. Lee, J.H. Tay, Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites, *Sep. Purif. Technol.* 103 (2013) 15–20. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.10.005.
- [261] Z. Mokhtari-Hosseini, E. Kazemian, R. Tayebie, T. Shenavaei-Zare, Optimization of ammonia removal by natural zeolite from aqueous solution using response surface methodology, *Hem. Ind.* 70 (2016) 21–29. DOI: 10.2298/HEMIND141007006M.
- [262] Y. Wang, S. Liu, Z. Xu, T. Han, S. Chuan, T. Zhu, Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 735–740. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.002.
- [263] L.R. Weatherley, N.D. Miladinovic, Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite, *Water Res.* 38 (2004) 4305–4312. DOI: 10.1016/j.watres.2004.08.026.

- [264] T. Fan, M. Wang, X. Wang, Y. Chen, S. Wang, H. Zhan, X. Chen, A. Lu, S. Zha, Experimental Study of the Adsorption of Nitrogen and Phosphorus by Natural Clay Minerals, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2021 (2021) 1–14. DOI: 10.1155/2021/4158151.
- [265] Y. Gao, J. Zhang, Chitosan Modified Zeolite Molecular Sieve Particles as a Filter for Ammonium Nitrogen Removal from Water, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 2383. DOI: 10.3390/ijms21072383.
- [266] E. Gagliano, M. Sgroi, P.P. Falciglia, C. Belviso, F. Cavalcante, A. Lettino, F.G.A. Vagliasindi, P. Roccaro, Removal of ammonium from wastewater by zeolite synthesized from volcanic ash: Batch and column tests, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107539. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107539.
- [267] D. Drljaca, S. Maletic, B. Dalmacija, Ammonium ion removal from aqueous solutions using fly ash derived zeolites by alkaline fusion, *Hem. Ind.* 73 (2019) 249–264. DOI: 10.2298/HEMIND190211022D.
- [268] D. Zhu, Y. He, B. Zhang, N. Zhang, Z. Lei, Z. Zhang, G. Chen, K. Shimizu, Simultaneous removal of multiple heavy metals from wastewater by novel plateau laterite ceramic in batch and fixed-bed studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105792. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105792.
- [269] T. Nizam, K.A. Krishnan, A. Joseph, R.R. Krishnan, Isotherm, kinetic and thermodynamic modelling of liquid phase adsorption of the heavy metal ions Zn(II), Pb(II) and Cr(VI) onto MgFe₂O₄ nanoparticles, *Groundw. Sustain. Dev.* 25 (2024) 101120. DOI: 10.1016/j.gsd.2024.101120.
- [270] M. Dundar, C. Nuhoglu, Y. Nuhoglu, Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 86–95. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.055.
- [271] Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Res.* 37 (2003) 948–952. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00409-8.
- [272] B. Tekin, Ü. Açikel, Intake of divalent copper and nickel onto natural zeolite from aqueous solutions: a study in mono- and dicomponent systems, *Turkish J. Chem.* 46 (2022) 1042–1054. DOI: 10.55730/1300-0527.3413.
- [273] H. Lei, Y. Muhammad, K. Wang, M. Yi, C. He, Y. Wei, T. Fujita, Facile fabrication of metakaolin/slag-based zeolite microspheres (M/SZMs) geopolymer for the efficient remediation of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous media, *J. Hazard. Mater.* 406 (2021) 124292. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124292.
- [274] G. Akkaya, F. Güzel, Bioremoval and recovery of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent watermelon (*Citrullus lanatus*) seed hulls: Kinetic study, equilibrium isotherm, SEM and FTIR analysis, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 7311–7322. DOI: 10.1080/19443994.2013.815685.
- [275] N. Lihareva, O. Petrov, L. Dimowa, Y. Tzvetanova, I. Piroeva, F. Ublekov, A. Nikolov, Ion exchange of Cs⁺ and Sr²⁺ by natural clinoptilolite from bi-cationic solutions and XRD control of their structural positioning, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 323 (2020) 1093–1102. DOI: 10.1007/s10967-020-07018-7.

- [276] H.A. Ibrahim, O.A. Abdel Moamen, N.A. Monem, I.M. Ismail, Assessment of kinetic and isotherm models for competitive sorption of Cs^+ and Sr^{2+} from binary metal solution onto nanosized zeolite, *Chem. Eng. Commun.* 205 (2018) 1274–1287. DOI: 10.1080/00986445.2018.1446004.
- [277] V.J. Inglezakis, The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 68–79. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.082.
- [278] B. Beckhoff, habil. B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, eds., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006. DOI: 10.1007/978-3-540-36722-2.
- [279] W. He, H. Gong, K. Fang, F. Peng, K. Wang, Revealing the effect of preparation parameters on zeolite adsorption performance for low and medium concentrations of ammonium, *J. Environ. Sci.* 85 (2019) 177–188. DOI: 10.1016/j.jes.2019.05.021.

Prilog**Prilog broj 1 – Spisak slika**

Slika 1.1. Pore: a) otvorene pore, b) zatvorene pore i c) slepe pore [6].	3
Slika 1.2. Geometrijski oblici pora: (a) cilindar, (b) kvadar, (c) konus i (d) boca sa uskim grlom [8].	3
Slika 1.3. Porozni materijali (a) saće i (b) pena [14].	4
Slika 1.4. Mikrostruktura porozne keramike sa karakterističnim parametrima [16].	4
Slika 1.5. Šematski prikaz najčešćih metoda sinteze poroznih materijala: a) metoda replike; b) metoda žrtvenog modela; c) metoda stvaranja pene [29–31].	6
Slika 1.6. Dijagram naponske deformacije [49].	10
Slika 1.7. Struktura kaolinita [72].	13
Slika 1.8. Struktura montmorilonita [72].	15
Slika 1.9. Struktura zeolita predstavljena TO ₄ tetraedarima [83]	15
Slika 1.10. Sekundarne gradivne jedinice zeolita [82].	16
Slika 1.11. Šematski prikaz kristalne rešetke zeolita (sivo su obojene TO ₄ gradivne jedinice dok zeleni krugovi predstavljaju molekule vode, a plavi i crveni krugovi predstavljaju katjone) [86].	17
Slika 1.12. Kristalna rešetka klinoptilolita [89].	18
Slika 3.1. Makroskopski prikaz uzoraka porozne keramike: a) zeleni uzorak PZB-Z-1 i b) sinterovani uzorak PZB-S-1; mikroskopska struktura porozne keramike: c) zeleni uzorak PZB-Z-1 i d) sinterovani uzorak PZB-S-1.	41
Slika 3.2. Makroskopski prikaz uzoraka porozne keramike: a) zeleni uzorak PZB-Z-2 i b) sinterovani uzorak PZB-S-2; mikroskopska struktura porozne keramike: c) zeleni uzorak PZB-Z-2 i d) sinterovani uzorak PZB-S-2.	42
Slika 3.3. Makroskopski prikaz uzoraka porozne keramike: a) zeleni uzorak PZK-Z-3 i b) sinterovani uzorak PZK-S-3; mikroskopska struktura porozne keramike: c) zeleni uzorak PZK-Z-3 i d) sinterovani uzorak PZK-S-3.	42
Slika 3.4. Dijagram pritiskne čvrstoće sinterovanih uzoraka: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.	43
Slika 3.5. TGA/DTG krive: a) PZB-Z-1 i PZB-S-1; b) PZB-Z-2 i PZB-S-2.	46
Slika 3.6. TGA/DTG krive uzoraka PZK-Z-3 i PZK-S-3.	47
Slika 3.7. FTIR spektari uzoraka: a) PZB-Z-1 i PZB-S-1; b) PZB-Z-2 i PZB-S-2.	48
Slika 3.8. FTIR spektari uzoraka PZK-Z-3 i PZK-S-3.	49
Slika 3.9. Difraktogrami: a) zelenog PZB-Z-1 i sinterovanog uzorka PZB-S-1; b) zelenog PZB-Z-2 i sinterovanog uzorka PZB-S-2.	50
Slika 3.10. Difraktogrami zelenog PZK-Z-3 i sinterovanog uzorka PZK-S-3.	50
Slika 3.11. Zavisnost ΔpH od početne pH vrednosti rastvora za PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3.	52
Slika 3.12. SEM fotografija uzoraka: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.	54

Slika 3.13. SEM fotografija uzorka PZK-S-3.....	54
Slika 3.14. EDS mapiranje i snimak: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.....	55
Slika 3.15. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Co^{2+} jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.....	56
Slika 3.16. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Ni^{2+} jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.....	57
Slika 3.17. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Zn^{2+} jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.....	57
Slika 3.18. Uticaj vremena kontakta i temperature na efikasnost adsorpcije Pb^{2+} jona na uzorcima: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.....	57
Slika 3.19. Efikasnost adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona pri različitim početnim koncentracijama ispitivanih jona: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.	59
Slika 3.20. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1: a) adsorpcioni kapacitet i b) efikasnost adsorpcije.	61
Slika 3.21. Efikasnost adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1 pri različitim početnim koncentracijama ispitivanih jona.	62
Slika 3.22. Uticaj temperature na adsorpciju na PZB-S-1: a) Cs^+ i b) Sr^{2+} jona.	63
Slika 3.23. Uticaj surfaktanata na adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1: a) adsorpcioni kapacitet i b) efikasnost adsorpcije.	64
Slika 3.24. Uticaj pH na adsorpciju NH_4^+ jona na PZK-S-3.	65
Slika 3.25. Adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3 pri optimalnoj pH 8,5.	66
Slika 3.26. Adsorpcija NH_4^+ jona na PZK-S-3 u funkciji vremena kontakta pri različitim početnim koncentracijama.	66
Slika 3.27. Adsorpcioni kapacitet PZK-S-3 u funkciji početne koncentracije NH_4^+ jona.	67
Slika 3.28. Uticaj mase adsorbenta PZK-S-3 na adsorpciju NH_4^+ jona.....	68
Slika 3.29. Uticaj temperature na adsorpciju NH_4^+ jona na adsorbentu PZK-S-3.....	69
Slika 3.30. Kinetika adsorpcije Co^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.....	70
Slika 3.31. Kinetika adsorpcije Ni^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.	70
Slika 3.32. Kinetika adsorpcije Zn^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2	70
Slika 3.33. Kinetika adsorpcije Pb^{2+} jona pri različitim temperaturama na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.	71
Slika 3.34. Kinetika adsorpcije na PZB-S-1: a) Cs^+ i b) Sr^{2+} jona.	75
Slika 3.35. Kinetika adsorpcije NH_4^+ jona na PZK-S-3.	76
Slika 3.36. Adsorpcione izoterme adsorpcije Co^{2+} jona na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1.	78

Slika 3.37. Adsorpcione izoterme adsorpcije Ni^{2+} jona na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1.....	78
Slika 3.38. Adsorpcione izoterme adsorpcije Ni^{2+} jona na: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1.....	78
Slika 3.39. Adsorpcione izoterme adsorpcije Pb^{2+} jona na adsorbentu: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-1... ..	79
Slika 3.40. Adsorpcione izoterme na PZB-S-1: a) Cs^+ i b) Sr^{2+} jona	82
Slika 3.41. Adsorpcione izoterme vezivanja NH_4^+ na PZK-S-3.....	83
Slika 3.42. Desorpcija NH_4^+ jona iz adsorbenta PZK-S-3 u rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3}	92
Slika 3.43. XRF spektri Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona: a) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.	93
Slika 3.44. Poređenje rezultata dobijenih AAS i XRF analizoma) PZB-S-1 i b) PZB-S-2.....	94
Slika 3.45. TGA/DTG analiza PZK-S-3 nakon adsorpcije (PZK-S-3-NH_4^+) i desorpcije (PZK-S-3-NaCl).	94

Prilog broj 2 – Spisak tabela

Tabela 1.1. Porozna keramika na bazi zeolita.....	20
Tabela 1.2. Vrednosti MDK Ni, Zn i Pb i NH_4^+ jona u površinskim vodama.....	26
Tabela 1.3. Sadržaj Ni, Zn i Pb i NH_3 u vodi za piće (vrednosti su prikazane u mg dm^{-3}).....	26
Tabela 2.1. Sastav zelenih uzoraka porozne keramike.	30
Tabela 3.1. Mehanička svojstva sinterovanih uzoraka PZB-S-1, PZB-S-2 i PZK-S-3.....	44
Tabela 3.2. Mehaničke karakteristike porozne keramike prethodnih studija.....	45
Tabela 3.3. Teksturalna svojstva PZB-S-1 i PZB-S-2.	51
Tabela 3.4. Sadržaj izmenljivih katjona i kapacitet katjonske izmene (KKI) ispitivanih uzoraka. ..	51
Tabela 3.5. Elementni sastav sirovina i porozne keramike određen XRF analizom.....	53
Tabela 3.6. Sadržaj elemenata i oksida u PZB-S-1 i PZB-S-2.....	56
Tabela 3.7. Adsorpcioni kapacitet (q_e) za Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jone za ispitivane adsorbente PZB-S-1 i PZB-S-2.	60
Tabela 3.8. Prosečne vrednosti ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta q_e	62
Tabela 3.9. Kinetički parametri adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-1 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela.....	72
Tabela 3.10. Kinetički parametri adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-2 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela.....	73
Tabela 3.11. Kinetički parametri adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} na PZB-S-1 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela.	75
Tabela 3.12. Kinetički parametri adsorpcije NH_4^+ na PZK-S-3 dobijeni primenom jednačina pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i Elovichevog kinetičkog modela.	77
Tabela 3.13. Parametri primenjenih adsorpcionih izoterme za adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-1.	79
Tabela 3.14. Parametri primenjenih adsorpcionih izoterme za adsorpciju Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na PZB-S-2.	79
Tabela 3.15. Uporedni rezultati adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na različitim adsorbentima.	81
Tabela 3.16. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju Cs^+ i Sr^{2+} jona na PZB-S-1.	82
Tabela 3.17. Uporedni rezultati adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} na različitim adsorbentima.....	83
Tabela 3.18. Parametri adsorpcionih izoterma za NH_4^+ jone na PZK-S-3.	84
Tabela 3.19. Uporedni rezultati adsorpcije NH_4^+ jona na različitim adsorbentima.	85
Tabela 3.20. Termodinamički parametri adsorpcije Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona na PZB-S-1 i PZB-S-2.	87
Tabela 3.21. Termodinamički parametri adsorpcije Cs^+ i Sr^{2+} jona na adsorbentu PZB-S-1.	88
Tabela 3.22. Termodinamički parametri adsorpcije NH_4^+ jona.	88

Tabela 3.23. Desorpcija Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} jona sa PZB-S-1 i PZB-S-2 u rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} i rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	90
Tabela 3.24. Desorpcija Cs^{+} i Sr^{2+} jona sa PZB-S-1 u rastvoru simulirane kisele kiše pH 5,6, rastvoru NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} i rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$	91

Биографија аутора

Денис Динић, маст. инж. рођен је 17. марта 1991. године у Неготину. Основну школу започео је у селу Поповица, а завршио је у Неготину. По завршетку Војне гимназије у Београду, школске године 2010/2011. започиње основне академске студије на Војној академији на смеру војнохемијско инжењерство. Основне академске студије завршава у септембру 2014. године, просечном оценом 9,02. Почетком школске 2014/2015. године започиње мастер академске студије (студијски програм: Инжењерство заштите животне средине) на Технолошко-металуршком факултету у Београду, а јуна 2017. године одбраном завршног мастер рада под називом „Синтеза и карактеризација содалита и зеолита Х из летећег пепела термоелектране „Морава“ успешно завршава мастер академске студије. Почетком школске 2020/2021. године уписује докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство.

По завршетку основних академских студија, вршио је дужности командира и инструктора у Центру атомско-биолошко-хемијске одбране у Крушевцу где је изводио обуку на домаћим и међународним курсевима из области атомско-биолошко-хемијске одбране.

Одлуком Наставно-научног већа Војне академије, Денис Динић, маст. инж. је 2018. године и 2024. године изабран је у звање асистента за ужу научну област „Материјали и заштита“. Такође, одлуком Научног већа Војнотехничког института, Денис Динић, маст. инж. је 2023. године изабран је у истраживачко звање истраживач-приправник за област Техничко-технолошке науке – технолошко инжењерство.

Аутор је и коаутор више радова и саопштења објављених у међународним и домаћим часописима и научним скуповима и то једног рада у врхунском међународном часопису (M21a), три рада у истакнутом међународном часопису (M22) и два рада у међународном часопису (M23). Аутор је и три рада објављена у научним часописима националног значаја M51 и M52, седам саопштења са међународних скупова штампаних у целини и два саопштења са међународних скупова штампана у изводу.

Објављени научни радови из докторске дисертације

Рад у водећем међународном часопису категорије M21a

Dinić D., Sokić K., Anđić Z., Kamberović Ž., Dikić J., Jevtić S. (2025). Eco-friendly porous ceramics based on zeolite and bentonite: Preparation and assessment of adsorption efficiency toward lead, nickel, and cobalt ions. *Ceramic International*, 51(26), 49295-49306. (IF=5,6) (ISSN: 0272-8842) (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.171>)

Рад у истакнутом међународном часопису M22

Dinić D., Sokić K., Dikić J., Nikolić V., Marinković A., Anđić Z., Kamberović Ž., Jevtić S. (2024). Porous ceramic based on cost-effective natural zeolite and kaolin for removal of ammonium ions: preparation, characterization and application. *Science of Sintering*, (IF=1,5) (ISSN: 0350-820X) (<https://doi.org/10.2298/SOS240708038D>)

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Денис Динић

Број индекса: 2020/4015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој порозне керамике на бази природних зеолита и глина за уклањање одабраних катјона из раствора

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

Потпис аутора

У Београду, 15. август 2026. године

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Денис Динић

Број индекса: 2020/4015

Студијски програм: Хемијско инжењерство

Наслов рада: Развој порозне керамике на бази природних зеолита и глина за уклањање одабраних катјона из раствора

Ментор: Др Сања Јевтић, ванредни професор, Технолошко-металуршки факултет, Универзитета у Београду

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис аутора

У Београду, 15. август 2026. године

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом: Развој порозне керамике на бази природних зеолита и глина за уклањање одабраних катјона из раствора која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 15. август 2026. године

1. **Ауторство.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.