

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija Z. Šljivić-Ivanović

**ISTRAŽIVANJE FENOMENA
PRENOSA MASE PRI SORPCIJI Cu(II)-
JONA NEORGANSKIM SORBENTIMA**

-Doktorska disertacija-

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija Z. Šljivić-Ivanović

**INVESTIGATION OF MASS
TRANSFER PHENOMENNA DURING
SORPTION OF Cu (II)-IONS ONTO
INORGANIC SORBENTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

MENTOR:

Vanredni profesor, Dr Srđan Pejanović, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

1. Viši naučni saradnik, Dr Ivana Smičiklas, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

2. Redovni profesor, Dr Željko Grbavčić, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

3. Naučni savetnik, Dr Ilija Plećaš, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

4. Vanredni profesor, Dr Boris Lončar, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija urađena je u okviru Instituta za nuklearne nauke "Vinča", u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, kojoj dugujem zahvalnost na finansijskoj pomoći.

Zahvaljujem se mentoru, dr Srđanu Pejanoviću, vanrednom profesoru TMF-a, u Beogradu na korisnim savetima i velikom angažovanju na obradi rezultata koji se odnose na fenomene prenosa mase i pomoći pri pisanju teze. Posebnu zahvalnost dugujem dr Ivani Smičiklas, višem naučnom saradniku iz INN "Vinča" na korisnim savetima i neizmernoj pomoći u planiranju eksperimenata, pisanju teze i publikacija i stalnom podsticanju na rad.

Ovom prilikom se zahvaljujem i dr Željku Grbavčiću, redovnom profesoru TMF-a, u Beogradu, kao i dr Iliji Plećašu, naučnom savetniku INN "Vinča", na korisnim savetima i sugestijama tokom pisanja teze.

Na kraju, od srca zahvaljujem mojoj porodici, naročito roditeljima, na beskrajnom poverenju i strpljenju.

Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima

REZIME

Predmet rada ove doktorske disertacije je bio ispitivanje sorpcije Cu (II)- jona sintetičkim HAP-om i prirodnim sorbentima zeolitom, glinom i diјatomitom, u cilju definisanja ravnoteže i kinetike procesa pri različitim uslovima.

Fizičko-hemijska karakterizacija je pokazala da se sintetički HAP sastoji od čistog nestehiometrijskog, kalcijum deficitarnog, kalcijum-hidroksiapatita, zeolit od klinoptilolita, dok je glina kompozit ilita, kaolinita i montmorilonita. Glavna faza u diјatomitu je amorfni silicijum-dioksid. Takođe, HAP i zeolit su okarakterisani kao mezoporozni sorbenti specifičnih površina 58 m²/g i 23 m²/g, redom, dok su se glina i diјatomit pokazali neporozni, nižih specifičnih površina od 8 m²/g i 5 m²/g. Definisana je pH_{PZC} koja iznosi 6,6 za HAP, glinu i diјatomit, dok je kod zeolita nešto viša i iznosi 7,5. Dobijene vrednosti pH_{PZC} HAP-a, gline i zeolita su u dobroj saglasnosti sa literaturom, dok pH_{PZC} diјatomita do sada nije objavljena.

Ispitivanjem uticaja inicijalne pH vrednosti rastvora na ravnotežu, pokazano je da se finalne pH vrednosti razlikuju u zavisnosti od ispitivanog sorbenta. Generalno, ravnotežne pH vrednosti najviše rastu sa porastom inicijalnih pH rastvora u oblasti 2 - 4. Oblast platoa, u kome su finalne pH vrednosti nezavisne od inicijalnih i koja ukazuje na puferska svojstva sorbenata, zavisi od vrste sorbenta i koncentracije jona metala u rastvoru. Dalje povećanje polaznih pH prouzrokuje porast i finalnih. Krive zavisnosti sorbovane količine od inicijalnih pH su istog oblika kao i krive pH finalno-pH inicijalno, što se objašnjava povećanom rastvorljivošću sorbenata ili njihovih komponenti i kompeticijom Cu(II) i H⁺ jona u jako kiselim rastvorima. Porast finalnih pH iznad 6 dovodi do precipitacije bakar – hidroksida što rezultira 100% uklanjanjem jona metala iz rastvora.

Maksimalni sorpcioni kapaciteti prema Cu(II)- jonima, na sobnoj temperaturi, opadaju u nizu: HAP (0,585 mmol/g) > zeolit (0,128 mmol/g) > glina (0,098 mmol/g) > diјatomit (0,047 mmol/g). U datim eksperimentima je utvrđen pad pH vrednosti rastvora u odnosu na početnu, što ukazuje na postojanje mehanizma specifične sorpcije, koji je najdominantniji tokom sorpcije na diјatomitu. Za vezivanje jona metala ispitivanim materijalima, odgovoran je i mehanizam jonske izmene, gde se Cu(II)- joni izmenjuju sa Ca²⁺ jonima sa površine HAP-a, odnosno sa jonima Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ sa površine

prirodnih sorbenata.

Stabilnost sistema sorbent/jon metala je ispitana u kiselom rastvoru za izluživanje i zavisi od vrste sorbenta, kao i prethodno sorbovane količine Cu(II)- jona. Sa porastom sorbovane količine na uzorcima HAP-a i dijatomejske zemlje, raste i procenat desorbovane količine, dok desorpcija sa zeolita i gline pokazuje suprotan trend - u kiseloj sredini su stabilniji uzorci sa većom sorbovanom količinom jona metala. Ako posmatramo desorbovanu količinu izraženu u mmol/g ili mg/g, ona je veća na uzorcima koji su više zasićeni, nezavisno od vrste sorbenta.

Kinetika procesa je ispitana u različitim šaržnim sistemima. Prvi sistem su pojedinačne šarže sa mešanjem na horizontalnom šejkeru, gde je proces sorpcije ispitano u funkciji od početne koncentracije Cu(II)- jona na svim ispitanim sorbentima. Drugi šaržni sistem je sud sa mešalicom u kom je ispitana kinetika procesa sorpcije HAP-om i zeolitom u funkciji od koncentracije sorbata, mase sorbenta, brzine mešanja, a za zeolit i od granulacije sorbenta. Pokazano je da je sorpcija glinom i dijatomitom, kao neporoznim sorbentima, limitirana otporom u filmu fluida. Nasuprot tome, difuzija u filmu fluida tokom sorpcije na šejkeru HAP-om i zeolitom je značajna na početku procesa, tokom prvih 15 minuta. Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase su izračunate Boyd-ovim modelom. Dobijene vrednosti $k_f a$ su nezavisne od početne koncentracije Cu(II)- jona u rastvoru i variraju oko srednje vrednosti 0,046 1/min za HAP, 0,023 1/min za zeolit, 0,017 1/min za glinu i 0,031 1/min za dijatomit. Iz prethodno navedenog proizilazi da je $k_f a$ kod neporoznih sorbenata funkcija veličine čestica, tj. najveći je za najsitnije čestice jer je i specifična površina veća. Primenom jednačina za difuziju u porama, pokazano je da efektivne difuzivnosti blago opadaju sa porastom c_0 za sorpciju HAP-om, dok za sorpciju zeolitom D_{eff} nije funkcija c_0 . Zavisnost D_{eff} od c_0 i nezavisnost $k_f a$ od c_0 kod HAP-a može se objasniti suprotnostrujnom difuzijom odlazećih katjona sa površine sorbenta, kao i elektrostatičkim odbijanjem istoimenih naelektrisanja koji su zanemarljivi u masi fluida, ali se ne mogu zanemariti u unutrašnjosti pora.

Analizom rezultata sorpcije HAP-om u sudu sa mešanjem, dobijeno je da $k_f a$ za prvih 10 minuta procesa ne zavisi od mase sorbenta i brzine mešanja, a blago opada sa porastom početne koncentracije metala u rastvoru, što je najverovatnije uslovljeno postojanjem otpora difuzije u porama. Nasuprot tome, $k_f a$ izračunat za zeolit ne zavisi od mase sorbenta, kao ni početne koncentracije, ali raste sa porastom brzine mešanja i padom veličine čestica sorbenta.

Efektivne difuzivnosti i kod HAP-a i kod zeolita ne zavise od mase sorbenta, kao ni brzine mešanja. D_{eff} opada sa porastom c_0 usled postojanja suprotnostrujne difuzije u porama, a raste sa porastom veličine čestica.

Kao krajnji zaključak, može se izvesti da je za procese sorpcije HAP-om i zeolitom na šejkeru u prvih 15 minuta limitirajući otpor u filmu fluida, a zatim difuzija u porama sorbenta, pri čemu se dešava sorpcija u mezoporama. Takođe, šejker ne obezbeđuje dovoljno efikasno mešanje, te su vrednosti k_{fa} i D_{eff} značajno niže od vrednosti dobijenih za sud sa mešanjem. Sorpcija HAP-om u sudu sa mešanjem je limitirana samo difuzijom u porama jer se difuzija u filmu fluida i zasićenje površine dešava skoro trenutno. Tokom sorpcije zeolitom u sudu sa mešanjem, prvih 10 minuta procesa značajan je otpor u filmu, a nakon toga otpor u porama sorbenta.

Ključne reči: prenos mase, difuzija, sorpcija, Cu(II)-jon, hidroksiapatit, zeolit, glina, diatomit

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 544.034:54-414

Investigation of mass transfer phenomena during sorption of Cu (II)-ions onto inorganic sorbents

ABSTRACT

The subject of the work presented in this dissertation was to investigate the sorption of Cu (II)- ions onto synthetic hydroxyapatite (HAP)-and natural sorbents: zeolite, clay and diatomite, in order to define process equilibrium and kinetics under different conditions.

Physico-chemical characterization showed that synthetic HAP was consisted of pure non-stoichiometric, calcium deficient, calcium hydroxyapatite, zeolite of clinoptilolite, while clay was the composite of illite, kaolinite and montmorillonite. The main phase of diatomite was amorphous silicon dioxide. Also, HAP and zeolite were characterized as a mesoporous sorbents with specific surface areas of $58 \text{ m}^2 / \text{g}$ and $23 \text{ m}^2 / \text{g}$, respectively, while the clay and diatomite were non-porous, with low specific surface areas of $8 \text{ m}^2/\text{g}$ and $5 \text{ m}^2 / \text{g}$. pH_{PZC} of 6.6 was defined for HAP, clay and diatomite, while higher value of 7.5 was obtained for zeolite. Obtained results for pH_{PZC} for HAP, clay and zeolite are in good agreement with literature, while pH_{PZC} of diatomite has not been published.

The investigation of influence of initial solution pH in the range of 2 - 10 on equilibrium showed that the final pH values varied depending on the tested sorbent. In general, final pH values increased the most in pH range 2 – 4. Areas of the plateau, where the final pH values were independent on the initial pH indicating the buffering properties of sorbents, were dependent on the sorbent and the concentration of metal ions in solution. Further increase of initial pH caused increase of final pH values. The plots of sorbed amounts vs. initial pH were of the same shape as plots pH final vs. pH initial, which can be explained with higher solubility of sorbents and their components and competition between Cu(II) and H^+ ions in the strong acidic media. The final pH increase above 6 caused copper hydroxide precipitation and 100 % removal of metal ions from solution.

The maximal sorption capacities at room temperature decreased in the order: HAP (0,585 mmol/g) > zeolite (0,128 mmol/g) > clay (0,098 mmol/g) > diatomite (0,047 mmol/g). In these experiments pH drop was observed, signifying the existence of specific cation sorption mechanism which was the most dominant during the sorption onto diatomite. Also, ion-exchange mechanism between Cu(II)- ions and Ca^{2+} ions from

HAP surface was responsible for metal bonding, as well as ion-exchange with Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} from surfaces of natural mineral sorbents.

The stability of system sorbent/ metal was investigated in acidic leaching solution and it was dependant on sorbent type, as well as on the previously loaded amounts. With increase of loaded metal amounts onto HAP and diatomite, the percentages of desorption also increased, while the opposite was observed for desorption from zeolite and clay- the samples with higher loadings were more stable in the acidic media. The desorbed amounts expressed in mmol/g or mg/g were higher for the more saturated samples, independent of sorbent type.

The process kinetics was investigated as a function of initial metal concentration in batch system, on horizontal shaker. It was shown that the sorption onto non-porous sorbents, clay and diatomite was limited with diffusion film resistance. Contrary, the film diffusion was significant only during the first 15 minutes of process onto HAP and zeolite. The values of volumetric mass transfer coefficient $k_f a$ were calculated using Boyd model. The values of $k_f a$ were independent on initial concentration, and varied around averaged value of: 0,046 1/min for HAP, 0,023 1/min for zeolite, 0,017 1/min for clay and 0,031 1/min for diatomite. According to this it can be concluded that $k_f a$ was a function of particle size for nonporous sorbents, i.e. it was highest for the smallest particles because specific surface area was higher. The obtained values for $k_f a$ decreased in the order: HAP>diatomite>zeolite>clay, but probably this order would be different if the zeolite particles were smaller, where value for $k_f a$ onto zeolite would be higher. Using pore diffusion models, it was shown that the effective diffusivities slightly decreased with c_0 increase, while for sorption onto zeolite D_{eff} was independent on c_0 . Dependence of D_{eff} on c_0 and independence of $k_f a$ on c_0 can be explained by counter diffusion of cations released from sorbent surface, as well as with electrostatic repulsion of positive charged particles. These phenomena can be neglected in the fluid mass, but not inside the pores.

From the analysis of results obtained for sorption onto HAP in the agitated vessel, it was observed that $k_f a$ calculated for the first 10 minutes of the process was independent on sorbent mass and agitation speed, but slightly decreased with initial metal concentration increase, which was probably caused by the existence of pore diffusion resistance. Contrary, $k_f a$ calculated for zeolite was independent on metal concentration and sorbent mass, but increased with agitation speed increase and particle size decrease.

Effective diffusivities for sorption onto HAP and zeolite were independent on sorbent mass and agitation speed. D_{eff} decreased with c_0 increase because of counter diffusion inside the pores, but increased with particle size increase.

Finally, it can be concluded that for the first 15 minutes of the sorption onto HAP and zeolite using shaker, the limiting step was film diffusion, and after that the pore diffusion, where sorption occurred inside the mesopores. Also, the mixing using shaker was not good enough, thus the obtained values for k_{fa} and D_{eff} were significantly lower than the values obtained for the sorption in the agitated vessel. The sorption onto HAP in the agitated vessel was limited only by pore diffusion because the film diffusion and surface saturation occurred almost instantaneously. The sorption onto zeolite in agitated vessel was governed by film diffusion during the first 10 minutes, whereas after that by diffusion inside the pores.

Keywords: mass transfer, diffusion, sorption, Cu(II)-ions, hydroxyapatite, zeolite, clay, diatomite

Scientific field: Chemistry and Chemical Technology

Special topics: Chemical Engineering

UDK number: 544.034:54-414

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. SORPCIJA-POJAM I DEFINICIJA	3
2.2. MATEMATIČKO MODELOVANJE SORPCIONIH PROCESA U RAVNOTEŽNIM I DINAMIČKIM USLOVIMA	4
2.2.1 Ravnoteža procesa - sorpcione izoterme	4
2.2.2 Dinamika procesa	7
2.2.2.1. Prenos mase	7
o Difuzija	8
o Konvektivni prenos mase (prelaz).....	8
o Fizička interpretacija koeficijenta prenosa mase.....	9
2.2.2.2. Dimenziona analiza	10
o Difuzioni procesi	11
o Kriterijum isličnosti	13
2.2.2.3. Fenomeni prenosa mase u procesu sorpcije	13
o Difuzija u filmu fluida	16
o Difuzija u porama sorbenta.....	17
o Kinetički modeli	18
2.3. OSNOVNE KARAKTERISTIKE I PRIMENA NEORGANSKIH SORBENATA	19
o Apatiti	19
o Zeoliti	20
o Gline	22
o Dijatomejska zemlja (Dijatomit).....	23
2.4. MEHANIZMI INTERAKCIJE JONA METALA IZ RASTVORA I NEORGANSKIH SORBENTA	25
2.5. SORPCIJA Cu(II)- JONA IZ VODENIH RASTVORA - PREGLED LITERATURE.....	26
2.5.1. Sorpcija Cu(II)- jona apatitima različitog porekla	26
2.5.2. Sorpcija Cu(II)- jona prirodnim mineralnim sorbentima	28
2.5.3. Sorpcija Cu(II)- jona industrijskim i poljoprivrednim otpadom	

i biomasom	30
2.5.4. Prenos mase tokom sorpcije Cu(II)- jona na različitim sorbentima u šaržnim sistemima	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO	38
o Korišćene hemikalije i reagensi	38
3.1 KARAKTERIZACIJA SORBENATA	38
3.1.1 Određivanje specifične površine i poroznosti materijala	39
3.1.2 Tačka nultog naelektrisanja sorbenata	39
3.1.3 Rendgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka	40
3.2. ISPITIVANJE UTICAJA USLOVA PROCESA NA RAVNOTEŽU SORPCIJE I DESORPCIJE.....	40
3.2.1 Efekat polazne pH vrednosti na sorpciju	41
3.2.2. Efekat polazne koncentracije rastvora na sorpciju.....	41
3.2.3. Desorpcioni eksperimenti.....	41
3.3 ISPITIVANJE UTICAJA USLOVA SORPCIJE NA DINAMIKU PROCESA	41
3.3.1 Ispitivanje uticaja polazne koncentracije jona metala na dinamiku procesa na horizontalnom šejkeru.....	41
3.3.2. Ispitivanje dinamike procesa u sistemu sa mehaničkim mešanjem.....	42
4. REZULTATI I DISKUSIJA	43
4.1 KARAKTERIZACIJA SORBENATA	43
4.1.1 Specifična površina	43
4.1.2 Tačka nultog naelektrisanja	45
4.1.3 Minerološki i hemijski sastav sorbenata	48
4.2. UTICAJ PARAMETARA NA RAVNOTEŽU PROCESA.....	50
4.2.1 Efekat polazne pH rastvora na ravnotežu procesa sorpcije.....	50
4.2.2 Efekat polazne koncentracije rastvora na ravnotežu procesa sorpcije.....	54
4.2.2.1 Sorpcione izoterme	55
4.3. DESORPCIJA JONA Cu (II) SA NEORGANSKIH SORBENATA	63
4.4.EFEKAT VREMENA URAVNOTEŽAVANJA NA PROCES SORPCIJE (KINETIKA PROCESA)	65
4.4.1 Kinetika procesa u šaržnim uslovima na horizontalnom šejkeru.....	65
4.4.2 Kinetika procesa u sudu sa mešanjem.....	68

4.4.2.1. Efekat mase sorbenta.....	69
4.4.2.2. Efekat inicijalne koncentracije	70
4.4.2.3 Efekat brzine mešanja.....	71
4.4.2.4 Efekat granulacije sorbenta	72
4.5 RAVNOTEŽA U SUDU SA MEŠANJEM	72
4.6 PRENOS MASE.....	74
○ Šejker	74
○ Sud sa mešalicom.....	80
4.6.1Dimenziona analiza	88
5. ZAKLJUČAK.....	92
6. LITERATURA.....	95

Nomenklatura

A – Temkin-ova ravnotežna konstanta koja odgovara maksimalnoj energiji veze (dm^3/mol)

a -specifična površina (m^2/m^3)

a -konstanta u Elovich-evoj jednačini ($\text{mol}/\text{min g}$)

A_S -spoljna površina (m^2)

b -konstanta u Elovich-evoj jednačini (mol/g)

b - parametar u Temkin-ovoj izotermi, promena energije sorpcije (J/mol)

C -konstanta u vezi sa debljinom graničnog sloja (mol/g)

c - koncentracija sorbata u tečnoj fazi (mol/dm^3)

c_e - ravnotežna koncentracija metala u rastvoru (mol/dm^3)

c_s - koncentracija sorbata na granici faza (mol/dm^3)

c_t - koncentracija sorbata u rastvoru nakon vremena t (mol/dm^3)

c_0 -inicijalna koncentracija metala u rastvoru (mol/dm^3)

D -koeficijent difuzije (m^2/min)

D_{eff} -efektivni koeficijent difuzije (m^2/min)

d_{imp} -prečnik mešalice (m)

D_p - koeficijent difuzije u porama (m^2/min)

d_p - prečnik čestice (m)

D_s -koeficijent efektivne površinske difuzije (m^2/min)

E - energija sorpcije (kJ/mol)

f_i - udeo mesta i , pri čemu je $\sum_{i=1}^n f_i = 1$

g -ubrzanje Zemljine teže ($9,81 \text{ m}^2/\text{s}$)

ΔG – promena slobodne Gibbs-ove energije (kJ/mol)

K_d -distribicioni koeficijent (dm^3/g)

k_f -koeficijent prenosa mase (m/min)

k_{fa} - zapreminski koeficijent prenosa mase ($1/\text{min}$)

k_{id} - konstanta difuzije unutar čestice ($\text{mol}/\text{g min}^{0,5}$)

K_L - Langmuir-ova ravnotežna konstanta, vezana za energiju adsorpcije (dm^3/mol)

K_t -konstanta u Toth-ovoj izotermi (dm^3/mol)

k_1 -konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda ($1/\text{min}$)

k_2 -konstanta brzine reakcije pseudo drugog reda ($\text{g}/\text{mol min}$)

L -karakteristična dužina (m)

N -fluks prenosa mase ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$)

N -broj obrtaja mešalice (rpm)

n -ukupan broj aktivnih centara (-)
 m_i -broj interakcionih članova koji dovodi u vezu opštu jedančinu sorpcione izoterme sa Gill-ovom klasifikacijom (-)
 m_s -masa sorbenta (g)
 p -pritisak (Pa)
 p_{ij}, q_{ij} -empirijski koeficijenti (dm^3/mol)
 q - sorbovana količina (mol/g)
 q_{av} - srednja koncentracija sorbata unutar čestice sorbenta (mol/g)
 q_e - količina sorbata vezana sorbentom pri ravnoteži (mol/g)
 q_m - maksimalni sorpcioni kapacitet (mol/g)
 q_t -sorbovana količina u vremenu t (mol/g)
 R -univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J/mol K}$)
 r -radijalno rastojanje (m)
 r_A -brzina hemijske reakcije ($\text{mol/m}^3 \text{ min}$)
 Re -Reynolds-ov broj (-)
 R_L – separacioni faktor (-)
 R_p -poluprecnik cestice (m)
 Sc -Schmidt-ov broj (-)
 Sh - Sherwood-ov broj (-)
 T – apsolutna temperatura (K)
 t -vreme (min)
 t -konstanta u Toth-ovoj izotermi (-)
 u, v, w - komponente brzine strujanja paralelne $x, y, i z$ -osi, redom (m/min)
 V -zapremina suda (dm^3)
 V_p -zapremina pora (cm^3/g)

α_x -ugao koji zaklapa pravac strujanja fluida sa x -osom
 $\alpha_{ij}, \beta_{ij}, \gamma_{ij}$ -empirijski parametri (-)
 β – DKR konstanta u vezi sa energijom sorpcije (mol^2/kJ^2)
 δ -debljina filma fluida (m)
 ε – Polanyi-ev potencijal (kJ/mol)
 μ - dinamičkoviskozitet fluida ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
 ν -kinematski viskozitet (m^2/s)
 ρ - gustina fluida (g/m^3)
 ρ_p -gustina čestice (kg/m^3)

1. UVOD

Bakar je teški metal čiji prosečni sadržaj u Zemljinoj kori iznosi 24-55 mg/kg, a u zemljištu 20-30 mg/kg. U niskim koncentracijama je esencijalan za funkcionisanje ljudskog organizama, te deficit ovog metala može prouzrokovati bolesti kao što su anemija, osteoporoza, artritis, aritmije srca i probleme neurološke prirode. Optimalni dnevni unos ovog elementa je u granicama 0,5 - 6 mg. Ova količina se neravnomerno raspoređuje u organizmu, pa je prosečna koncentracija bakra u krvi 1,01 mg/dm³, u kostima 1-26 mg/dm³, u mišićima oko 10 mg/dm³, i u jetri oko 30 mg/dm³.

S druge strane, visoka koncentracija jona bakra u ćelijama je toksična jer redukciona svojstva ovog metala, neophodna za rad kuproenzima, mogu prouzrokovati nastanak reaktivnih kiseoničnih vrsta koje razgrađuju masti, nukleinske kiseline i proteine. Količina od 20 g bakar-sulfata veoma je toksična za čoveka, dok je doza od 60 g smrtonosna.

Prema preporuci Svetske zdravstvene organizacije, maksimalna dozvoljena koncentracija ovog metala u pijaćoj vodi je 2 mg/dm³. Prema standardima Republike Srbije, preporučena vrednost je takođe 2 mg/dm³ za pijaću vodu, dok je ova granica znatno niža za flaširanu vodu i iznosi 0,1 mg/dm³.

Pojačan industrijski razvoj doveo je do toga da se koncentracija ovog metala u prirodi iz godine u godinu povećava, čime se narušava prirodna ravnoteža. Efluenti koji sadrže Cu(II)- jone nastaju pri preradi ruda, nafte, proizvodnji cementa, keramike, stakla, papira itd. Kontaminacija zemljišta, površinskih i podzemnih voda toksičnim teškim metalima predstavlja ozbiljnu opasnost za ekosistem, kao i za zdravlje ljudi i životinja koji ga nastanjuju. U cilju smanjenja koncentracije jona bakra, efluenti se moraju prečišćavati, za šta se koriste različite fizičko-hemijske metode, ili njihove kombinacije: koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, adsorpcija, jonska izmena itd.

Projektovanje procesa i opreme za prečišćavanje voda kontaminiranih jonima bakra, pored odabira odgovarajuće separacione metode, zahteva definisanje vrste i dimenzija kontaktnog reaktora i optimizovanje uslova odvijanja procesa koji bi u tehničkom i ekonomskom smislu bio najefikasniji. Da bi se odredile optimalne vrednosti ovih parametara, potrebno je definisati sve fizičko-hemijske procese u sistemu i što približnije ih matematički opisati. Definisanje transportnih fenomena omogućava utvrđivanje najsporijeg stupnja procesa, a samim tim i faktora kojima se može uticati na poboljšanje efikasnosti procesa. Parametri koji karakterišu brzinu transporta sorbata do/unutar sorbenta, kao što su koeficijenti konvektivnog prenosa mase ili difuzivnosti, neophodni su za proračun dimenzija i uslova rada postrojenja za obradu efluenata.

Sorpcija je, usled jednostavnosti same tehnologije i potrebne opreme kao i visoke selektivnosti sorbenata, pogodna metoda za preradu kontaminiranih voda. Pored transportnih fenomena, potrebno je definisati i mehanizam vezivanja polutanta koji može da obuhvata: površinsku adsorpciju, jonsku izmenu, građenje površinskih kompleksnih jedinjenja, rastvaranje i precipitaciju novih čvrstih faza i dr.

U ovom radu su ispitivana sorpciona svojstva zeolita, kaolinske gline i diatomita sa područja Srbije, koji su lako dostupni u velikim količinama, te ih možemo svrstati u takozvane „*low-cost*“ sorbente. Poređenja radi, ispitivan je i sintetički kalcijum-hidroksiapatit (HAP), koji je u prethodnim istraživanjima generalno okarakterisan kao pogodna matrica za imobilizaciju jona teških metala i radionuklida.

Poznavanje sorpcionih svojstava ispitanih materijala prema jonima teških metala je takođe od važnosti sa aspekta opisivanja i razumevanja ovih interakcija u prirodi. S obzirom da HAP, pored toga što ulazi u sastav mineralnih apatita, čini i glavnu neorgansku komponentu koštanog tkiva, poznavanje mehanizama sorpcije jona bakra HAP-om omogućava i razumevanje procesa u živim organizmima.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- fizičko-hemijska karakterizacija sorbenata (sintetički HAP, zeolit, glina i diatomit);
- ispitivanje uticaja koncentracije Cu(II)- jona i pH vrednosti rastvora na ravnotežu procesa;
- ispitivanje stabilnosti nagrađenih proizvoda sorbent/sorbat, u kiseloj sredini;
- ispitivanje uticaja procesnih parametara na kinetiku sorpcije u šaržnim sistemima i to: koncentracije Cu(II)- jona pri mešanju na horizontalnom šejkeru, kao i koncentracije jona metala, mase sorbenta, veličine čestica i brzine mešanja pri upotrebi mehaničke mešalice;
- definisanje transportnih modela koji verodostojno opisuju sorpcione procese i izračunavanje odgovarajućih koeficijenata prenosa mase i difuzivnosti.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. SORPCIJA-POJAM I DEFINICIJA

Ukoliko se čvrsta faza dovede u kontakt sa tečnom ili gasovitom, javlja se težnja ka smanjenju slobodne energije površine, što prouzrokuje koncentrovanje neke supstance na graničnoj površini između dve faze [1]. Na ovaj način nastaje stabilnija struktura, a dati spontani fizičko-hemijski proces naziva se - adsorpcija. Faza na čijoj površini se odigrava adsorpcija naziva se *adsorbent*, a supstanca koja se vezuje *adsorbat*.

Adsorpcione interakcije možemo podeliti na *fizičke* i *hemijske*. Za fizičku adsorpciju karakteristične su slabe i nespecifične Van der Waals-ove interakcije, dok hemisorpcija uključuje prenos elektrona, a samim tim i građenje hemijske veze. Usled razlike u prirodi procesa, postoji nekoliko kriterijuma, na osnovu kojih se fizička adsorpcija može razlikovati od hemisorpcije. Fizičku adsorpciju karakterišu male toplote procesa (4 kJ/mol - 40 kJ/mol), odigrava se na nižim temperaturama, jer je potrebna niža energija aktivacije nego za hemisorpciju, i može biti višeslojna. Nasuprot tome, za hemisorpciju su karakteristične toplote procesa u opsegu 40 kJ/mol - 400 kJ/mol, veća energija aktivacije, a vezivanje adsorbata se odvija u monosloju.

U literaturi se često umesto termina „adsorpcija“ koristi izraz „sorpcija“ koji obuhvata sve poznate mehanizme imobilizacije sorbata iz tečne faze prouzrokovane prisustvom sorbenta: jonsku izmenu, kompleksiranje, precipitaciju itd [2].

Sorpcija se koristi kao separaciona metoda koja se zasniva na različitoj raspodeli komponenata između dve faze. Efikasnost datog procesa i samog sorbenta definisana je sorpcionim kapacitetom koji predstavlja količinu sorbata vezanu jediničnom površinom ili količinom sorbenta (kg/m^2 ili kg/kg).

Kao sorbenti se mogu koristiti organske ili neorganske supstance, prirodne ili sintetičke. Najčešće korišćen komercijalni sorbent je aktivni ugalj koji nalazi primenu u konvencionalnim postrojenjima za prečišćavanje voda [3]. Pored aktivnog uglja u upotrebi su i silikatni i alumosilikatni sorbenti kao i organski polimeri. Najvažnije osobine čvrste supstance su hemijski sastav, struktura, specifična površina i poroznost. Po strukturi se razlikuju kristalni, amorfni i kombinovani materijali. Specifična površina je površina jedinične mase datog sorbenta (m^2/g) i u tesnoj je vezi sa poroznošću materijala koja predstavlja odnos zapremine pora i ukupne zapremine materijala. Na osnovu veličine pora, materijali se dele na [4]:

- makroporozne, sa porama reda veličine 100 nm - 200 nm i specifičnom površinom od 0,5 m²/g do 2 m²/g.
- mezoporozne ili kapilarno porozne, sa porama radijusa 1,5 nm - 100 nm, i specifičnom površinom 10 m²/g - 500 m²/g.
- mikroporozne, sa porama reda veličine molekula koji se sorbuju (0,5 nm - 1,5 nm) i specifičnom površinom 500 m²/g - 1000 m²/g. Glavni geometrijski faktor kod mikropora, koji utiče na sorpciju, je njihova zapremina, a ne površina.

Proces sorpcije je u potpunosti opisan ukoliko je poznato ponašanje ispitivanog sistema u dinamičkim i statičkim uslovima, u zavisnosti od operativnih parametara. Ovo ponašanje se može opisati matematički, što će biti razmotreno u sledećem poglavlju.

2.2. MATEMATIČKO MODELOVANJE SORPCIONIH PROCESA U RAVNOTEŽNIM I DINAMIČKIM USLOVIMA

2.2.1 Ravnoteža procesa - sorpcione izoterme

Kada se sorbent dovede u kontakt sa fluidom, dolazi do sorpcije, tj. vezivanja sorbata za površinu sorbenta. Istovremeno se odvija i suprotan proces - desorpcija. Nakon izvesnog vremena, brzine sorpcije i desorpcije se izjednače, tj. uspostavlja se ravnoteža. Poznavanje ravnoteže sorpcionog procesa je važno sa dva aspekta [5]:

- 1) određivanja sorpcionog kapaciteta sorbenta pri datim eksperimentalnim uslovima, i
- 2) selektivnosti sorbenta, ukoliko u rastvoru koegzistira više supstanci koje mogu biti vezane.

Sorpciona izoterma predstavlja zavisnost sorbovane količine sorbata od količine preostale u tečnoj fazi, nakon dostizanja ravnoteže, pri konstantnoj temperaturi. U zavisnosti od oblika ovih funkcija (Slika 1), izoterme se dele u četiri grupe [6]:

- C tip –linearna izoterma, prolazi kroz koordinatni početak, što ukazuje na činjenicu da je odnos koncentracija supstance preostale u tečnoj fazi i sorbovane u čvrstoj fazi konstantan, tj. nezavistan od početne koncentracije sorbata. Ovaj odnos se najčešće naziva distribicioni koeficijent (K_d , K_p). C - izoterma je najčešće pogodna za opisivanje procesa u veoma uskom koncentracionom opsegu, u kome se krivolinijske izoterme mogu aproksimirati nizom pravih linija. Sorpcija velikog broja organskih supstanci se može opisati ovim tipom izoterme.

- L tip -konkavna kriva, sa porastom inicijalne koncentracije sorbata u rastvoru opada odnos sorbovane količine metala u čvrstoj fazi i preostale u rastvoru, što ukazuje na progresivno zasićenje sorbenta. Na krivoj se može, ali i ne mora, uočiti plato koji

ukazuje na zasićenje sorbenta. Postojanje platoa, kome se kriva asimptotski približava, označava da sorbent ima ograničen sorpcioni kapacitet. Matematički kriterijum za definisanje izotermi ovog tipa je zasnovan na njenom obliku koji je dobijen za sorpciju iz rastvora niskih koncentracija. Nagib L-izoterme je konstantan kada koncentracija sorbata teži nuli:

$$\lim_{c \rightarrow 0} K_d = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{dq}{dc} = \text{const} \quad (1)$$

- H tip - podvrsta L-tipa, za niske inicijalne koncentracije sorbata znatno strmija od L krive. Ovaj tip krive se posebno izdvaja od ostalih slučajeva jer ukazuje na činjenicu da sorbent ima izražen afinitet prema sorbatu, te je početni nagib skoro beskonačan. U literaturi je pokazano da ovaj tip izoterme ne ispunjava osnovne principe termodinamike [7].

$$\lim_{c \rightarrow 0} K_d = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{dq}{dc} = \infty \quad (2)$$

- S tip - sigmoidalna kriva na kojoj je uočljiva tačka prevoja. Ovakav tip izoterme je prouzrokovan postojanjem najmanje dva mehanizma, a prevojna tačka ilustruje koncentraciju pri kojoj dolazi do promene mehanizma vezivanja sorbata. Na primer glavni mehanizam sorpcije jona metala iz rastvora koji sadrži ligand je kompleksiranje, ukoliko su joni metala prisutni u niskim koncentracijama. Ukoliko je koncentracija jona metala u rastvoru veća od koncentracije potrebne za stehiometrijsku reakciju sa ligandom, osnovni mehanizam je klasična adsorpcija [6].

Svi tipovi izotermi se mogu opisati opštom formulom [8]:

$$q_e = q_m \cdot \sum_{i=1}^n f_i \prod_{j=i}^{m_i} \left(\frac{q_{ij} \cdot c_e^{\alpha_{ij}}}{1 + p_{ij} c_e^{\beta_{ij}}} \right)^{\gamma_{ij}} \quad (3)$$

U zavisnosti od vrednosti parametara u jednačini (3), izvode se razni matematički modeli. Postoji više modela za opisivanje izotermi L-tipa, pri čemu su u ovom radu korišćeni: Langmuir-ov, Toth-ov, Dubinin–Kaganer–Radushkevich (DKR) i Temkin-ov model.

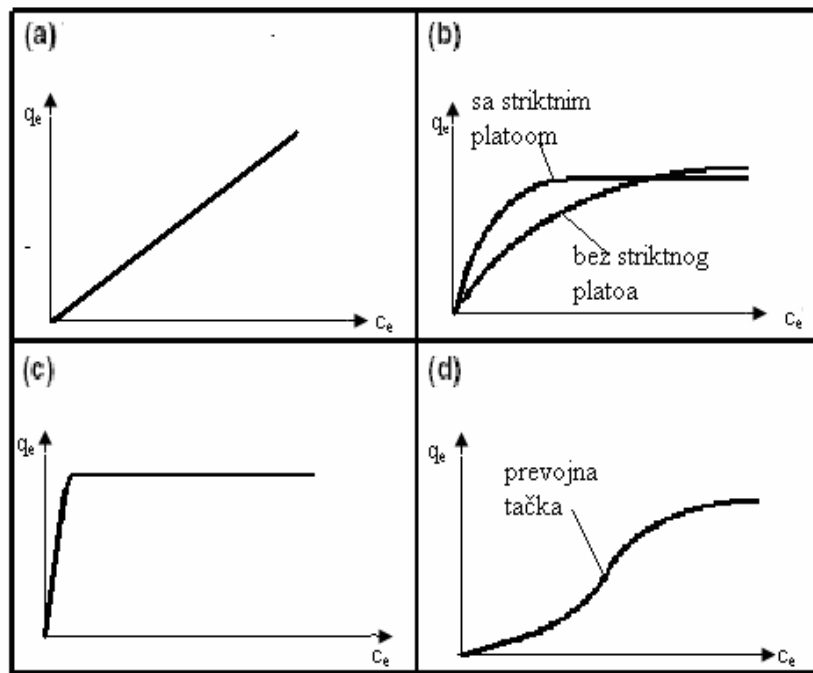
Originalan **Langmuir-ov model** iz 1918. god. [9] odnosi se na monomolekulsku adsorpciju gasova na čvrstim površinama. Izveden je teorijski, uz pretpostavke da su aktivna mesta sorbenta izoenergetska, da su međusobno energetski i prostorno

nezavisna, kao i da se sorpcija odvija u monosloju. Ovaj model u nelinearnom obliku je dat sledećim izrazom:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (4)$$

Prethodna jednačina se može linearizovati na četiri različita načina, a u literaturi je najčešće korišćen sledeći oblik:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (5)$$



Slika 1. Tipovi sorpcionih izoterma: a) C-tip, b) L-tip, c) H-tip i d) S-tip.

Toth - ova izoterma je izvedena iz potencijalne teorije [10]. Izvođenje ove jednačine je zasnovano na pretpostavci da najveći broj aktivnih mesta ima nižu energiju od prosečne, te je dobijena asimetrična kvazi-Gausova raspodela energija, proširena sa leve strane. Pokazala se kao veoma pouzdana u opisivanju ravnoteže u heterogenim sistemima, a može se predstaviti jednačinom:

$$q_e = q_m \cdot \frac{K_t \cdot c_e}{\left[1 + (K_t \cdot c_e)^t\right]^{-1/t}} \quad (6)$$

Dubinin – Kaganer – Radushkevich (DKR) izoterma [11] nije zasnovana na modelu fizičke sorpcije, već prvenstveno na sorpciji unutar mikropora. Izvedena je na osnovu potencijalne teorije Polanyi-a i Dubinin-a, koja fizičku sorpciju definiše kao sorpcioni potencijal termodinamički jednak negativnoj promeni slobodne energije

supstance u masi fluida i u sorbovanom stanju. Prvo je izvedena za sorpciju pare poroznim sorbentima, a zatim je njena primena proširena na sorpcione procese u tečnoj fazi, u sledećoj formi:

$$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (7)$$

pri čemu je ε Polanyi-ev potencijal, dat sledećom jednačinom:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (8)$$

Temkin - ova izoterma [12] je prvobitno predložena za opisivanje ravnoteže sorpcije vodonika platinastom elektrodom, u kiselim rastvorima. Izvedena je na osnovu sledećih pretpostavki:

- 1) toplota sorpcije svih molekula linearno opada sa pokrivenošću, što je uslovljeno sorbent-sorbat interakcijama,
- 2) postoji uniformna raspodela energija veze koje imaju svoju maksimalnu vrednost.

Izoterma se može predstaviti sledećim izrazom:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} \cdot \ln(A \cdot c_e) \quad (9)$$

Gde je A (dm³/mmol) ravnotežna konstanta veze koja odgovara maksimalnoj energiji veze, a B=RT/b je konstanta u vezi sa energijom sorpcije [13].

2.2.2 Dinamika procesa

2.2.2.1. Prenos mase

Prenos mase je fizički fenomen transporta supstance iz oblasti više u oblast niže koncentracije. U zavisnosti od toga da li osim koncentracionog polja postoji i brzinsko, prenos mase može biti molekulski (difuzija) ili konvektivni. Naime, ukoliko se masa prenosi samo u sopstvenom polju komponente, prenos se vrši mehanizmom difuzije. Ukoliko osim koncentracionog polja i sopstvenog fluksa komponente koja se prenosi, postoji i protočni fluks komponente, pa osim prenosa mase postoji i prenos količine kretanja, prenos je konvektivan [14].

Analogno prenosu količine kretanja i prenosu toplote, fluks prenosa mase se formalno pojednostavljuje tako što se definišu pogonska sila i otpor datom prenosu, gde je fluks dat kao količnik pogonske sile i otpora. Recipročna vrednost otpora predstavlja koeficijent prenosa, te se dati fluks može definisati i kao proizvod koeficijenta prenosa i pogonske sile:

$$fluks = \frac{pogonska\ sila}{otpor} = koeficijent\ t\ prenosa \cdot pogonska\ sila \quad (10)$$

Izbor pogonske sile zavisi od konkretnog slučaja i predstavlja apsolutnu vredost razlike koncentracija između dve oblasti gde postoji dati prenos. Kako je za prenos mase osnovni uslov postojanje koncentracionog gradijenta, pogonska sila se može izraziti kao razlika koncentracija, parcijalnih pritisaka ili udela date komponente, dok izrazi za otpor ili brzinu zavise od mehanizma prenosa.

o Difuzija

Difuzija je proces kojim se materija transportuje sa jednog na drugo mesto u sistemu, kao rezultat haotičnog kretanja molekula [15]. Prenos toplote kondukcijom je takođe posledica haotičnog kretanja molekula, što ukazuje na postojanje analogije između ova dva fenomena. Analogiju je prvi uočio Fick (1855) [16] koji je zatim uveo kvantitativne osnove difuzije primenjujući Fourier-ov [17] matematički model prenosa toplote kondukcijom. Matematička teorija difuzije izotropnih supstanci počiva na hipotezi da je brzina difuzije po jedinici površine proporcionalna koncentracionom gradijentu normalnom na površinu, tj.:

$$N = -D \frac{dc}{dy} \quad (11)$$

Negativni predznak označava da je difuzija suprotnog smera od smera porasta koncentracije. U nekim slučajevima, npr. kod difuzije u veoma razblaženim rastvorima, koeficijent difuzije se može smatrati konstantom. Međutim, u opštem slučaju, D značajno zavisi od koncentracije supstance koja se prenosi.

o Konvektivni prenos mase (prelaz)

Fluks koji se prenosi sa fluida do granice faze predstavlja fluks prelaza količine kretanja, toplote ili mase. S obzirom da se prenosi kroz nepokretne elemente fluida uz granicu faze, uvek se prenosi molekulskim mehanizmom:

$$N = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (12)$$

U jednačini (12) y je normala na granicu faze, a ovako definisan fluks se naziva konvektivnim [14]. Smer konvektivnog fluksa je određen gradijentom koncentracije, pri čemu se kao pozitivan smer normale uzima smer od granice faze ka fluidu.

Kako je :

$$N = k_f \cdot \Delta c \quad (13)$$

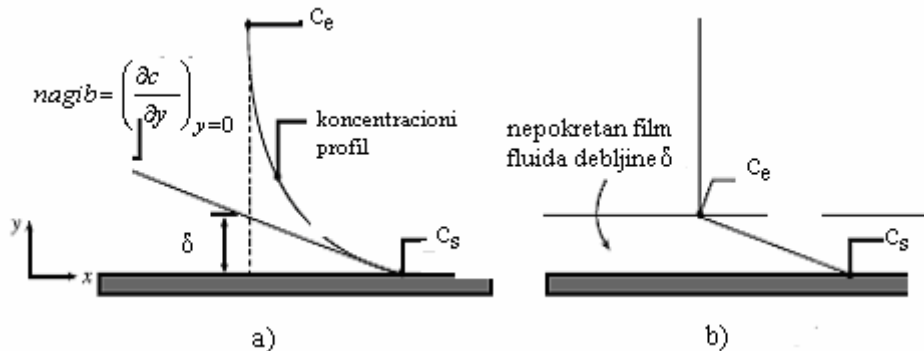
dobija se izraz za koeficijent kovektivnog prenosa (k_f)

$$k_f = -\frac{D}{\Delta c} \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (14)$$

gde je D difuzivnost, a Δc pogonska sila:

o Fizička interpretacija koeficijenta prenosa mase

Koeficijent prenosa mase (k_f) se iz jednačine (14) može izračunati ako je poznata ukupna promena koncentracije, gradijent koncentracije i koeficijent difuzije. Kako je gradijent koncentracije uvek nepoznat, određivanje koeficijenta prenosa mase se zasniva na primeni modela idealnog slučaja (Slika 2, b). Prema ovom modelu, otpor prenosu mase supstance je skoncentrisan u nepokretnom filmu fluida neposredno uz granicu faza. Debljina filma (δ) je takva da obezbeđuje isti otpor prenosu mase molekulskom difuzijom kao što je stvarni otpor prenosu mase konvekcijom (Slika 2, a).



Slika 2. Model filma [18]: a) realni slučaj i b) idealni slučaj.

Koncentracioni gradijent u filmu je konstanta i jednak je:

$$\frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{c_e - c_s}{\delta} \quad (15)$$

čijom zamenom u jednačinu (14) dobijamo:

$$k_f = \frac{D}{\delta} \quad (16)$$

Jednačina (16) pokazuje da je koeficijent prenosa mase direktno proporcionalan koeficijentu difuzije, a obrnuto proporcionalan debljini graničnog sloja.

2.2.2.2. Dimenziona analiza

Dimenziona analiza je način opisivanja ponašanja fizičkih sistema u smislu minimalnog broja nezavisno promenljivih i u formi koja se ne menja sa promenom veličine mernih jedinica [19]. Fizičke veličine koje karakterišu sistem figurišu u bezdimenzionalnim grupama i predstavljaju odnose dužina, brzina, sila itd. Ove grupe čine promenljive u bezdimenzionim jednačinama stanja ili kretanja.

Primena dimenzione analize može dovesti do pogrešnih rezultata i zaključaka, ukoliko se ne uzmu u razmatranje sve promenljive koje značajno utiču na proces. Saglasno tome, potrebno je imati dobru predstavu o mehanizmu odvijanja ispitivanog procesa, kao i izvršiti dobar odabir bezdimenzionih konstanti. Kao fizičke veličine figurišu osnovne ili primarne veličine, najčešće masa, dužina i vreme (m, L, t) ili sila, dužina i vreme (F, L, t). Teorijski, kao primarne veličine moguće je odabrati bilo koje tri nezavisne promenljive (npr. površina, brzina, napon). U neizotermnim sistemima, potrebno je uvesti i temperaturu kao četvrtu nezavisnu promenljivu. U Tabeli 1 je dat primer definisanja različitih fizičkih veličina u zavisnosti od izbora primarnih veličina. Britanski sistem jedinica pripada mLt klasi, zasnovan na funti mase, stopi i sekundi/času. S druge strane, američki sistem jedinica pripada FLt klasi i zasnovan je na funti sile, stopi i sekundi/času.

Odnosi brojeva koji označavaju različite vrednosti date promenljive, moraju ostati isti ukoliko se apsolutne veličine jedinica promene. Ovo pravilo je poznato kao *uslov apsolutnog značaja relativnih veličina*. Tako npr., odnosi dve temperature na apsolutnoj skali su isti ukoliko se one izraze u stepenima Kelvin-a ili Rankine-a, dok ovo ne važi ako su temperature izražene u stepenima Celsius-a ili Fahrenheit-a, te se poslednje dve navedene jedinice ne mogu koristiti u dimenzionoj analizi.

Bridgman je pokazao da ako *uslov apsolutnog značaja relativnih veličina* ispunjavaju sve primarne jedinice, tada se sekundarne jedinice mogu izraziti kao proizvod ili stepen primarnih, pomnožen konstantom [20]. Proizvod ili stepen primarnih jedinica se naziva dimenziona formula ili dimenzija sekundarnih veličina. Pri tome, svaki član u jednačini mora imati istu dimenzionu formulu, što se naziva *principom dimenzione homogenosti*. Svaki fizički izraz je ili dimenziono homogen ili se može razložiti na dve ili više dimenziono homogenih jednačina i pri tome ostaje validan, pri promeni sistema mernih jedinica. Veličine koje figurišu u fizičkom izrazu pripadaju nekoj od vrsta: fizičke promenljive, numeričke konstante i dimenzione konstante. Numeričke konstante imaju „nultu“ dimenziju i njihove vrednosti se ne menjaju sa promenom mernih jedinica (npr. $\pi=3,14159$). Dimenzione konstante su sve one

konstante u fizičkom izrazu koje se menjaju sa promenom mernih jedinica. Takva je npr. gravitaciona konstanta.

Pokazano je da svaka dimenziono homogena jednačina može biti izražena kao nula funkcije seta bezdimenzionih grupa. Ova bitna činjenica je data Buckingham-ovom teoremom (Π teorema) [21], koju čine dva postulata:

1. Rešenje svake dimenziono homogene fizičke jednačine ima oblik:

$$\phi(\Pi_1, \Pi_2, \dots) = 0 \quad (17)$$

gde su Π_1, Π_2, \dots kompletni setovi bezdimenzionih grupa promenljivih i dimenzionih konstanti u jednačini.

2. Ako jednačine sadrže n promenljivih i dimenzionih konstanti, koje su date dimenzionim formulama kroz m primarnih veličina, broj bezdimenzionih grupa u kompletnom setu je $n-m$.

Tabela 1. Dimenzije nekih fizičkih veličina

Veličina	Dimenzije		
	mLt	FLt	FmLt
Brzina	Lt ⁻¹	Lt ⁻¹	Lt ⁻¹
Ubrzanje	Lt ⁻²	Lt ⁻²	Lt ⁻²
Masa	m	Ft ² L ⁻¹	m
Težina	mLt ⁻²	F	F
Energija	mL ² t ⁻²	FL	FL
Viskoznost	mL ⁻¹ t ⁻¹	FtL ⁻³	FtL ⁻³

○ *Difuzioni procesi*

Predmet ovog rada su difuzioni procesi tokom sorpcije. Primenom dimenzione analize, mogu se utvrditi promenljive i bezdimenzione grupe koje se pojavljuju u dimenzionim jednačinama i opisuju ove procese.

Diferencijalna jednačina prenosa mase prinudnom konvekcijom glasi:

$$\left(u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z}\right) - D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) - r_A = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (18)$$

Prvi član sa leve strane predstavlja brzinu prenosa mase konvekcijom, drugi član prenos mase difuzijom, treći član brzinu hemijske reakcije, a član sa desne strane

predstavlja brzinu promene koncentracije. U dimenzionoj formi prethodna jednačina glasi:

$$\left[\frac{v \cdot c}{L} \right] + \left[\frac{c \cdot D}{L^2} \right] = - \left[\frac{c}{t} \right] \quad (19)$$

Izotermno strujanje njutnovskih fluida je dato Navier-Stokes-ovim jednačinama. Za komponentu strujanja paralelnu x-osi jednačina glasi:

$$\rho \cdot \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \cdot \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \rho g \cdot \cos \alpha_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{3} \mu \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (20)$$

Za strujanja paralelna y i z-osi mogu se napisati analogne jednačine.

Navier-Stokes-ova jednačina je dinamička jednačina u kojoj svaki član ima dimenziju sile, a idući sa leva na desno članovi imaju sledeća značenja:

1. sila potrebna za ubrzanje jedinične mase fluida u nestacionarnom toku,
2. prenos količine kretanja fluidom kroz jediničnu površinu normalnu na strujanje fluida,
3. težina fluida,
4. gradijent statičkog pritiska,
5. otpor promeni zapremine fluida (zanemarljiv za tečnosti),
6. otpor smicanju.

Opšta dimenziona jednačina jednačine (20) može se napisati na sledeći način:

$$\left[\frac{\rho v}{t} \right] + \left[\frac{\rho v^2}{L} \right] = [\rho g] - \left(\frac{\Delta p}{L} \right) + \left[\frac{\mu v}{L^2} \right] \quad (21)$$

I II III IV V, VI

Iz jednačina (19) i (21) i njihovih kombinacija, mogu se izdvojiti nezavisne bezdimenzione grupe:

- | | |
|-----------------------------|---|
| $\frac{\rho v L}{\mu}$ | Reynolds-ov broj (Re) koji predstavlja odnos inercionih i viskoznih sila, |
| $\frac{v^2}{Lg}$ | Froud-ova grupa (Fr) koja označava odnos inercionih i gravitacionih sila, |
| $\frac{\Delta p}{\rho v^2}$ | Euler-ov broj koji predstavlja odnos pritiska i inercionih sila, |
| $\frac{\mu}{\rho D}$ | Schmidt-ov broj (Sc), definisan kao odnos kinematske viskoznosti i molekulske difuzivnosti. |

Reynolds-ov broj karakteriše režim strujanja fluida, Froud-ov formiranje površinskih vrtloga, dok Schmidt-ov definiše dinamiku prenosa mase i difuziju. Na ovaj način se može izvesti veliki broj bezdimezionih grupa. Prenos mase prinudnom konvekcijom je definisan Sherwood-ovim (Sh) brojem:

$$Sh = \frac{k_f \cdot L}{D} \quad (22)$$

Sh predstavlja odnos prenosa mase konvekcijom i difuzijom. Analogan je Nusselt-ovom broju (Nu) za prenos toplote, pa se često naziva i Nusselt-ov broj prenosa mase.

o Kriterijumi sličnosti

Princip sličnosti se koristi za srazmerno uvećanje dimenzija sistema (*scale-up*) da bi se ponašanje sistema manjih razmera (laboratorijskih ili pilot-plant) prenelo na sistem većih razmera (industrijski sistemi). Svi sistemi mogu biti geometrijski, kinematski ili dinamički slični.

Dinamički sistemi se sastoje ili iz različitih čvrstih faza ili predstavljaju smešu čvrste i fluidne faze. To nisu čisto fluidni sistemi jer je negde u sistemu uspostavljen kontakt sa čvrstom površinom i reakcija između granice i fluida utiče na ponašanje sistema [19]. Svi fluidni dinamički sistemi se dele na: viskozno - kontrolisane, gravitaciono - kontrolisane i kontrolisane površinskim naponom. Prenos mase u ovim sistemima se opisuje kriterijalnim jednačinama tipa:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (23)$$

ili

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (24)$$

gde koeficijenti a, b i c zavise od geometrije sistema, kao i od režima strujanja fluida.

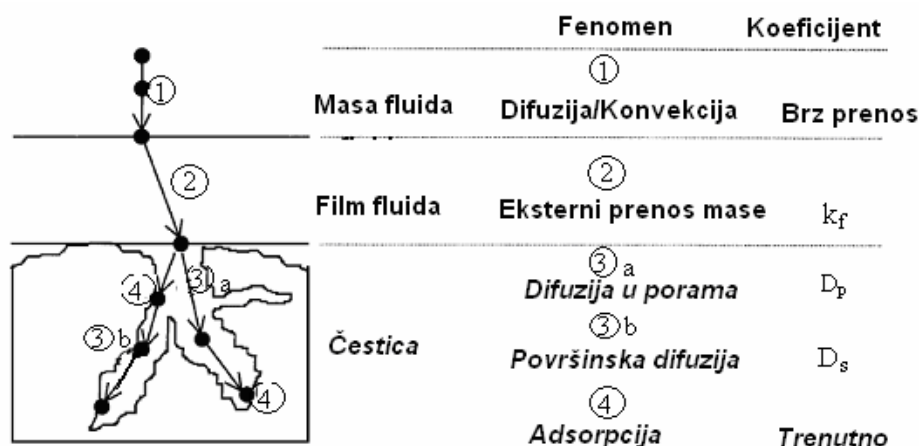
2.2.2.3. Fenomeni prenosa mase u procesu sorpcije

Sorpcioni procesi se sastoje iz četiri konsektivna stupnja (Slika 3) [22]:

- o transport sorbata u masi fluida,
- o difuzija kroz film fluida (granični sloj) oko čestice sorbenta (eksterna difuzija),
- o difuzija kroz fluid sadržan u porama sorbenta, kao i duž zidova pora (interna difuzija),
- o sorpcija i desorpcija unutar i na površini čestice.

Bilo koji od ova četiri stupnja, pojedinačno ili u kombinaciji, mogu biti limitirajući za sorpcioni proces. U industrijskim postrojenjima transport sorbata u masi fluida je obično limitirajući [23, 24], što se rešava uvođenjem mešanja u sistem.

U većini objavljenih radova [22] naznačeno je postojanje eksternog prenosa mase (difuzija kroz granični sloj) na samom početku procesa, jer pogonska sila za dati proces (razlika koncentracija u masi fluida i na granici faze) opada veoma brzo, pa je uticaj eksterne difuzije na celokupan proces ograničen samo na ranu fazu sorpcije.



Slika 3. Fenomeni zastupljeni u procesu sorpcije sorbata iz fluida poroznim sorbentom.

Difuzija unutar čestica sorbenta ne može postojati ukoliko je sorbent neporozan, dok je sama sorpcija na aktivnim mestima generalno veoma brz proces, osim u slučajevima kada je jonska izmena praćena hemijskim reakcijama neutralizacije, asocijacije ili formiranja kompleksnih jedinjenja u tečnoj fazi [25].

Proces uklanjanja supstance iz rastvora pomoću suspendovanih čestica sorbenta u sudu, može se opisati sistemom jednačina datih kao maseni bilans za česticu, za površinu čestice i ukupan bilans za sud [5]. Maseni bilans za česticu je dat jednačinom:

$$\rho_p D_s \nabla q + D_p \nabla c = \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} \quad (25)$$

Uvođenjem otpora prenosu mase na površini čestice, definiše se fluks prenosa po jedinici površine čestice (N):

$$N = k_f (c - c_s) \quad (26)$$

koji odgovara porastu sorbovane količine na površini čestice i u vezi je sa njom:

$$NA_s = m_s \frac{\partial q_{av}}{\partial t} \quad (27)$$

$$q_{av} = \frac{\int_0^{R_p} (4\pi r^2 q) dr}{\frac{4\pi R_p^3}{3}} \quad (28)$$

Ukupan maseni bilans za sud može se prikazati sledećom jednačinom :

$$V \frac{dc}{dt} = -m_s \frac{dq_{av}}{dt} \quad (29)$$

Rešavanje ovih parcijalnih diferencijalnih jednačina je komplikovano, te se generalno one rešavaju numeričkim metodama, a analitička rešenja postoje samo za specijalne slučajeve.

Rešenje sistema ovih jednačina za sorpciju u šaržnom sistemu konačne zapremine, gde je ravnoteža opisana linearnom izotermom ($q_e = K_d c_e$) dao je Cranck [15], za slučaj kada je proces limitiran difuzijom u porama:

$$\frac{c}{c_e} = 1 - \frac{1}{1 + \alpha} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1) \exp(-q_n^2 \cdot \tau)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \right\} \quad (30)$$

pri čemu je $q_n \neq 0$, n-ti pozitivan koren jednačine.

$$\operatorname{tg} q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (31)$$

$$\tau = \frac{D_{eff} \cdot t}{R_p^2} \cdot \frac{c_e}{\rho_p \cdot q_e} \quad (32)$$

a faktor zasićenja sorbenta je:

$$\alpha = \frac{V}{m_s \cdot K_d} \quad (33)$$

Ukoliko je proces limitiran površinskom difuzijom, a ravnoteža se može opisati Freundlich-ovom izotermom, važi sledeće:

$$\frac{c}{c_e} = 1 - \frac{m_s q_e}{V c_e} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau_s) \right] \quad (34)$$

gde je

$$\tau_s = \frac{D_s \cdot t}{R_p^2} \quad (35)$$

U slučaju kada se sorpcija može opisati linearnom izotermom, koristi se jednačina data za difuziju u porama (30) jer se tada ne mogu razlikovati površinska i difuzija u porama [5].

Za proces limitiran prenosom sa fluida na česticu, i u slučaju linearne izoterme, može se izvesti sledeća zavisnost:

$$\frac{c}{c_e} = \frac{1 + \alpha \cdot \exp[-3(1 + \alpha) \cdot \tau_f]}{1 + \alpha} \quad (36)$$

gde je:

$$\tau_f = \frac{k_f \cdot t}{R_p} \cdot \frac{c_e}{\rho_p \cdot q_e} \quad (37)$$

Uvođenjem većeg broja aproksimacija u odnosu na Cranck-ov model, dobijeni su modeli koji opisuju transport sorbata procesima kojima upravlja jedan otpor, najčešće otpor skoncentrisan u filmu fluida ili unutar čestica sorbenta. Ovi modeli su matematički veoma jednostavni i pogodni za brza izračunavanja parametara koji karakterišu dati fenomen.

o Difuzija u filmu fluida

Boyd i saradnici su još 1947. godine publikovali studiju u kojoj je analizirana sorpcija jednovalentnih jona organozeolitima [26]. Usvajajući uslove da su čestice sferne, a koncentracija sorbata u masi fluida konstantna, za proces kojim upravlja difuzija u filmu fluida prouzrokujući linearni koncentracioni gradijent u filmu, izveden je sledeći izraz:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_f a \cdot t \quad (38)$$

U istom radu je izveden izraz i za proces čija je brzina limitirana hemijskom reakcijom, a koji je matematički identičan izrazu (38).

Izraz za eksterni prenos mase (26) se, integracijom uz uslove da za $t \rightarrow 0$, $c_s \rightarrow 0$, svodi na model Mathews i Weber-a [27]:

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -k_f a t \quad (39)$$

Kombinacijom jednačina (26) i (29), uz pretpostavku da se ravnoteža čvrste i tečne faze može opisati linearnom sorpcionom izotermom, izveden je model Furusawa i Smith-a [28]:

$$\left(\frac{1}{1 + (1/m_s K_L)}\right) \ln\left(\frac{c_t}{c_0} - \frac{1}{m_s K_L} \left(1 - \left(\frac{c_t}{c_0}\right)\right)\right) = -k_f a t \quad (40)$$

Jednačinom (39) je definisana prava linija u koordinatnom sistemu $\ln(c_t/c_0) - t$ sa nagibom $-k_f a$, dok se pomoću Furusawa i Smith modela $k_f a$ određuje iz nagiba prave dobijene crtanjem zavisnosti $\ln(c_t/c_0 - 1/(1+m_s \cdot K_L))$ u funkciji od vremena.

o Difuzija u porama sorbenta

Jedan od najčešće korišćenih modela za difuziju unutar čestice je Weber-Morris-ov model [29], dat jednačinom:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (41)$$

Ovaj model se može izvesti iz drugog Fick-ovog zakona, u slučajevima kada je vreme reakcije kratko, odnosno kada $t \rightarrow 0$.

Jednačina (41) je prava linija u dijagramu q_t vs. $t^{1/2}$. Ukoliko prava prolazi kroz koordinatni početak ($C=0$), debljina graničnog sloja je zanemarljiva, otpor prenosu mase kroz film je takođe zanemarljiv, pa je difuzija unutar čestice jedini limitirajući proces. Ukoliko dobijena prava ne prolazi kroz koordinatni početak, difuzija sorbata unutar čestice nije jedini limitirajući proces.

Polazeći od pretpostavke da procesom upravlja difuzija unutar čestica sorbenta, primenom II Fick-ovog zakona, Boyd i saradnici [26] su došli do zavisnosti koja važi za sorpciju u mikroporama, a ravnoteža je opisana linearnom izotermom:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{eff} n^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \quad (42)$$

Pri dovoljno velikim vrednostima q_t/q_e , svi članovi reda iz jednačine (42) su zanemarljivi u odnosu na prvi član, te se može napisati [30]:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{4 \cdot D_{eff} \pi^2}{d_p^2} t \quad \text{za} \quad \frac{q_t}{q_e} > 0,85 \quad (43)$$

Za niže vrednosti odnosa q_t/q_e , primenom Poisson-ove formule [31] i uzimanjem u obzir samo prva dva člana dobijenog reda, važi [32]:

$$\frac{4 \cdot D_{eff} \pi^2}{d_p^2} t = \left[\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 q_t}{3 q_e}\right)} \right]^2 \quad \text{za} \quad \frac{q_t}{q_e} < 0,85 \quad (44)$$

S druge strane, ukoliko se u jednačinu (42) uvede aproksimacija "rastvora beskonačne zapremine", tj. uslov da je proizvod koncentracije metala u sorbentu i zapremine sorbenta mnogo manji od proizvoda početne koncentracije rastvora i zapremine rastvora, izvodi se Vermeulen-ov model za difuziju unutar čestice [33], dat jednačinom:

$$q_t = q_e \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2 D_{eff} t}{d_p^2}\right)} \quad (45)$$

Jednačina (45) ima sledeći linearni oblik:

$$\ln\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = -\frac{4\pi^2 D_{eff} t}{d_p^2} \quad (46)$$

Prethodno opisani modeli, dati jednačinama (41), (43), (44) i (46), mogu poslužiti za određivanje koeficijenata difuzije sorbata u česticama sorbenta. Naime, nagib prave $q_t \cdot t^{1/2}$ je u vezi sa difuzivnošću preko izraza:

$$k_{id} = \frac{12 \cdot q_e \cdot D_{eff}^{0,5}}{d_p \cdot \pi^{0,5}} \quad (47)$$

o Kinetički modeli

Pregledom literature utvrđeno je da se u velikom broju naučnih radova proces sorpcije u funkciji vremena opisuje kinetičkim jednačinama izvedenim za hemijsku reakciju n-tog reda. Najčešće korišćeni modeli su jednačina pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, obe zasnovane na sorpcionom kapacitetu čvrste faze i izvedene za zadatu stehiometriju hemijske reakcije po kojoj se odvija sorpcija.

Proces sorpcije, koji se odvija po mehanizmu pseudo-prvog reda, može se prikazati hemijskom jednačinom:



gde aktivno mesto na površini sorbenta (S) vezuje dvovalentni katjon metala (M^{2+}).

Jednačina pseudo-prvog reda, izvedena iz jednačine (48), predložena od strane Lagergren-a [34]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \quad (49)$$

prvobitno je korišćena za opisivanje sorpcije oksalne i maleinske kiseline na uglju. Kasnije je dati model ispitan na velikom broju različitih sistema, a u svom preglednom radu Ho [35] navodi da je do 2004. godine originalni Lagergren-ov rad citiran preko 170 puta. Matematički, jednačina (49) je identična sa jednačinom (26), što je i pokazao Boyd, izvodeći isti izraz za procese kojim upravlja difuzija u filmu fluida, odnosno hemijska reakcija [26].

Jednačinu pseudo-drugog reda je prvi izveo Blanchard sa saradnicima 1984. godine [36], testirajući je na kinetičkim rezultatima sorpcije jona teških metala na zeolitu u NH_4^+ obliku. Ovaj proces, Blanchard je prikazao hemijskom jednačinom:



Jednačinom (50) je prikazana supstitucija NH_4^+ grupe na površini zeolita ($\text{Z}(\text{NH}_4^+)$) dvovalentnim jonom iz rastvora (M^{2+}), pri čemu NH_4^+ joni odlaze u rastvor, a jon metala ostaje vezan za površinu sorbenta ($\text{Z}(\text{M}^{2+})$).

Kasnije je Ho [37,38] jednačinu pseudo-drugog reda izveo, ne preko broja slobodnih aktivnih centara, već preko sorpcionih kapaciteta, i postao tvorac jednačine pseudo-drugog reda koja glasi:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (51)$$

Jednačina (51) je u literaturi uobičajen način za opisivanje dinamike sorpcionih procesa u različitim sistemima [22, 39] jer često sa visokom tačnošću opisuje proces nezavisno od sorpcionog mehanizma [40-42].

Zeldovich [43] je utvrdio da brzina hemisorpcije ugljen-monoksida eksponencijalno opada sa porastom njegove sorbovane količine. Za dati proces je data empirijska kinetička jednačina, nazvana Elovich-eva jednačina:

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot \exp(-b \cdot q) \quad (52)$$

Opisani modeli zasnovani na hemijskoj reakciji se koriste u integralnom obliku, najčešće u nekoj od linearizovanih formi. Na primeru sorpcije Cd^{2+} jona sorbentom dobijenim iz paprati [44], Ho je pokazao zavisnost dobijenih rezultata, koeficijenata korelacije, kao i vrednosti parametara jednačine, od upotrebljenog linearnog odnosno nelinearnog oblika jednačine pseudo-drugog reda.

2.3. OSNOVNE KARAKTERISTIKE I PRIMENA NEORGANSKIH SORBENATA

U daljem tekstu date su osnovne informacije o poreklu, strukturi i drugim fizičko-hemijskim svojstvima materijala korišćenih u okviru ove doktorske disertacije, a navedene su i najznačajnije oblasti njihove primene.

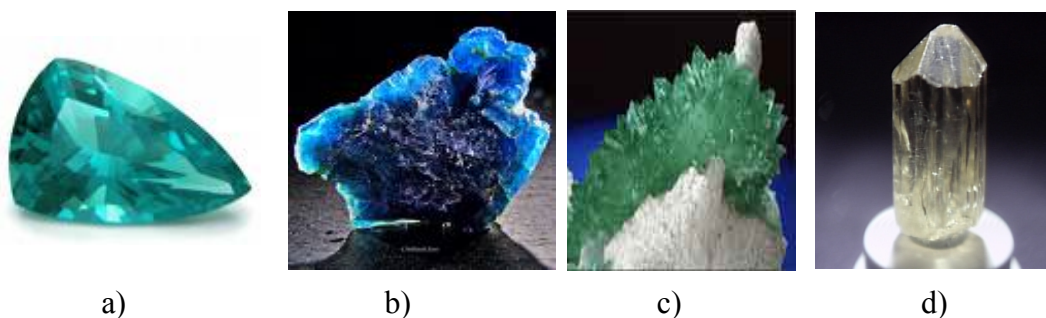
o *Apatiti*

Opšta hemijska formula apatita glasi: $\text{A}_5(\text{BO}_4)_3(\text{X})$, gde A može biti katjon metala kalcijuma, barijuma, natrijuma, stroncijuma, kadmijuma, olova, itd. Joni lantana i cerijuma se mogu javiti kao primese. Katjon B je najčešće fosfor, vanadijum ili arsen, a X označava anjon OH^- , F^- ili Cl^- [45]. Prema poreklu apatiti se dele na mineralne, biološke i sintetičke.

Zbog tendencije građenja nestehiometrijskih jedinjenja, koprecipitacije i sorpcije niza katjona i anjona, uz mogućnost građenja čvrstih rastvora, prirodni mineralni apatiti sadrže veliki broj primesa [46]. Joni gvožđa, aluminijuma i silicijuma, su najčešće

prisutni u strukturi prirodnih apatita, pored teških metala i retkih elemenata (Ce, Th, Y, U, itd.). Od sastava prirodnih apatita zavisi i njihova upotrebna vrednost. Najčešće se koriste za proizvodnju fosfatnih đubriva, pa je prisustvo teških metala i radionuklida nepoželjno. Na teritoriji Srbije ne postoji nalazište rude fosfata. Jedino nalazište "Lisina" kod Bosilegrada, sadrži svega 7-10 % P_2O_5 , te je neophodna prerada sirovine primenom flotacije, kako bi se dobili koncentracije kvaliteta iznad 30 % P_2O_5 [47].

U prirodi, pored mineralnog, postoji i biološki HAP koji ulazi u sastav kostiju i zuba kičmenjaka [46]. Biološki apatiti su nestehiometrijskog sastava, pored Ca i P sadrže druge katjone i anjone, i proces njihovog razdvajanja od organske faze je dugotrajan i komplikovan. Na Slici 4 su prikazane različite vrste apatita.



Slika 4. Vrste apatita a) plavo-zeleni apatit (Madagaskar), b) plavi apatit (Brazil), c) fluoroapatit (smithsonian), d) fluoroapatit.

Sintetički proizvedeni apatiti predstavljaju alternativu prirodnim izvorima, jer specifične primene HAP-a, kao što su proizvodnja biokompatibilnih materijala, primena u hromatografiji, katalizi itd., postavljaju visoke zahteve u pogledu sastava i čistoće HAP-a [45].

o Zeoliti

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati alkalnih i zemnoalkalnih katjona. Osnovna struktura zeolita je prostorna alumosilikatna mreža $(SiO_4)^{4-}$ i $(AlO_4)^{4-}$ tetraedara. U centru svakog tetraedra se nalaze Si^{4+} i Al^{3+} , dok se na rogljevima nalaze atomi kiseonika, pri čemu je svaki atom zajednički za dva tetraedra. Tetraedri se mogu međusobno povezati na različite načine, čineći strukturu zeolita bogatom kanalima i šupljinama. Sistem kanala može biti jednodimenzionalni (nepovezani paralelni kanali), dvodimenzionalni (kanali povezani u jednoj ravni) i trodimenzionalni koji kontinualno ispunjavaju prostor. Brzina difuzije kod sorpcije, kao i jonske izmene, u funkciji su prostorne raspodele kanala. Svaki mineral karakteriše veličina otvora kanala, pa zeoliti selektivno zadržavaju ili propuštaju molekule zavisno od njihovih dimenzija.

Kvarc (SiO_2) je nenaelektrisan, inertan materijal, i ukoliko u njegovoj trodimenzionalnoj kristalnoj strukturi nisu prisutni Al^{3+} joni, ne ispoljava jonoizmenjivačka svojstva [48]. Usled izostrukturalne zamene Si^{4+} jona sa Al^{3+} jonom, elementarna ćelija zeolita je negativno naelektrisana pa se ovaj višak negativnog naelektrisanja kompenzuje jednovalentnim i/ili dvovalentnim izmenjivim katjonima koji su smešteni u kanalima i šupljinama zeolita [49]. Kapacitet katjonske izmene zeolita je funkcija stepena supstitucije silicijuma aluminijumom u mreži tetraedara. Ukoliko je stepen supstitucije veći, više alkalnih i zemnoalkalnih katjona je potrebno da se kompenzuje negativno naelektrisanje elementarne ćelije. Kapacitet katjonske izmene prirodnih zeolita je zavisan i od dimenzija kanala, oblika i veličine jona, gustine naelektrisanja i valence jona i kreće se od 2-4 meq/g zeolita [50].

U prirodi je pronađeno oko 40 minerala zeolitskog tipa, a pretpostavlja se da su nastali kristalizacijom iz vodenih rastvora, za vreme poslednjeg stadijuma magmatske aktivacije, ili delovanjem morske vode na vulkanske sedimente prilikom erupcija pod morem. U prirodnim nalazištima, uz zeolite su prisutne i mineralne primese kao što su: kalcijum ili magnezijum karbonati, kalcit, dolomit, magnezit, itd. [48]. Najširu primenu od minerala zeolitskog tipa ima mineral klinoptilolit. Neki primeri iz literature o vrstama primesa prisutnih u pojedinim uzorcima klinoptilolita iz prirodnih nalazišta dati su u Tabeli 2.

Godine 1948., engleski naučnik Richard Barrer prvi put je napravio sintetički zeolit [51] sasvim različit od postojećih prirodnih vrsta, a do danas je sintetisano više od 175 različitih tipova zeolita koji su obeležili drugu polovinu dvadesetog veka. Na Slici 5 su dati primeri prirodnih i sintetičkog zeolita.

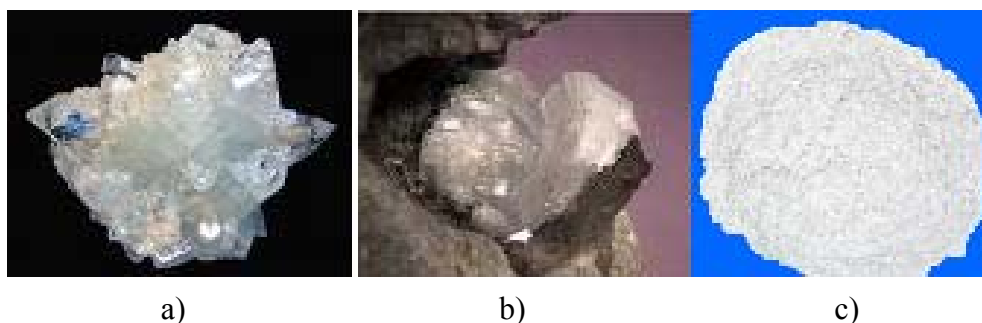
Zbog svojih fizičko-hemijskih svojstava, zeoliti imaju široku primenu. U životnom i radnom prostoru, zeoliti se primenjuju za kondicioniranje vazduha, dezodorizaciju sanitarnih čvorova, kuhinja, zamrzivača, mesta boravka kućnih ljubimaca, itd. U različitim granama nauke i tehnologije zeoliti se koriste za apsorpciju vlage, separaciju i koncentrovanje gasova, kao katalizatori i nosioci katalizatora u hemijskim reakcijama, jonski izmenjivači, u poljoprivredi kao nosioci mikro elemenata, kao zamena polifosfata u procesima omekšavanja vode, kao punioci u proizvodnji hartije i dr. [50].

Trenutno, svetska godišnja proizvodnja zeolita je oko 4 miliona tona. Među najvećim proizvođačima su Kina, Republika Koreja, Japan i Sjedinjene Američke Države [60]. Najpoznatija nalazišta zeolita u našoj zemlji su u Vranjskoj Banji [61], gde se ovaj mineral žućkaste boje javlja u sloju debljine 2 m. U istom nalazištu, mestimično

u podinskom sloju, može se naći i zeolit snežno bele boje, na dubini od 50 cm - 80 cm.

Tabela 2. Primeše prisutne u uzorcima zeolita sa različitih područja

Poreklo uzorka	Primeše	Referenca
Italija	Ilit, kvarc	[52]
Meksiko	Mordenit, muskovit, kvarc	[53]
Turska	K-feldspar, kvarc	[54]
Hrvatska	Kalcit, feldspar, halit, ilit, kvarc	[55]
USA	Feldspar, mica, kvarc	[56]
Japan	Feldspar, kvarc	[57]
Grčka	Feldspar, kvarc	[58]
Čile	Albit, mordenit, kvarc	[59]



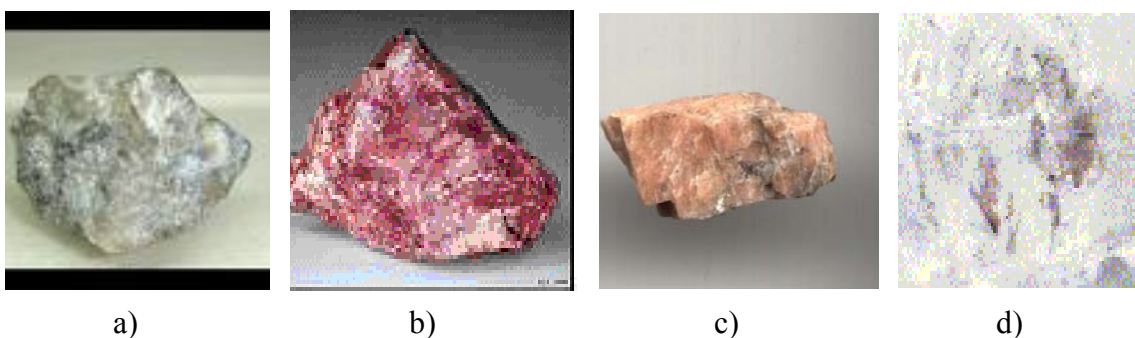
Slika 5. Vrste zeolita: a) heulandit, b) klinoptilolit i c) sintetički zeolit 4A.

o Gline

Gline su deo veoma važne filosilikatne grupe minerala. Odlikuju se promenljivim sadržajem vlage i jonoizmenjivačkim svojstvima [62]. Gline se dele na sedam grupa [63]: kaoliniti, montmorilonit/smektiti, iliti, vermikuliti, pirofilita, hloriti i poligorskiti (smektitna grupa). Prodavnici glina su dati na Slici 6. Od interesa za ovaj rad su kaolinitna, montmorilonitna i ilitna grupa glina.

Kaoliniti su opšte hemijske formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, čiji su predstavnici: kaolinit, dicit i nakrit. Minerali ove grupe su polimorfne strukture koja se ogleda u vezi slojeva silikata ($Si_2O_5^{2-}$) i aluminijum-oksida ili hidroksida. Kao materijal otporan na vlagu, hemikalije i bakterije, i dobrih mehaničkih svojstava, nalazi veliku primenu u proizvodnji papira, gume, plastičnih cevi, termoplastične krovne građe, proizvodnji boja i adheziva, keramike, farmaceutskih i kozmetičkih preparata, itd.

Montmorilonit/smektitnu grupu čine pirofilit, talk, vermikulit, saukonit, saponit, nontronit i montmorilonit/bentonit, tj. minerali opšte hemijske formule $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$. Strukturu čine slojevi silikata između slojeva aluminijum- ili magnezijum-oksida ili hidroksida. U zavisnosti od vrste gline i modifikacije, montmorilonit se može koristiti kao adsorbent za prečišćavanje iskorišćenih motornih ulja, u proizvodnji hrane za uklanjanje neželjenih masnoća ili voskova, za uklanjanje alkaloida i insekticida iz ekstrakta povrća, itd. Ima primenu i kao nosač katalizatora, molekulska sito ili kao dodatak cementnom matriksu pri imobilizaciji radioaktivnog otpada [62].



Slika 6. Vrste glina: a) ilit, b) smektit, c) kalijum feldspar i d) montmorilonit.

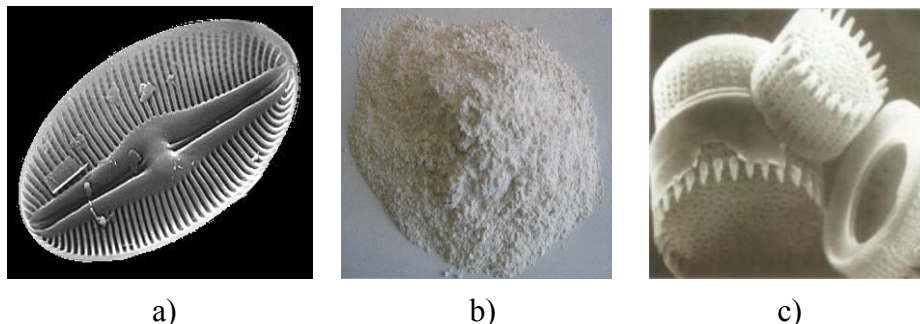
Mineral ilit $(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ je jedini predstavnik ilitne grupe. Po strukturi je sličan montmorilonitu, a pokazao se kao dobar sorbent radioizotopa cezijuma [63].

Najpoznatija nalazišta montmorilonita u Srbiji su ležište Bivolica u okolini Svrljiga, nalazišta uglja Bogovina i Vrdnik, Čirkovska kosa, Jelenkovac, itd. Nalazišta kaolinita su Rudovcima, Metrišu, zatim u Karačevu i Iverku, dok su sedimenti vatrostalne kaolinske gline pronađeni u Koceljavi [64].

o *Dijatomejska zemlja (Dijatomit)*

Dijatomit (Slika 7) je organogena stena koja pretežno sadrži skelete jednoćelijskih algi - dijatomeja. Najvažnija komponenta je SiO_2 , dok ostatak čine razne primese oksida gvožđa, aluminijuma, mangana, kalcijuma, magnezijuma i titana, što utiče na kvalitet i boju [65]. Čisti dijatomit je bele boje, dok prisustvo primesa dovodi do promene boje u sivkastu, bledu ružičastu ili tamno sivu. Obzirom na nezapaljivost i nizak koeficijent toplotne provodnosti, ovaj mineral predstavlja najstariji termoizolacioni materijal. Osušeni i samleveni dijatomit upotrebljava se kao termoizolaciono brašno. Zbog visoke poroznosti, niske gustine i inertnosti, dijatomit je veoma pogodan

filtracioni medijum, koji omogućava ekonomski isplativo uklanjanje mikroskopski sitnih čestica iz velikih zapremina tečnosti.



Slika 7. a) ljuštura dijatomeja, b) sprašeni dijatomit i c) Skenirajuća elektronska mikrografija (SEM) dijatomita.

Dijatomit je strateška sirovina u više od 100 industrijskih grana. Pivo, vino i sokovi se neposredno pre finalnog tretmana u punionicama prečišćavaju u filtrima od dijatomita. Svetska zdravstvena organizacija ga je preporučila kao obavezan sastojak herbicida i pesticida koji se upotrebljavaju u poljoprivredi. Kao nosač katalizatora, dijatomit predstavlja nezaobilaznu sirovinu za hidrogenizaciju biljnih ulja u uljarskoj industriji. Na ovaj način dobijena, potpuno hidrogenizovana biljna mast, je polazna sirovina za dobijanje emulgatora neophodnih za proizvodnju čokolade, bombona i drugih slatkiša. Ima široku primenu i u industriji hartije, boja i lakova, za izradu nezapaljivih pasta, hidroizolacionih materijala, azotnih đubriva, plastičnih masa, zvučne izolacije, kao absorbens, za dobijanje vodenog stakla, emajla, glazura, a dodaje se i cementu zbog otporanosti na promene temperature.

Najveća nalazišta ovog minerala su u Španiji, Italiji, Francuskoj, Alžiru, itd. Na području Srbije, najpoznatija nalazišta dijatomita su na površinskim kopovima rudnika "Kolubara" i u otvorenom delu dubinskog bloka površinskog kopa "Tamnava-istočno polje". Procenjuje se da je na lokacijama u našoj zemlji ostalo još 200 - 250 hiljada tona ove sirovine.

Iz prethodno navedenog može se zaključiti da različite vrste apatita, glina, zeolita i dijatomita, zbog jonoizmenjivačkih svojstava i razvijene površine, poseduju mogućnost vezivanja polutanata. Ovi minerali predstavljaju potencijalne sorbente jona metala u postupcima prečišćavanja kontaminiranih voda, te je neophodno utvrditi koje se vrste interakcija između jona metala i sorbenata mogu očekivati.

2.4. MEHANIZMI INTERAKCIJE JONA METALA IZ RASTVORA I NEORGANSKIH SORBENTA

Različite fizičko-hemijske reakcije kao što su jonska izmena, sorpcija i rastvaranje/ precipitacija, najčešći su tipovi interakcija između rastvora jona teških metala i neorganskih sorbenata. Sorpcija, kao jedan od najbitnijih procesa, podrazumeva uspostavljanje veza različite jačine: od slabih, fizičkih, Van der Waals-ovih veza i građenja elektrostatičkih kompleksa spoljnje sfere (tj. jonske izmene), do hemijskih interakcija. Hemijske interakcije uključuju građenje kompleksa unutrašnje sfere, pod kojim se podrazumeva mehanizam izmene liganada, uspostavljanje kovalentne veze, vodonične veze, sternih ili orijentacionih efekata [66]. Na početku procesa sorpcije kompleksi, koji obuhvataju reakcije jonske izmene (nespecifična sorpcija) između jona metala iz rastvora i katjona koji odlaze sa površine sorbenta, formiraju se na spoljnjim aktivnim centrima. Kako koncentracija sorbovanog jona metala raste, joni metala su prinuđeni da se vežu za unutrašnja aktivna mesta, formirajući komplekse unutrašnje sfere koji su stabilniji usled stvaranja hemijske veze.

Scheidegger i Sparks (1996) [67] su naveli da tipovi stvorenih kompleksa utiču na brzinu i reverzibilnost procesa sorpcije. Kompleksiranje spoljnje sfere je najčešće stehiometrijski, brz i reverzibilan proces, kontrolisan difuzijom, a selektivnost procesa zavisi od valence i radijusa katjona [68]. Proces je direktno kontrolisan količinom negativnog naelektrisanja, ali ne i neto površinskim naelektrisanjem sorbenta. Tako na primer, pri pH vrednostima nižim od njihove izoelektrične tačke, sorbenti su pozitivno naelektrisani, ali i dalje poseduju mogućnost nespecifičnog vezivanja katjona [68]

Kompleksiranje unutrašnje sfere je sporije i može biti ireverzibilano. H^+ joni koji kao produkti reakcija kompleksiranja odlaze u rastvor, prouzrokuju pad pH vrednosti rastvora [66]. Kako količina sorbovanih jona na površini raste ka većim stepenima pokrivenosti, može doći i do površinske precipitacije. Prema Scheidegger-u i Sparks-u (1996) [67], pri niskim stepenima pokrivenosti površine, dominira kompleksiranje, dok sa porastom prekrivenosti površine, dolazi do nukleacije, što rezultira formiranjem različitih agregata na površini. Dalje vezivanje sorbata, dovodi do površinske precipitacije kao dominantnog mehanizma [66]. Pored navedenih mehanizama, rastvaranje može biti značajan vid interakcije rastvora i sorbenta. Metalni joni i ligandi mogu uticati na površinska aktivna mesta i dovesti do rastvaranja jona (npr. Al^{3+} i Si^{4+} jona u zeolitu). Uopšteno, reaktivnost površine tj. njena tendencija za rastvaranjem, zavisi od prisutnih jonskih vrsta na površini, čije prisustvo olakšava udaljavanje od centralnog atoma, ubrzavajući rastvaranje. Takođe, površinsko

protonovanje vodi do porasta rastvorljivosti, tako da npr. rastvorljivost većine alumosilikata u alkalnim sredinama raste sa porastom pH [66].

2.5. SORPCIJA Cu(II)- JONA IZ VODENIH RASTVORA- PREGLED LITERATURE

Mogućnost primene različitih materijala kao sorbenata Cu(II)- jona iz vodenih rastvora, obrađena je kroz niz objavljenih studija. Ispitivanja se vrše u cilju definisanja ravnoteže, kao i kinetike procesa. Ravnoteža sorbent/sorbat je ispitivana u funkciji koncentracije sorbenta ili sorbata, temperature ili pH vrednosti rastvora. Kinetička istraživanja obuhvataju praćenje promene koncentracije jona bakra u rastvoru u funkciji od vremena, pri definisanim procesnim uslovima (početna koncentracija jona u rastvoru, temperatura, vrsta, masa i granulacija sorbenta, pH vrednost rastvora jona metala na početku procesa, odnos čvrsto/tečno, tip adsorbera kao što su kolone i sudovi sa/bez mešanja, itd.).

Ciljevi istraživanja sorpcionih procesa variraju od teorijskih, kao što su definisanje mehanizma vezivanja sorbata za površinu sorbenta i nastalih promena u strukturi sorbenta, do praktičnih koji podrazumevaju definisanje sistema za prečišćavanje vode. Ukoliko se kao sorbenti koriste prirodni materijali mnogi izvedeni zaključci mogu se primeniti za razumevanje procesa koji se dešavaju u okruženju ili ljudskom organizmu. U nastavku je dat pregled literature o sorpciji Cu(II)- jona iz vodenih rastvora.

2.5.1. Sorpcija Cu(II)- jona apatitima različitog porekla

Sorpcija jona Cu(II) je ispitana na različitim apatitnim materijalima sintetičkog, mineralnog ili biološkog porekla. Sintetički, komercijalno dostupan HAP [69] se pokazao kao dobar sorbent Cu(II)- jona, gde se sorpcioni proces objašnjava postojanjem jonske izmene ovih jona iz rastvora i Ca^{2+} jona iz kristalne rešetke HAP-a. Definirana je ravnoteža između tečne i čvrste faze na sobnoj temperaturi. Kao tečna faza su korišćeni jednokomponentni rastvori metala, kao i dvokomponentni sa Zn^{2+} jonima. Pokazano je da je sorbovana količina jona metala manja nakon sorpcije iz dvokomponentnog rastvora, što je objašnjeno kompeticijom jonskih vrsta, prisutnih u rastvoru. Kompeticija između Cu^{2+} i Zn^{2+} jona utiče na smanjenje sorpcionog kapaciteta od 13 % - 76% za Cu^{2+} i 10 % - 63% za Zn^{2+} jone.

Stene na bazi fluoroapatita sa različitim područja, kalcinisane [70] ili netretirane [71] upoređene su kao sorbenti jona Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} . Primećeno je da nakon sorpcije Cu^{2+} i Zn^{2+} jona fluoroapatitima, ne dolazi do stvaranja novih čvrstih faza, dok se u

slučaju sorpcije Pb^{2+} jona, formira nova fluoropiromorfitna faza. Ova zapažanja idu u prilog postojanju mehanizma jonske izmene pri sorpciji jona Cu^{2+} .

Uporednom analizom sorpcionih kapaciteta pokazano je da je sintetički HAP znatno efikasniji od prirodnih fluoroapatitnih stena [72], što je i očekivano s obzirom na prisustvo primesa u fluoroapatitnim stenama i njihovu manju rastvorljivost u odnosu na HAP. Varijabilnost u hemijskom sastavu stena otežava poređenje dobijenih rezultata sorpcije na različitim uzorcima prirodnih apatita.

Publikovana je i studija o sorpciji jona Cu^{2+} i Cd^{2+} prirodnim i sintetičkim HAP-om [73]. Pokazano je da je sorbovana količina Cu^{2+} jona po jedinici mase sintetičkim sorbentom veća. Međutim, kako je specifična površina prirodnog apatita oko 50 puta manja, izračunati sorpcioni kapacitet jedinične površine prirodnog HAP-a je veći u odnosu na sintetički.

Riblje kosti se u najvećoj meri sastoje od hidroksiapatita, te je ispitana njihova primena u imobilizaciji jona Cu^{2+} , kao i Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} [74]. Poređenjem sorpcionih karakteristika koštanog sorbenta i sintetičkog HAP-a, pokazano je da su oba sorbenta podjednako efikasna u uklanjanju ispitanih jona metala iz rastvora, a prednost je data prirodnom apatitu, kao jeftinijoj alternativni.

Hemijskim tretmanom ljski jajeta dobijen je CO_3^{2-} supstituisani HAP, koji je testiran kao sorbent Cu^{2+} i Cd^{2+} jona [75]. Ispitan je uticaj procesnih parametara na sorbovanu količinu jona metala u ravnoteži i zaključeno da vreme uravnotežavanja iznosi oko 1 h, optimalna pH vrednost rastvora 6, a optimalan odnos čvrste i tečne faze 5 g/L. U ovoj studiji je dokazano da vezivanje Cu^{2+} jona uključuje kako jonsku izmenu, tako i precipitaciju nerastvornog bakar-hidroksida. Nastali produkti sorpcije, pokazali su se kao veoma stabilni u rastvorima $CaCl_2$, $NaCl$ i sirćetne kiseline, a otporni su i na dejstvo ultrazvuka.

Wang i saradnici [76] su, pored kinetike procesa sorpcije $Cu(II)$ - jona nanočestičnim HAP-om u funkciji koncentracije jona metala u rastvoru, definisali i sorpcione izoterme dobijene u sistemima bez i u prisustvu organskih kiselina niskih molekulskih masa. Pokazano je da prisustvo maleinske, ćilibarne, limunske, oksalne, sirćetne, vinske kiseline i EDTA (etilendiamintetrasirćetna kiselina) utiče na smanjenje sorbovane količine $Cu(II)$ - jona u odnosu na količinu sorbovanu iz rastvora koji ne sadrže organske kiseline. Smanjenje sorpcionog kapaciteta se objašnjava formiranjem $Cu(II)$ kompleksa sa organskim ligandima koji imaju manji sorpcioni afinitet od slobodnog $Cu(II)$ - jona.

2.5.2. Sorpcija Cu(II)- jona prirodnim mineralnim sorbentima

U prirodi se mogu naći različiti minerali koji ulaze u sastav stena i zemljišta, kao što su zeoliti, bentonit, diatomit, mice, ilit, itd. Ovi materijali su široko rasprostranjeni, lako dostupni i relativno jeftini, te predstavljaju “low-cost” alternativu sorbentima koji su u komercijalnoj upotrebi. Često su porozni i visokog jonoizmenjivačkog kapaciteta, a njihove strukturne i sorpcione karakteristike zavise od tipa minerala, područja na kom se nalaze, kao i vrste i količine prisutnih primesa. U cilju povećanja jonoizmenjivačkog kapaciteta, vrši se tretman mineralnih sorbenata čime se najčešće prevode u H^+ , Na^+ , NH_4^+ ili K^+ oblik [77].

U preglednom radu [78] analizirana je sorpcija jona Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} na različitim micama (muskovit, margarit i sericit) i ilitu. Zaključak je da se joni Cu^{2+} i Zn^{2+} prvenstveno sorbuju u monovalentnom obliku, tj. kao $Cu(OH)^+$ i $Zn(OH)^+$ hidrolitički proizvodi, pri čemu je uspostavljena korelacija između naelektrisanja eksterne površine ispitanih materijala i naelektrisanja jona. Pokazano je da su sorbenti višeg površinskog naelektrisanja selektivniji prema Cu^{2+} jonima nego prema Zn^{2+} i Pb^{2+} , dok sa padom površinskog naelektrisanja, selektivnost opada.

Sorpciona svojstva zeolita su intenzivno izučavana, prvenstveno zbog izraženih jonoizmenjivačkih svojstava, kao i relativno niske cene od 0,03 - 0,12 US\$/ kg, u zavisnosti od kvaliteta [79]. Ispitana je dinamika procesa u koloni sa pakovanim slojem netretiranog zeolita [80], kao i kinetika i ravnoteža sorpcije na zeolitu tretiranom hlorovodoničnom kiselinom i amonijum-hloridom [81]. Ingleziakis i Grigoropoulou [80] su prikazali zavisnost efikasnosti sorpcije od zapreminskog protoka fluida, koncentracije rastvora, veličine čestica zeolita, a izvršeno je i poređenje sa hemijskim tretiranim zeolitom koji je preveden u Na^+ oblik. Utvrđeno je da se hemijskim tretmanom povećava efikasnost zeolita za 32 % - 100 %, u zavisnosti od eksperimentalnih uslova, kao i od ispitanog katjona (Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) Sprynskyy sa saradnicima [81] je testirao mogućnost primene Langmuir-ove i Freundlich-ove izoterme na rezultate sorpcije jona Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} i Ni^{2+} pri ravnotežnim uslovima, dok je kinetika procesa opisana jednačinama pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. U slučaju sorpcije jona Cu^{2+} , ravnoteža se podjednako dobro opisuje obema izotermama, a kinetika nešto bolje jednačinom pseudo-drugog reda.

Kao efikasan i jeftin sorbent, pogodan za komercijalnu upotrebu u sistemima za preradu vode, istaknut je i zeolit poreklom iz Turske [82]. Utvrđeno je da afinitet sorbenta prema ispitanim teškim metalima opada u nizu: $Cd(II) > Ni(II) > Cu(II)$.

Efekti uslova odvijanja procesa na sorpciju Cu(II)- jona su ispitani u sistemima

gde su kao sorbenti korišćeni prirodni kaolinit [83,84] i montmorilonit [85]. Wang i saradnici su pokazali da povećanjem temperature, a smanjenjem koncentracije kaolinita i jonske jačine rastvora, može se povećati efikasnost ispitanog procesa. Yavuz i saradnici [84] su utvrdili da selektivnost prirodnog kaolinita opada u nizu $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mn(II)}$. Ispitivanjem procesa sorpcije Cu(II) , Zn(II) i Co(II) jona montmorilonitom [85], zaključeno je da selektivnost sorbenta na sobnoj temperaturi zavisi od početne pH vrednosti rastvora, i to pri kiselim i neutralnim pH $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)}$, dok je ovaj redosled pri pH 9 $\text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)}$.

Karamanis i Assimakopoulos su montmorilonit u Na^+ obliku tretirali aluminijum-hloridom u baznoj sredini, pri različitim odnosima gline i aluminijumove soli, čime je dobijeno više sorbenata [86]. Hemijskim i instrumentalnim metodama utvrđeno je da njihova struktura veoma varira, a samim tim i sorpcioni afiniteti ispitani na primeru jona Cs^+ i Cu^{2+} . Vezivanje sorbata za površinu modifikovanog montmorilonita se objašnjava jonskom izmenom i građenjem kompleksa sa oksidima na površini dobijenih sorbenata.

Kao osnovni mehanizmi sorpcije jona Cu^{2+} glinom poreklom iz Alžira navode se jonska izmena i fizička adsorpcija [87]. Na bazi rezultata niza eksperimenata kojima je definisana ravnoteža i kinetika procesa, pri različitim uslovima (temperature, pH rastvora, brzine mešanja, odnosa čvrsto/tečno, itd.) kao i analizom osnovnih termodinamičkih parametara (promene entalpije, entropije i Gibbs-ove energije) autori ove studije su zaključili da bi ova vrsta gline bila odlična barijera na deponijama, koja bi sprečavala kontaminaciju podzemnih voda.

Nasuprot prethodno navedenom mehanizmu, utvrđeno je da se joni metala fizički sorbuju za površinu Cankiri bentonita [88]. Zaključak je proistekao iz izračunatih relativno niskih vrednosti energije sorpcije jona Cu^{2+} (0,5273 kJ/mol) i Zn^{2+} (1,2503 kJ/mol). U ispitanom sistemu, proces je veoma brz, jer se za uspostavljanje ravnoteže potrebno maksimalno 10 minuta.

Bentonit poreklom iz Kine, kao i kompozit koji se sastoji iz bentonita i poliakrilamida, ispitani su kao sorbenti Cu(II) - jona [89]. Definisana je ravnoteža procesa u funkciji od inicijalne pH vrednosti rastvora, koncentracije jona metala, jonske jačine, kao i temperature odvijanja procesa. Utvrđeno je da su svi sorpcioni procesi spontani, ireverzibilni i endotermni pri ispitanim uslovima, nezavisno od vrste sorbenta, kao i da je sorpcija kompozitnim materijalom najefikasnija.

Dolomit iz Turske je ispitan kao potencijalna matrica za imobilizaciju Cu^{2+} i Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora [90]. Pokazalo se da je veća količina Cu^{2+} jona uklonjena

iz rastvora nego Pb^{2+} jona, pri istim uslovima.

Ispitivanje sorpcionih karakteristika zemljišta važno je za razumevanje procesa koji se dešavaju u kontaminiranom zemljištu, mobilnosti i biodostupnosti kontaminanata. Obavljena je studija o sorpciji jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Pb^{2+} na 10 različitih tipova zemljišta [91] različitog sastava, sa različitim udelima mulja, gline i peska. Pokazano je da je sorpcija Cu^{2+} i Cd^{2+} jona reverzibilan proces, dok je sorpcija Pb^{2+} ireverzibilna. Dokazano je da se sorpcija Cu^{2+} jona prvenstveno odigrava na vermikulitnoj fazi, koja je bila komponenta svih ispitanih tipova zemljišta.

2.5.3. Sorpcija Cu(II)- jona industrijskim i poljoprivrednim otpadom i biomasom

Savremeno društvo sve više usmerava istraživanja ka potencijalnoj primeni industrijskog ili poljoprivrednog otpada u procesima prerade kontaminiranih voda. U literaturi su kao sorbenti izučavani: stabilizovani mulj [92,93], leteći pepeo [94], otpad iz proizvodnje maslinovog ulja [95], šećera [96], agara [97], itd.

Delovi raznih biljnih vrsta su sve zastupljeniji kao potencijalni biosorbenti jona metala iz vodenih rastvora: lišće slanog žbunja [98], suncokreta [99] i tikovog drveta [100], semenke crvene paprike [101], ljuske kikirikija [102] i borova kora [103]. Uticaj koncentracije sorbenta, sorbata i pH vrednost rastvora na efikasnost sorpcije u ravnotežnim uslovima je ispitana za slučaj sorpcije Cu^{2+} jona na piljevini javorovog drveta [104]. Pokazano je da se ovaj materijal može upotrebiti umesto konvencionalnih sorbenata. Sorpcione izoterme se podjednako dobro opisuju Langmuir-ovom i Freundlich-ovom jednačinom. Dobijene izoterme su konveksne ukoliko je pH 4 ili 6, odnosno konkavne pri pH 8.

Lišće kamforovog drveta se pokazalo kao efikasan sorbent Cu^{2+} jona [105]. Ispitana biosorpcija je endotermna i spontana u datom temperaturnom opsegu, dok vrednosti promene slobodne Gibbs-ove energije ukazuju da je jonska izmena dominantan mehanizam.

Netretirana kora pomorandže, kao i uzorci prevedeni u K^+ i Mg^{2+} oblik, mogu da sorbuju jone Cu^{2+} [106]. Pokazano je da je sorpcija loša pri pH vrednostima rastvora nižim od 3,5, dok efikasnost u rastvorima viših pH vrednosti dostiže čak 95 %. Analizirana je kinetika i ravnoteža procesa sorpcije tretiranim uzorcima, pomoću klasičnih kinetičkih modela (model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda reakcije, Elovich-ev i Weber-Morris-ov model) i modela sorpcionih izotermi (Langmuir, Freundlich, Temkin i DKR). Najbolje fitovanje eksperimentalnih rezultata je postignuto primenom Langmuir-ove izoterme i kinetičke jednačine pseudo-drugog reda.

Selektivnost ispitanih sorbenata opada u nizu: netretirani biosorbent > Mg^{2+} oblik > K^+ oblik.

U komparativnom radu Huang i saradnici [107] su ispitali strukturne i sorpcione karakteristike različitih vlakana jasike (netretiranih, beljenih i hidrolizovanih na visokoj temperaturi) kao i sintetičkog lignina i celuloze. Efikasnost ispitanih sorbenata opada u nizu: hemijski tretirana, beljena vlakna > netretirana vlakna > celuloza > vlakna hidrolizovana na visokoj temperaturi, dok je sorpcija na ligninu zanemarljiva.

Potencijalna primena piljevine u procesu prečišćavanja voda je data u komparativnom radu u kom je opisano uklanjanje $Cu(II)$, $Cr(III)$, $Ni(II)$ i $Pb(II)$ jona [108]. Afinitet biosorbenta opada u nizu: $Pb(II)$ > $Ni(II)$ > $Cr(III)$ > $Cu(II)$, a na osnovu izračunatih energija sorpcije je zaključeno da je u pitanju fizička sorpcija.

Isprana, osušena i samlevena ječmena slama je ispitana kao sorbent Cu^{2+} i Pb^{2+} jona pri različitim uslovima [109]. Porast jonske jačine rastvora je negativno uticao na sorpcioni kapacitet sorbenta, dok je procenat sorbovane količine metala rastao sa porastom mase sorbenta, koncentracije jona metala i početnom pH vrednošću rastvora. Istaknuto je da je za sorpciju Cu^{2+} jona optimalna inicijalna pH vrednost rastvora 6, odnosno 6,6 za sorpciju Pb^{2+} jona. Desorpcionim eksperimentima je pokazano da su nagrađeni produkti sorbent/metal relativno stabilni, jer je samo 20 % – 25 % sorbovanog metala izluženo u rastvoru hlorovodonične kiseline.

Ispitane su i performanse kolone sa pakovanim slojem u kojoj je kao sorbent za uklanjanje Cu^{2+} jona iz rastvora korišćena morska trava (*Posidonia Oceanica*) [110]. Iako su maksimalni sorpcioni kapaciteti, definisani u šaržnim i dinamičkim uslovima bliski, dobijene izoterme se značajno razlikuju po obliku, što je objašnjeno različitim odnosom čvrsto-tečno, koji je u kontinualnom sistemu, u koloni, značajno veći.

Bakterije su pogodna biomasa za tretiranje voda kontaminiranih teškim metalima. Slobodne i imobilisane *Arthrobacter species* pokazale su dobra sorpciona svojstva prema jonima Cu^{2+} , što je potvrđeno kroz eksperimente kojima je definisana ravnoteža, kao i kinetika ovog procesa [111]. Upotrebnu vrednost ovog biosorbenta podiže i mogućnost regeneracije, jer se posle šest sorpciono/desorpcionih ciklusa može ponovo koristiti.

Treset je široko rasprostranjen tip zemljišta, veoma bogat ligninom i celulozom. To je porozan materijal, specifične površine veće od $200\text{ m}^2/\text{g}$, te samim tim predstavlja potencijalno dobru matricu za uklanjanje jona teških metala, naročito zbog činjenice da je cena komercijalnog treseta oko $0,023\text{ US}\$/\text{kg}$ (oko 1000 puta jeftinije od aktivnog uglja) [79]. Sorpcija jona bakra je ispitana na dve vrste treseta: eutrofnom koji sadrži

manje celuloze, a više huminskih kiselina i oligotropnom koji je bogatiji organskim supstancama [112,113], pri čemu je određeno da je veći sorpcioni kapacitet eutrofnog uzorka [113].

Hitozan je prirodni biopolimer, po strukturi veoma sličan celulozi. S obzirom da se može dobiti iz ribe ili ljuskara predstavlja alternativu sintetičkim jonoizmenjivačkim smolama čija cena raste. Hitozan izolovan iz životinjskih ljuštura dostiže cenu od oko 15,43 US\$/kg. Mogućnost primene ovog materijala za uklanjanje jona Cu^{2+} iz vodenih rastvora je publikovana u okviru nekoliko naučnih radova [114-116]. Na osnovu rezultata instrumentalnih analiza, McKay i saradnici [114] su zaključili da je osnovni mehanizam vezanja jonska izmena Cu^{2+} jona sa H^+ jonima sa površine hitozana. Ngah i Isa [115] su uporedili sorpciona svojstva hitozana sa polimerima koji su u komercijalnoj upotrebi (dowex i zerolit). Utvrđeno je da afinitet hitozana prema Cu^{2+} jonima više od 100 puta, tj. 2000 puta, veći u odnosu na afinitet zerolit-a tj. dowex-a. Hitozan je korišćen kao osnovna sirovina kako bi se napravila smola magnetnih svojstava [117]. Sorpcija ispitanih dvovalentnih jona ovim sorbentom opada u nizu: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Desorpcija je ispitana u rastvorima EDTA različitih koncentracija, na osnovu čega je zaključeno da je ekonomski najisplativije koristiti rastvor EDTA koncentracije 0,01 mol/dm³, jer desorbuje više od 82 % jona metala.

Ljuštura životinja koje sadrže hitin, takođe pokazuju dobra sorpciona svojstva. Tako na primer, isprane i osušene ljuštura ostrige efikasno sorbuju jone Cu^{2+} i Ni^{2+} [118]. Utvrđeno je da je proces uklanjanja jona metala iz rastvora termodinamički moguć, spontan i endoterman, a izračunata energija sorpcije manja od 8 kJ/mol ukazuje na prisustvo fizičke veze između sorbenta i sorbata. Sorpcioni afinitet ljuštura larvi, kao i ekstrahovani hitin i hitozan, ispitan je prema nizu teških metala [119]. Slobodni joni metala su uspešno imobilisani, pri čemu afinitet hitina opada u nizu: $\text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Mn(II)}$, a afinitet hitozana u nizu: $\text{Cu(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Fe(III)}$. Nasuprot tome, sorpcija kompleksnih jedinjenja bakra i nikla bila je najizraženija na biosorbentu sačinjenom od ljuštura.

Količina jona metala (mg/g), sorbovana tretiranom vunom, opada u nizu $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ [120]. Pored opsežne karakterizacije dobijenog materijala, pokazano je i da su dati procesi egzotermni uz uspostavljanje hemijskih veza između sorbata i funkcionalnih grupa na površini sorbenta.

Alginati predstavljaju organske polimere dobijene preradom algi. Gel natrijum alginata je primenjen za uklanjanje Cu^{2+} jona i Zn^{2+} jona iz dvokomponentnih rastvora „in situ“ tehnikom [121]. Sorpcioni procesi nisu uticali na stabilnost gela, čiji je afinitet

prema Cu^{2+} jonima bio 10-17 puta veći nego prema jonima Zn^{2+} , u zavisnosti od eksperimentalnih uslova. Druga grupa autora je ispitivala afinitet alginata, izolovanog iz posebne vrste mrkih algi, prema teškim metalima (Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+}) [122]. Afinitet biosorbenta opada u nizu $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, a ravnotežni podaci se podjednako dobro mogu opisati Langmuir-ovom i Sips-ovom izotermom, što je i očekivano jer je Langmuir-ova izoterma specijalni slučaj Sips-ove. Isti trend afiniteta prema jonima teških metala kao i u prethodno navedenom radu, pokazale su i osušene morske zelene makroalge [123]. Kompozit koji se sastoji od karbonatnih nanotuba i kalcijum alginata se takođe pokazao kao efikasan sorbent Cu(II) - jona [124]. Autori ove studije su istakli da je prednost dobijenog kompozita visok procenat uklanjanja jona metala (70 % - 80%) u opsegu pH vrednosti od 2 do 5.

Sorpcija Cu^{2+} jona plavozelenim algama (*Spirulina platensis*) je ispitana u funkciji vremena uravnotežavanja, pH vrednosti rastvora i koncentracije jona metala [125]. Kinetički rezultati su fitovani jednačinom pseudo-prvog reda, kao i ređe korišćenim modifikovanim Gompertz-ovim i logističkim modelom, gde se poslednji pokazao kao najprikladniji. Istaknuto je da bi primena ispitanog sorbenta bila značajna sa aspekta sorpcione efikasnosti, kao i sa aspekta očuvanja životne sredine.

2.5.4. Prenos mase tokom sorpcije Cu(II) - jona na različitim sorbentima u šaržnim sistemima

Fenomen prenosa mase u sistemima Cu^{2+} /sorbent ispitan je korišćenjem velikog broja materijala, a dati proces je opisan različitim matematičkim modelima. Najopsežnija studija prenosa mase je data u naučnim radovima o sorpciji jona bakra na sorbentu koštanog porekla (*eng. bone char*). Ovaj komercijalno dostupni sorbent se dobija suvom destilacijom životinjskih kostiju, i predstavlja kompozit HAP-a i ugljenika [126]. Kinetika procesa sorpcije jona bakra, kadmijuma i cinka u zavisnosti od koncentracije metala u rastvoru, granulacije i mase sorbenta, obrađena je Cranck-ovim difuzionim modelom koji uzima u obzir postojanje dva otpora prenosu mase - difuziju kroz granični sloj fluida oko čestica i površinsku difuziju [126]. Iz datog modela izračunato je da površinske difuzivnosti jona bakra variraju od $2,11 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$ do $5,40 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$, sa promenom koncentracije rastvora od $2,1 \text{ mmol/dm}^3$ do $5,2 \text{ mmol/dm}^3$.

Ravnotežni eksperimenti u šaržnim uslovima sa jednodimenzionalnim i dvodimenzionalnim rastvorima Cu^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} , kao i dinamički u koloni sa pakovanim slojem, pokazali su da matematički model zasnovan na homogenoj površinskoj difuziji može pouzdano poslužiti za predviđanje probojnih krivih multikomponentnih rastvora na osnovu poznavanja sorpcionih izoterma jednodimenzionalnih rastvora [127]. Kao

najbolji model za određivanje koeficijenata eksternog prenosa mase Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} na koštanom sorbentu, pokazao se Mathews-Weber-ov model, a zatim linearizovani Furusawa-Smith-ov model. Najniži koeficijenti korelacije su dobijeni fitovanjem podataka sa Furusawa-Smith-ovim nelinearnim modelom [128]. Dobijeni koeficijenti prenosa mase su reda veličine 10^{-3} cm/s - 10^{-4} cm/s, u zavisnosti od primenjenog modela, i promenjenih uslova sorpcije (koncentracije jona metala, granulacije i mase sorbenta).

Korišćenjem modela neproreagovalog jezgra, uz pretpostavku da procesom upravljaju dva otpora - difuzija kroz film fluida i difuzija u porama, izveden je kombinovani model pomoću koga su određene efektivna, površinska difuzivnost, difuzivnost kroz film fluida i u porama sorbenta [129]. Dobijene difuzivnosti sva tri jona metala (Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}) su reda veličine 10^{-6} cm²/s - 10^{-7} cm²/s. Isti matematički model je primenjen na sistem jednokomponentni rastvor jona metala Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} - treset [130]. Zaključeno je da se datim modelom, sa visokom pouzdanošću mogu predvideti kinetičke krive u celom koncentracionom opsegu, ukoliko se efektivne difuzivnosti određuju kao koncentraciono zavisne. U slučaju aproksimacije da je efektivna difuzivnost konstantna i nezavisna od koncentracije, primena ovog modela je ograničena na koncentrovanije rastvore jona metala.

Sorpcija jona bakra na aktivnom uglju u šaržnim uslovima se može opisati modelom koji uzima u obzir postojanje otpora u filmu fluida i unutar čestice, pri čemu se ravnoteža opisuje Langmuir-ovom jednačinom [131]. U ovom radu ispitan je uticaj brzine mešanja i veličine čestica sorbenta na brzinu procesa, u cilju određivanja koeficijenta prelaza mase i koeficijenta difuzivnosti unutar čestice. Dobijeni koeficijenti prelaza mase su reda veličine 10^{-4} - 10^{-5} m/s i rastu sa porastom brzine mešanja i smanjenjem veličine čestica, dok su difuzivnosti nezavisne od oba varirajuća parametra i reda su veličine 10^{-10} m²/s - 10^{-11} m²/s.

Homogeni difuzioni model se pokazao kao pogodan za opisivanje procesa uklanjanja Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} iz jednokomponentnih i dvokomponentnih rastvora [97] pomoću biosorbenata na bazi algi (alge, industrijski otpad dobijen preradom ovih algi i kompozit napravljen granulisanjem otpada sa poliakrilonitrilom). Utvrđeno je da su difuzivnosti ispitanih jona metala veće, često i višestruko, ukoliko se sorpcija vrši iz dvokomponentnog rastvora.

Pretpostavka da je sorpcija jona metala (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+}) na tresetu limitirana eksternom difuzijom pokazala se kao tačna, a koeficijenti prelaza mase

izračunati su iz Mathews-Weber-ovog i Furusawa-Smith-ovog modela [132]. U ovoj studiji je pokazano da koeficijenti prelaza mase rastu sa porastom brzine mešanja, smanjenjem veličine čestica i smanjenjem količine sorbenta.

Morske makroalge su korišćene kao sorbent jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} [133], a dobijeni rezultati su fitovani poznatim transportnim jednačinama: Weber-Morris-ovim i Vermeulen-ovim difuzionim modelom i modelom za eksterni prenos mase (dat jednačinom (32)). Dobijene difuzivnosti ispitivanih jona su bile reda veličine $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ i $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Kinetika procesa i fenomeni prenosa mase tokom sorpcije iste grupe teških metala izučavani su i na alginatu izolovanom iz mrkih algi [122]. Uz pretpostavke da je otpor prenosu mase kroz film fluida zanemarljiv, da su čestice sorbenta sferne, a difuzija kroz njih jednodimenziona, predložen je matematički model koji opisuje dati proces. Predloženi model omogućio je izračunavanje koeficijenata difuzivnosti ispitanih jona metala, kao i predviđanje koncentracionog profila unutar čestica sorbenata.

Prenos mase tokom sorpcije Cu^{2+} jona imobilisanom biomasom iz gram-pozitivnih bakterija, u šaržnom sistemu, opisana je modelom neprereagovalog jezgra [111]. Sa promenom koncentracije jona u rastvoru, izračunate difuzivnosti jona rastu i variraju u intervalu od $0,402 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ do $0,435 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Primenom različitih jednostavnih matematičkih modela, izračunati su koeficijenti eksternog prenosa mase, kao i efektivne difuzivnosti Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} jona pri sorpciji zeolitom sintetisanim iz letećeg pepela [134]. Vrednosti efektivnih difuzivnosti izračunatih pomoću Weber-Morris-ovog modela niže su od vrednosti dobijenih pomoću Vermeulen-ovog modela, koji su autori ove studije istakli kao pouzdaniji. Na osnovu prikazanih rezultata, zaključeno je da brzinu sorpcije jona metala sintetičkim zeolitom određuju različiti mehanizmi: otpor difuziji kroz film fluida dominira tokom sorpcije Pb^{2+} jona, otpor difuziji unutar čestica pri sorpciji Cu^{2+} jona, dok kod sorpcije Cd^{2+} jona oba otpora upravljaju procesom.

Hidrotalcit je anjonska glina, koja se generalno koristi za uklanjanje anjona pri prečišćavanju voda. Anirudhan i Suchithra [135] su kalcinirani hidrotalcit tretirali tanihom (HTC - TN), te ispitivali efikasnost dobijenog materijala za uklanjanje jona teških metala (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}). Primenom jednačine koju su predložili Urano i Tachikava, a koja je istog matematičkog oblika kao i Vermeulen-ov model, definisane su vrednosti koeficijenata efektivne difuzivnosti, reda veličine $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Kako je u prethodno objavljenoj studiji [136] navedeno da vrednosti efektivnih difuzivnosti u opsegu $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ - $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, ukazuju da je difuzija u porama sorbenta najsporiji

stupanj, Anirudhan i Suchithra [135] su zaključili da je isti stupanj limitirajući i za slučaj sorpcije sva tri ispitana jona na HTC-TN.

Sorpcione izoterme i kinetika procesa, kako u šaržnom, tako i u protočnom sistemu, izučavani su za slučaj sorpcije jona Cu^{2+} sorbentom dobijenim iz korenja biljaka pomoćnica (*Solanum nigrum* i *Amaranthus spinosus*) [137]. Izračunata vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase ($0,94 \text{ h}^{-1}$) u šaržnom sistemu, a na osnovu pretpostavke da je vrednost Sherwood-ovog broja za difuziju jona kroz nepokretan film fluida približno dva, određen je koeficijent difuzivnosti jona Cu^{2+} od $0,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Djeribi i Hamdaoui [138] su, pored ravnoteže sorpcije Cu^{2+} jona piljevinom kedra i lomljenom ciglom, definisali i kinetiku procesa. Izračunati koeficijenti prenosa mase su redom iznosili $0,034 \text{ cm}/\text{min}$ i $0,132 \text{ cm}/\text{min}$, a utvrđeno je da su oba sorpciona procesa limitirana difuzijom jona u filmu fluida.

Piljevina kaučukovog drveta je tretirana fosfornom kiselinom, te je ispitan afinitet dobijenog materijala prema Cu^{2+} jonima [139]. Zaključeno je da procesom upravlja difuzija u filmu fluida, ukoliko su joni metala prisutni u niskim koncentracijama, dok u slučaju koncentrovanih rastvora, otpor difuziji unutar pora sorbenta je najveći. Definisane su i efektivne difuzivnosti jona tokom procesa u funkciji od početne koncentracije jona metala u rastvoru, ali nije utvrđena njihova međusobna zavisnost.

Kinetika sorpcije Cu^{2+} jona takođe je izučavana na svežem i delimično razgrađenom lišću biljke *Phragmites australis* [140]. Pored fitovanja dobijenih rezultata jednačinama pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, testirana je i primenljivost difuzionog Cranck-ovog i Cranck-Nickolson-ovog modela. Najbolje slaganje je utvrđeno između eksperimentalnih podataka i kinetičkog modela pseudo-drugog reda, a najsporiji stupanj procesa je difuzija jona unutar čestica sorbenata.

Chen i saradnici [105] su, primenom Weber-Morris-ove jednačine, pokazali da je biosorpcija jona Cu^{2+} lišćem kamforovog drveta limitirana difuzijom jona u filmu fluida, kao i unutar čestica sorbenta. Ispitana je i sorpcija boja i Cu^{2+} jona tretiranom slamom [141], a kinetički rezultati su obrađeni jednačinama pseudo-prvog, pseudo-drugog reda, Elovich-evom, kao i Weber-Morris-ovom jednačinom. Zaključeno je da se proces najbolje opisuje jednačinom pseudo-drugog reda, ali da procesom upravlja difuzija jona metala u filmu fluida praćena difuzijom u porama sorbenta. Koeficijent difuzije Cu^{2+} jona, u porama sorbenta, bio je $1,19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Derivati hitozana su testirani kao sorbenti Cu(II) i Cr(VI) jona [142], a kinetički rezultati su fitovani difuziono-reakcionim modelom, predloženim od strane autora.

Model uključuje prenos mase sorbata iz mase fluida do površine sorbenta, difuziju jona kroz čestice polimera i njihovu brzu reakciju sa funkcionalnim grupama na površini sorbenta. Izračunate difuzivnosti jona su u opsegu 40-60% koeficijenata molekulske difuzije datih jona u vodi.

Nov, feromagnetičan materijal, dobijen je presvlačenjem čestica Fe_2O_3 slojem kalcijum-alginata [143], a njegova potencijalna primena kao sorbenta jona Cu^{2+} je ispitana u šaržnim uslovima. Kinetika procesa je opisana modelom difuzije unutar čestica, baziranom na Fick-ovom zakonu. Izračunati koeficijenti difuzije u porama rastu sa porastom jonske jačine rastvora, a značajan uticaj mešanja na brzinu procesa ukazuje na činjenicu da je sorpcija limitirana prenosom mase.

Kinetika procesa sorpcije Cu^{2+} i Ni^{2+} jona komercijalnim montmorilonitom [144] analizirana je jednačinama pseudo-prvog, pseudo-drugog reda, kao i Boyd-ovom i Weber-Morris-ovom jednačinom. Na osnovu analize rezultata je pokazano da je limitirajući stupanj difuzija jona metala unutar čestica sorbenta.

Prethodno je navedeno da većina autora smatra da proces sorpcije može biti limitiran isključivo transportnim fenomenima. Nasuprot tome, Biškup i Subotić [145] su rezultate sorpcije Cd^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+} jona sintetičkim zeolitom testirali modelima koji uzimaju u obzir ili otpor difuziji ili hemijskoj reakciji. Zaključeno je da brzina datog procesa uklanjanja jona metala iz vodenih rastvora zeolitom zavisi od brzine reakcije jonske izmene. Predložen je i model reverzibilne hemijske reakcije drugog reda koji sa visokom tačnošću opisuje eksperimentalno dobijene podatke.

3.EKSPERIMENTALNI DEO

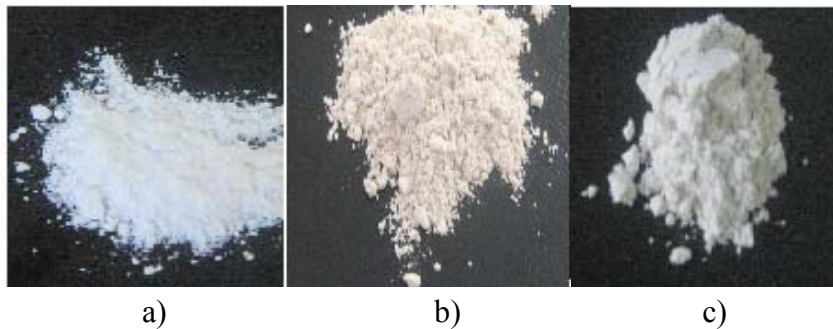
Korišćene hemikalije i reagensi

U toku izrade eksperimentalnog dela ove disertacije, korišćen je veliki broj hemikalija i reagenasa. Kako sorpcija katjona u velikoj meri zavisi od prisustva primesa, korišćene hemikalije su bile p.a. čistoće, a njihov spisak dat je u nastavku:

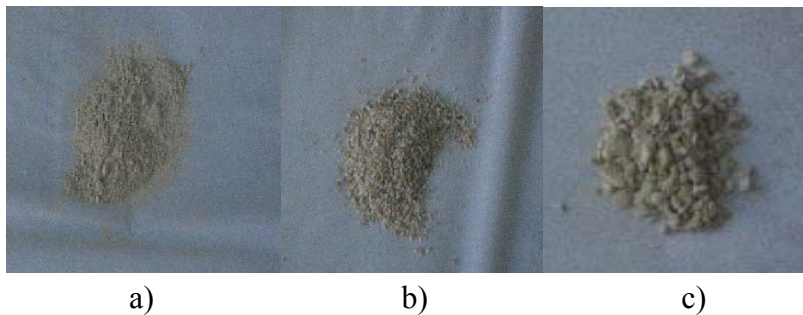
1. H₂O (INN Vinča) – Prilikom pravljenja rastvora jona metala za sorpcione eksperimente, kao i za razblaživanje uzoraka pre određivanja koncentracije jona metala, korišćena je destiliovana voda.
2. Cu(NO₃)₂ · 6 H₂O (Merck, p. a.) - Korišćen je za pravljenje rastvora jona metala
3. HNO₃ (Zorka Pharma, p. a.) - U obliku 0,1 M i 0,01 M rastvara korišćena je za podešavanje pH vrednosti rastvora u sorpcionim eksperimentima, a u obliku 5 % rastvora za pranje staklenog i PVC laboratorijskog posuđa.
4. KOH (Merck, p.a.) - U obliku 0,1 M i 0,01 M rastvara korišćen je za podešavanje pH vrednosti rastvora.
5. KNO₃ (Alkaloid, p. a.) - Rastvori KNO₃ koncentracije 0,001 mol/dm³ – 0,1 mol/dm³ korišćeni se kao elektroliti, prilikom određivanja tačke nultog naelektrisanja sorbenata.
6. Glacijalna CH₃COOH - Upotrebljena je za pripremu TCLP2 rastvora za ispitivanje desorpcije.
7. Prilikom određivanja koncentracije jona metala kao primarni standardi korišćeni su originalni 1000 mg/dm³ Perkin-Elmer standardi za AAS.
8. Originalni WTW puferski rastvori pH 4, 7 i 10, korišćeni su za kalibraciju pH-metra

3.1 KARAKTERIZACIJA SORBENATA

Pre utvrđivanja sorpcionih svojstava, definisane su fizičko-hemijske karakteristike sledećih materijala: sintetičkog HAP-a [45], zeolita (Vranjska banja), kaolinske gline (Koceljeva) i dijatomejske zemlje (Kolubara). Prirodni sorbenti su isprani destilovanom vodom radi uklanjanja površinskih nečistoća, osušeni u sušnici na 105°C do konstantne mase, a zatim prosejani. Kako sintetički HAP, glina i dijatomit predstavljaju praškaste materijale, u eksperimentalnom radu korišćena je samo po jedna frakcija prosečne veličine čestica: <30 μm za HAP, 45-100 μm za glinu i < 20 μm za dijatomit (Slika 8). U slučaju zeolita, razdvojene su tri frakcije: < 0,1mm, (0,361 – 1) mm i (1 – 3) mm (Slika 9).



Slika 8. Korišćeni sorbenti: a) HAP, b) glina i c) dijatomit.



Slika 9. Različite granulacije korišćenog zeolita a) <0,1mm, b) 0,361-1mm i c) 1-3mm.

3.1.1 Određivanje specifične površine i poroznosti materijala

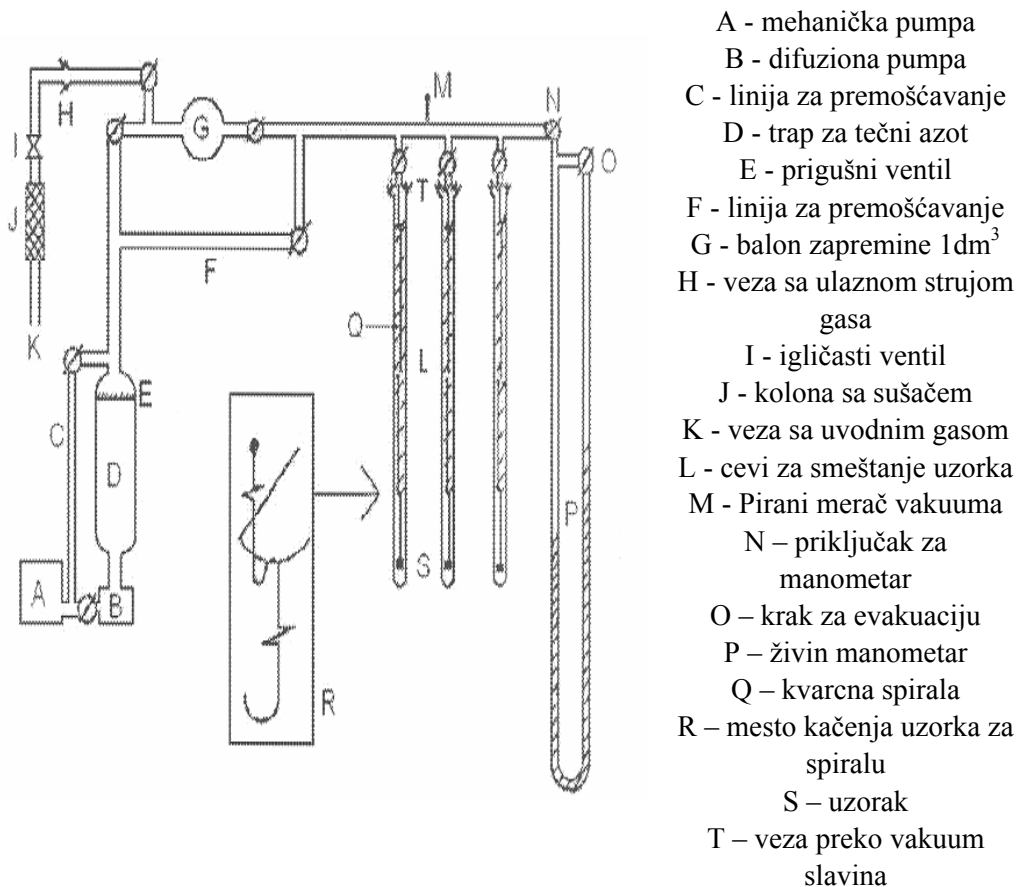
Specifična površina materijala određena je definisanjem adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota, u statičkim uslovima, na temperaturi tečnog azota (-196 °C). Za ova merenja korišćena je McBain-ova vaga čiji je šematski prikaz dat na Slici 10. Promena mase uzorka usled adsorpcije ili desorpcije gasa definisana je iz promene dužine kvarcne spirale na koju je okačen uzorak. Promena dužine spirale očitavana je pomoću katetometra.

Pre početka merenja, uzorak je degaziran na 120°C i vakuumiran tokom 24 h. Postignuti vakuum meren je pomoću Pirani merača (opseg merenja $5,6 \cdot 10^{-3}$ mbar - $1 \cdot 10^3$ mbar, sa greškom merenja 2 % za pritisak $\leq 10^{-2}$ mbar). U opsegu reda veličina mbar, pritisak je meren živinim manometrom.

3.1.2 Tačka nultog naelektrisanja sorbenata

Tačka nultog naelektrisanja sorbenata (pH_{PZC}) je definisana metodom uravnotežavanja posebnih proba [164]. Pripremljeni su rastvori kalijum-nitrata koncentracije 10^{-1} mol/dm³, 10^{-2} mol/dm³ i 10^{-3} mol/dm³. Inicijalne pH vrednosti rastvora su podešene u opsegu 2 - 12. Tokom 24 h rastvori su uravnotežavani sa sorbentom, pri odnosu čvrsto-tečno 1:200, na sobnoj temperaturi, pri brzini mešanja od 120 rpm na horizontalnom šejkeru. Nakon filtracije, izmerene su ravnotežne pH vrednosti filtrata. Tačke nultog naelektrisanja određene su crtanjem grafika zavisnosti

finalnih od inicijalnih pH vrednosti, kao presek eksperimentalnih krivih sa pravom nagiba 1. U slučaju zeolita, isti eksperiment je ponovljen i u destilovanoj vodi.



Slika 10. Šematski prikaz Mc Bain-ove vage.

3.1.3 Rendgenska difrakciona analiza (XRD) uzoraka

XRD analiza svih uzoraka je urađena korišćenjem difraktometra A Philips PW 1050 sa $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ Ni-filtriranim X-zracima i korakom skeniranja $2\theta = 0,05^\circ$.

3.2. ISPITIVANJE UTICAJA USLOVA PROCESA NA RAVNOTEŽU SORPCIJE I DESORPCIJE

Sorpcioni eksperimenti kojima je ispitan uticaj uslova procesa na uspostavljanje ravnoteže između tečne i čvrste faze, izvedeni su u pojedinačnim šaržama, na horizontalnom šejkeru. Odnos mase sorbenta i zapremine rastvora (1:200), sobna temperatura ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) i brzina mešanja od 120 rpm, održavani su konstantnim tokom svih eksperimenata. Ispitan je uticaj dva procesna parametra: polazne pH vrednosti rastvora i polazne koncentracije jona metala u rastvoru. U ovim eksperimentima, korišćen je zeolit granulacije $< 100 \mu\text{m}$. Preliminarnim ispitivanjima je pokazano da je 24 h uravnotežavanja dovoljno za uspostavljanje ravnoteže, nezavisno od uslova sorpcije, te je ovo vreme odabrano kao vreme kontakta u svim ravnotežnim sorpcionim i

desorpcionim eksperimentima. pH vrednosti rastvora podešavane su dodatkom malih zapremina HNO₃ i KOH, različitih koncentracija.

Nakon uspostavljanja ravnoteže, suspenzije su procedene kroz filter papir "plava traka". Izmerene su pH vrednosti filtrata (u daljem tekstu pH_{finalno}). Precizne polazne i finalne koncentracije jona Cu(II) u rastvoru, određene su metodom atomske absorpcione spektrometrije (AAS), na uređaju tipa Perkin-Elmer Analyst 200. Korišćen je plamen vazduh/acetilen i talasna dužina $\lambda = 327,4$ nm.

3.2.1 Efekat polazne pH vrednosti na sorpciju

Rastvori Cu(II)- jona, koncentracije $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, 10^{-3} mol/dm³ i $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ uravnotežavani su sa ispitivanim sorbentima, pri polaznim pH vrednostima rastvora u opsegu 2 - 10.

3.2.2. Efekat polazne koncentracije rastvora na sorpciju

Polazna koncentracija rastvora Cu(II)- jona varirana je u opsegu 10^{-4} mol/dm³- $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ u eksperimentima sa prirodnim, mineralnim sorbentima. Zbog većeg sorpcionog kapaciteta i opseg koncentracija pri upotrebi HAP-a bio je veći (10^{-4} mol/dm³- 10^{-2} mol/dm³). Polazna pH vrednost svih rastvora podešena je na 5.

3.2.3. Desorpcioni eksperimenti

Čvrste faze dobijene u sorpcionim eksperimentima u kojima je ispitivan uticaj polazne koncentracije jona metala, uravnotežavane su sa rastvorom za ispitivanje desorpcije polazne pH vrednosti $2,93 \pm 0,05$, koji je pripremljen prema standardnoj proceduri predloženoj od strane Američke agencije za zaštitu šivotne sredine US EPA [147]. Svrha ove analitičke metode je da simulira uslove koji vladaju na komunalnim deponijama. Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da li je dati otpad opasan i da li se, kao takav, može odložiti na komunalnu deponiju. Metoda TCLP predviđa upotrebu ličing rastvora različitih pH, u zavisnosti od puferskog kapaciteta ispitivanog materijala. U ovom radu nije primenjena celokupna metodologija, već je samo korišćen agresivniji rastvor, niže pH vrednosti, označen kao TCLP2. Maseni odnos čvrsto-tečno, temperatura, brzina šejkera, kao i vreme kontakta su bili isti kao i u prethodno opisanim sorpcionim eksperimentima.

3.3 ISPITIVANJE UTICAJA USLOVA SORPCIJE NA DINAMIKU PROCESA

3.3.1 Ispitivanje uticaja polazne koncentracije jona metala na dinamiku procesa na horizontalnom šejkeru.

Kinetika procesa je ispitana na horizontalnom šejkeru. Rastvori Cu(II)- jona koncentracije $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, 10^{-3} mol/dm³, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ korišćeni

su u eksperimentima sa HAP-om, dok su koncentracije od $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ upotrebljene u eksperimentima sa ostalim sorbentima. Polazne pH vrednosti svih rastvora bile su podešene na 5, a vreme kontakta je varirano od 15 min do 48 h. U određenim vremenskim intervalima, suspenzije su procedene kroz filter papir "plava traka". Koncentracije Cu(II)- jona na početku i kraju procesa, određene su metodom AAS.

3.3.2. Ispitivanje dinamike procesa u sistemu sa mehaničkim mešanjem

Ovaj set eksperimenata urađen je u koničnom sudu zapremine 1L. Kontinualno mešanje suspenzija obezbeđeno je upotrebom magnetne mešalice Heidolph MR 3001, sa kontrolisanim brojem obrtaja. U eksperimentima je korišćen magnetni mešać dužine 5,5 cm. Polazna zapremina rastvora u reakcionom sudu iznosila je 400 mL. Ispitan je efekat koncentracije sorbenta i sorbata, i brzine mešanja na kinetiku sorpcije HAP-om i zeoltom. Pored ovih parametara, uticaj granulacije sorbenta na dinamiku procesa ispitan je u prisustvu zeolita.

Eksperimentalni uslovi pri kojima je ispitan efekat posmatranih procesnih varijabla na sorpciju jona Cu(II) dati su u Tabeli 3.

Iz reakcionog suda, u zadatim vremenskim intervalima, alikvoti zapremine 4 mL izvlačeni su špricom, i filtrirani kroz 0,45 μm polikarbonatni filter. Broj eksperimentalnih tačaka podešen je tako da ukupna promena zapremina rastvora ne bude veća od 10 %. Određene su koncentracije Cu(II)-jona pre i nakon sorpcije metodom AAS.

Tabela 3. Eksperimentalni uslovi pri kojima je ispitana kinetika procesa u sistemu sa mešalicom

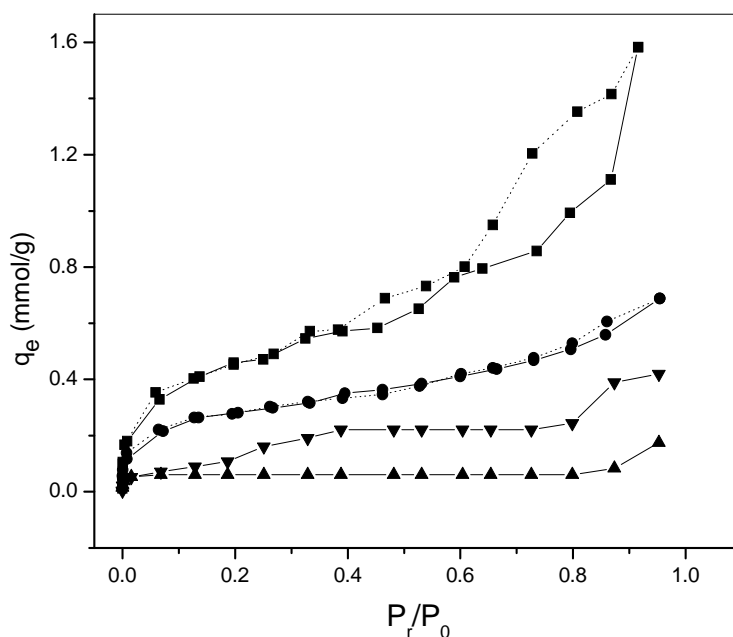
Varijabilna		c_0 (mol/dm ³)	m_s (g)	N (rpm)	d_p (mm)
Efekat					
HAP	c_0	$5 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-3}$	2	250	-
	m_s	$5 \cdot 10^{-3}$	1, 2, 4		
	N		250, 300, 400		
Zeolit	c_0	$2 \cdot 10^{-4}, 5 \cdot 10^{-4}, 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}$	2	250	<0,1
	m_s	$5 \cdot 10^{-4}$	1, 2, 4		
	N		250, 300, 400		
	d_p		2	250	<0,1, 0,36-1, 1-3

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 KARAKTERIZACIJA SORBENATA

4.1.1 Specifična površina

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota na uzorcima, date kao udeo adsorbovanog azota u funkciji od relativnog pritiska, na temperaturi od $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, prikazane su na Slici 11. Specifične površine uzoraka određene su korišćenjem BET jednačine [148].



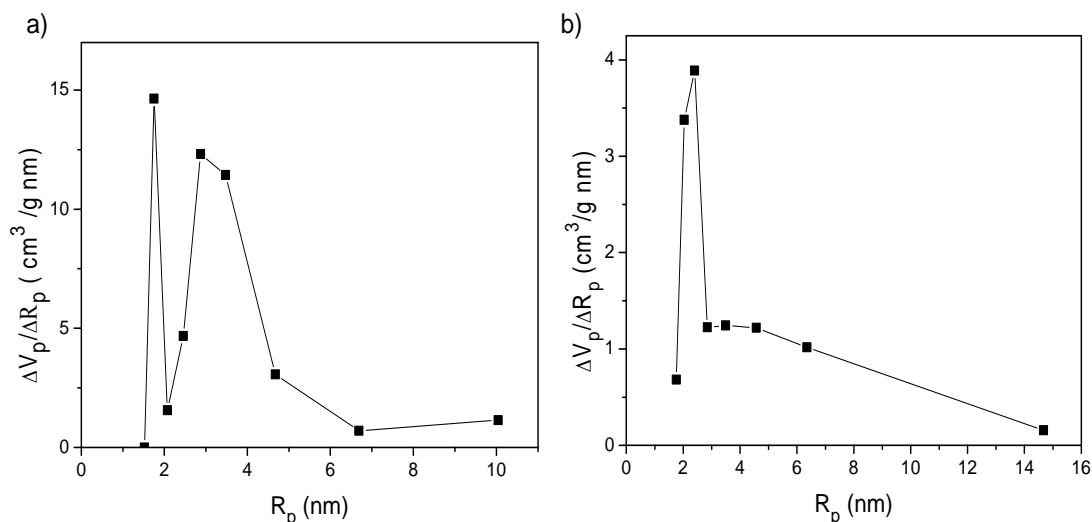
Slika 11. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota na uzorcima (■) HAP-a, (●) zeolita, (▼) gline i (▲) dijatomita (adsorpcija-puna linija, desorpcija-isprekidana linija).

Uočljivo je da izoterme adsorpcije azota na zeolitu i HAP-u imaju oblik koji, po IUPAC klasifikaciji [149], pripada tipu IV. Na izotermama su uočljive blage histerezisne petlje koje pokazuju da se procesi adsorpcije i desorpcije ne odvijaju na isti način. Ovakav izgled izoterma vezuje se za prisustvo mezopora u uzorcima.

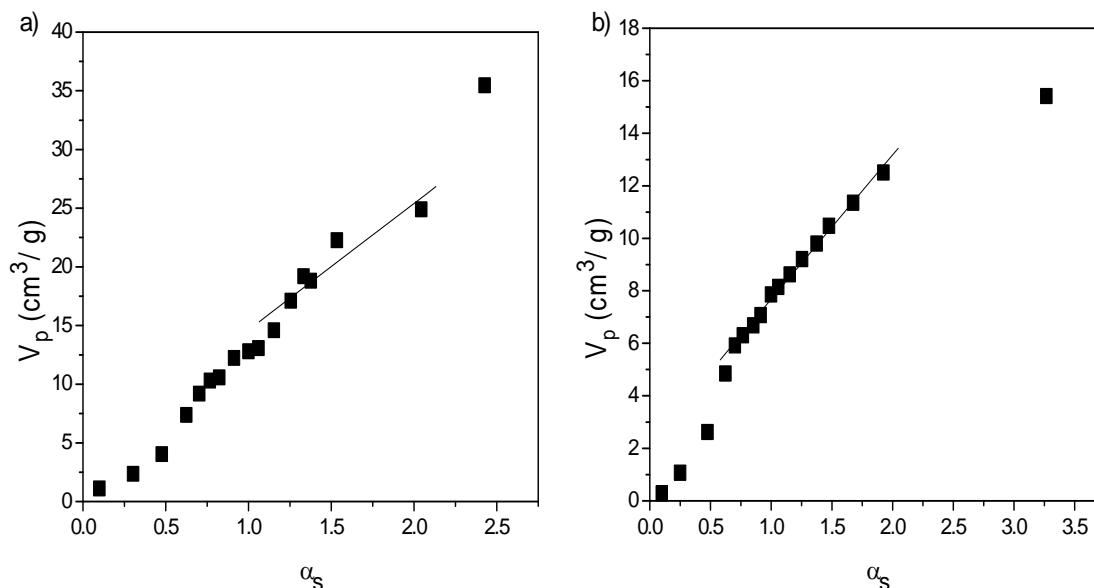
Na osnovu prikazanih adsorpcionih izoterma izračunate su specifične površine uzoraka od $58\text{ m}^2/\text{g}$ za HAP i $23\text{ m}^2/\text{g}$ za zeolit.

S druge strane, adsorpciono-desorpcione izoterme azota na dijatomitu i glini imaju drugačiji oblik u odnosu na prethodno opisane izoterme na HAP-u i zeolitu. Po IUPAC klasifikaciji, izoterme ovog oblika pripadaju tipu II koji je karakterističan za adsorpciju azota na neporoznim adsorbentima. Na izotermi je uočljiv plato koji odgovara adsorpciji u monosloju, a histerezis ne postoji, tj. adsorpcija i desorpcija se odvijaju na isti način. Određeno je da površine gline i dijatomita iznose $8\text{ m}^2/\text{g}$ i $5\text{ m}^2/\text{g}$, redom.

Raspodela veličine pora HAP-a i zeolita određena je iz desorpcionih grana izotermi, korišćenjem BJH (Barrett Joyner–Halenda) metode, za porozne uzorke [150]. Uočljivo je da su u uzorku HAP-a najzastupljenije pore veličine 1,5 nm - 10 nm, pri čemu raspodela ima dva maksimuma na $r_p = 1,7$ nm i $r_p = 2,9$ nm (Slika 12, a). U uzorku zeolita najzastupljenije su pore veličine od 1,5 nm do 14,7 nm, a raspodela ima jedan pik i vrednost maksimuma na $r_p = 2,4$ nm (Slika 12, b). Na osnovu veličine pora, takođe se može zaključiti da je reč o mezoporama [1].



Slika 12. Raspodela pora u uzorku a) HAP-a i b) zeolita.



Slika 13. α_s – kriva za a) HAP i b) zeolit.

Površina mezopora i zapremina mikropora prisutnih u uzorcima HAP-a i zeolita određene su primenom α_s metode [151-153]. α_s krive, dobijene na osnovu adsorpcione

izoterme azota, prikazane su na Slici 13. Iz nagiba prave, koja prolazi kroz tačke u srednjoj oblasti α_s krive, određene su vrednosti površine mezopora (uključujući i spoljašnju površinu), S_{mezo} , a na osnovu odsečka iste prave određene su vrednosti zapremine mikropora, V_{mikro} . Mikroporozna površina dobijena je oduzimanjem mezoporozne površine od ukupne specifične površine uzoraka, izračunate preko BET jednačine. Izračunate vrednosti ovih parametara prikazane su u Tabeli 4.

Tabela 4. Površinske karakteristike HAP-a i zeolita

Uzorak	S_{BET} (m ² /g)	S_{mezo} (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)
HAP	58	48,33	9,67	0,006
Zeolit	23	15	8	0,0034

4.1.2 Tačka nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) je ona pH vrednost rastvora pri kojoj je ukupno naelektrisanje površine sorbenta jednako nuli. Uvođenjem sorbenta u rastvor definisane pH vrednosti, dolazi do promene pH izazvane reakcijom površinskih aktivnih centara sorbenta sa pojedinim komponentama rastvora. Ukoliko se sorbent uravnotežava sa rastvorom inertnog elektrolita, nakon uspostavljanja ravnoteže, pH vrednosti teže vrednosti tačke nultog naelektrisanja. Pri pH vrednostima rastvora nižim od pH_{PZC} , sorbent je pozitivno naelektrisan, dok je na višim pH negativno naelektrisan, usled preferentne sorpcije H^+ odnosno OH^- jona.

Jedna od metoda određivanja pH_{PZC} je metoda uravnotežavanja sorbenta sa rastvorom inertnog elektrolita [146]. Finalne pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja sa inertnim elektrolitom ne zavise od koncentracije rastvora elektrolita. Nasuprot tome, ukoliko su finalne pH vrednosti rastvora zavisne od koncentracije elektrolita, pri čemu dolazi do pomeranja tačke nultog naelektrisanja, ispitani rastvor elektrolita nije inertan u odnosu na prisutni sorbent. U drugom slučaju dolazi do fenomena specifične sorpcije. Generalno gledano, specifična sorpcija obuhvata uspostavljanje različitih vrsta interakcija između površine sorbenta i jonskih vrsta prisutnih u rastvoru, kao što je stvaranje jonskih parova, uspostavljanje vodoničnih veza, indukovana polarizacija nepolarnih molekula, itd., što utiče na naelektrisanje površine sorbenta i pomeranje pH_{PZC} [45]. Specifična sorpcija katjona obuhvata vezivanje pozitivno naelektrisanog jona za površinu sorbenta istiskivanjem H^+ jona u rastvor. U isto vreme, višak pozitivnog naelektrisanja na površini sorbenta privlači OH^- jone iz rastvora, pa se njihova koncentracija u zapremini rastvora smanjuje. Oba ova

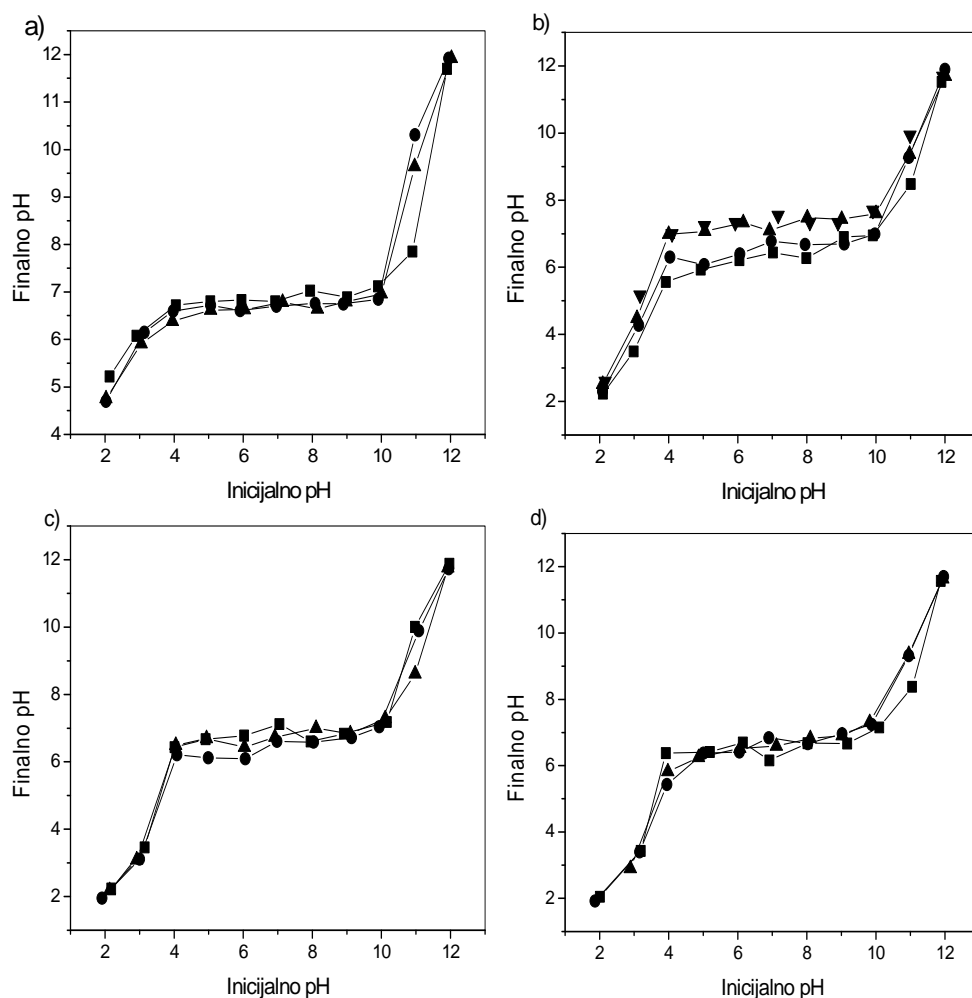
efekta dovode do opadanja pH vrednosti rastvora, pa je pH_{PZC} sorbenta u tom slučaju niža u odnosu na vrednost određenu u rastvoru inertnog elektrolita. Nasuprot specifičnoj sorpciji katjona, specifična sorpcija anjona dovodi do porasta pH_{PZC} .

Publikovane vrednosti pH_{PZC} kako prirodnih, tako i sintetičkih materijala, mogu se razlikovati u velikoj meri zbog razlika u hemijskom sastavu materijala, naročito u slučaju prirodnih sorbenata, kao i zbog razlika u fizičkim svojstvima (kristaličnost, specifična površina, ...). Pokazano je i da pH_{PZC} zavisi od izabranog elektrolita kao i od metode njenog određivanja. Pregled objavljene literature o pH_{PZC} vrednostima različitih materijala, kao i zavisnost od primenjene metode određivanja, sumiran je u radovima dr Mareka Kosmusk-og [154-157].

Prema podacima iz literature [45, 158], K^+ i NO_3^- joni su indiferentni prema površini HAP-a i deluju samo kao kontra joni bilo kom površinskom naelektrisanju.

Generalno, pH_{PZC} materijala je određena u rastvorima hlorida i nitrata alkalnih metala (soli tipa 1:1), te je za definisanje pH_{PZC} zeolita korišćen rastvor $NaNO_3$, bentonita $NaCl$ i KNO_3 [157], itd. U ovom radu KNO_3 je odabran za definisanje pH_{PZC} sorbenata.

Na Slici 14 prikazane su zavisnosti finalnih od inicijalnih pH vrednosti, za ispitivane sorbente. Uočljivo je da su krive istog oblika, nezavisno od vrste sorbenta i od koncentracije KNO_3 . Porast inicijalnih pH vrednosti u opsegu 2 - 4, prouzrokuje porast finalnih pH, što je slučaj i za opseg inicijalnih pH vrednosti > 10 . Za inicijalne pH u opsegu 4 - 10, finalne pH vrednosti rastvora su konstantne, tj. uočava se plato na krivama zavisnosti $pH_{inicijalno}$ vs. $pH_{finalno}$. Ova pojava ukazuje na dobra puferska svojstva ispitanih sorbenata, odnosno njihovo zajedničko svojstvo da povećavaju pH vrednost kiselih, a snižavaju pH vrednost baznih rastvora.



Slika 14. Zavisnost finalne od inicijalne pH u sistemima KNO_3 koncentracije, 10^{-1} mol/dm^3 (■), 10^{-2} mol/dm^3 (●), 10^{-3} mol/dm^3 (▲) i u destilovanoj vodi (▼) a) HAP, b) zeolita, c) gline i d) dijamomita.

Promena koncentracija rastvora KNO_3 u ispitivanom opsegu veoma malo utiče (u granicama eksperimentalne greške) na finalne pH vrednosti u sistemima koji sadrže HAP, glinu i dijamomit, a time i na položaj pH_{PZC} . Za ove sorbente KNO_3 predstavlja inertan elektrolit. Tačka nultog naelektrisanja je određena sa dijagrama kao presek eksperimentalnih krivih (zavisnost $\text{pH}_{\text{finalno}}$ od $\text{pH}_{\text{inicijalno}}$) i prave nagiba 1. Dobijene vrednosti pH_{PZC} za HAP, glinu i dijamomit iznose 6,6. Nasuprot tome, u sistemima koji sadrže zeolit primećeno je (Slika 14, b), nešto veće odstupanje položaja platoa finalnih pH vrednosti, sa promenom koncentracije elektrolita. U rastvorima KNO_3 koncentracija $0,01 \text{ mol/dm}^3$ i $0,1 \text{ mol/dm}^3$ pH vrednosti zeolita na platoima krivih iznose približno 6,4, dok je nakon uravnotežavanja zeolita sa najrazblaženijim rastvorom KNO_3 ($0,001 \text{ mol/dm}^3$) dobijena vrednost od 7,2. Naknadno je ista eksperimentalna procedura

primenjena na sistem zeolit/destilovana voda, a dobijena vrednost od 7,5 je u daljem radu uzeta kao pH_{PZC} zeolita.

Niže vrednosti pH_{PZC} određene korišćenjem koncentrovanijih rastvora elektrolita u odnosu na vrednost definisanu u destilovanoj vodi, ukazuju na moguću specifične sorpcije K^+ jona iz rastvora. Ispitivanje tačke nultog naelektrisanja zeolita iz istog nalazišta (Vranjska Banja) u literaturi [159], pokazalo je da je KNO_3 inertan elektrolit, a dobijena pH_{PZC} vrednost iznosila 6,8. Ova pojava objašnjena je činjenicom da karakteristike prirodnih sorbenata mogu veoma da variraju i u okviru istog nalazišta.

U literaturi publikovane su vrednosti pH_{PZC} sintetičkog HAP-a od 6,85 u rastvoru KNO_3 [160], 6,60 u rastvoru $NaCl$ [161] i 6,8 u rastvoru KCl [162]. Objavljen je podatak za pH_{PZC} diatomita od 6,2 [163]. Sa druge strane, za glinu i zeolit ove vrednosti veoma variraju u zavisnosti od njihovog sastava [85, 164], što veoma otežava poređenje dobijenih rezultata. Tako, npr. definisana je pH_{PZC} dve vrste sintetičkog zeolita u $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvoru $NaNO_3$ i iznosile su 3,6 i 6,8 [165].

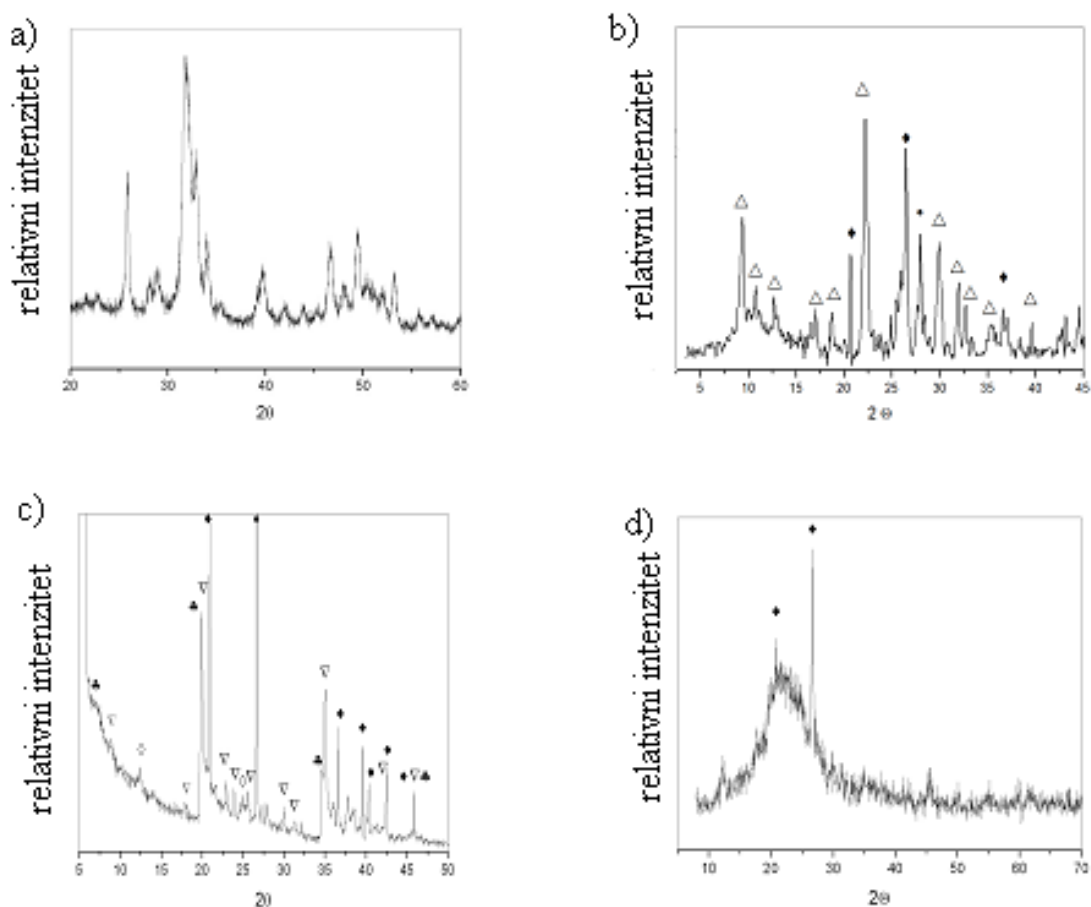
4.1.3 Minerološki i hemijski sastav sorbenata

XR-difraktogrami (XRD) sorbenata prikazani su na Slici 15. Na osnovu dobijenih rezultata može se odrediti kvalitativni sastav ispitanih uzoraka, dok se kvantitet prisutnih faza može utvrditi samo aproksimativno. Generalno, za materijale kristalne strukture karakteristični su oštri pikovi velikog intenziteta, dok amorfne faze utiču na rasipanje X-zraka, te se dobijaju širi pikovi nižeg intenziteta.

U XR-difraktogramu HAP-a, identifikovani su samo pikovi karakteristični za kalcijum-hidroksiapatit (Slika 15, a). Iako je ovaj uzorak sintetisan postupkom neutralizacije [45], u spektru nisu identifikovani pikovi koji potiču od drugih kalcijum-fosfatnih faza ili neizreagovanog CaO .

U uzorku zeolita (Slika 15, b) glavnu kristalnu komponentu (oko 90 % uzorka) čini klinoptilolit, dok su kao primese identifikovani pikovi feldspara i albita.

Analiza gline (Slika 15, c) pokazala je da se sastoji od kvarca ($2\theta = 20^\circ$ i $26,6^\circ$), montmorilonita ($2\theta = 19,98^\circ$), ilita ($2\theta = 8,9^\circ$ i $17,7^\circ$) i kaolinita ($2\theta = 12,35^\circ$). Gline ovakvog sastava su relativno retke u prirodi. Na osnovu rezultata XRD analize, može se aproksimativno odrediti kvantitativni sastav gline: Ilit i kvarc su sadržani u približno istoj količini (oko 30 %), sadržaj kaolinita je nešto manji i iznosi 25 %, dok najmanje ima montmorilonita i feldspara (5 % i 7 %).



Slika 15. XR-difraktogrami netretiranih uzoraka a) HAP, b) zeolit, c) glina i d) diatomit. klinoptilolit (Δ), kvarc (\blacklozenge), kaolinit (\diamond), albit (\bullet), montmorilonit (\clubsuit), ilit (∇)

XR-difraktogram diatomita (Slika 15, d) pokazuje refleksije karakteristične za amorfni silikat ($2\theta = 20^\circ$) sa veoma malom količinom dobro iskristalisanog kvarca ($2\theta = 26,6^\circ$). Na osnovu intenzivnog šuma kod uzorka diatomita, može se zaključiti da se uglavnom sastoji iz amornih faza, te je među ispitanim uzorcima najlošije iskristalisan.

Hemijski sastav prirodnih sorbenata, dat specifikacijom dobavljača, prikazan je u Tabeli 5. Na osnovu Tabele 5 mogu se izračunati molski odnosi zastupljenih elemenata, koji karakterišu pojedine tipove minerala. U Tabeli 6 su pokazani neki od ovih odnosa.

U literaturi je navedeno da je za prirodni klinoptilolit odnos $\text{Si/Al} > 4$ [166]. Erdem i saradnici [167] su odredili da je ovaj odnos 4,66 u uzorku zeolita čija su sorpciona svojstva ispitivali, ističući da je $4 < \text{Si/Al} < 5,5$ karakterističan za klinoptilolit, te je izračunata vrednost za zeolit korišćen u ovom radu u skladu sa literaturnim podacima. Kako se diatomit sastoji uglavnom od amornog i kristalnog SiO_2 , Si/Al odnos je najveći kod ovog minerala. S druge strane, Si/Al odnos kod glina je

znatno niži, i kreće se od 1 za kaolinite, do 2 za ilitnu grupu [168]. Prethodno navedene vrednosti odnosa silicijuma i aluminijuma ne važe za sintetisane uzorke, jer se u zavisnosti uslova i vrste sinteze, ovaj odnos značajno može menjati.

Tabela 5. Hemijski sastav korišćenih mineralnih sorbenata.

Mas %	Zeolit	Glina	Dijatomit
SiO ₂	64,88	61,20	73,68
Al ₂ O ₃	12,99	25,92	12,28
Fe ₂ O ₃	2,00	0,92	3,29
CaO	3,26	1,12	0,72
MgO	1,07	0,60	0,44
K ₂ O	0,89	2,25	1,01
Na ₂ O	0,95	0,07	0,12
TiO ₂	0,37	1,66	-
Gubitak žarenjem. (1000°C)	13,59	6,26	8,46

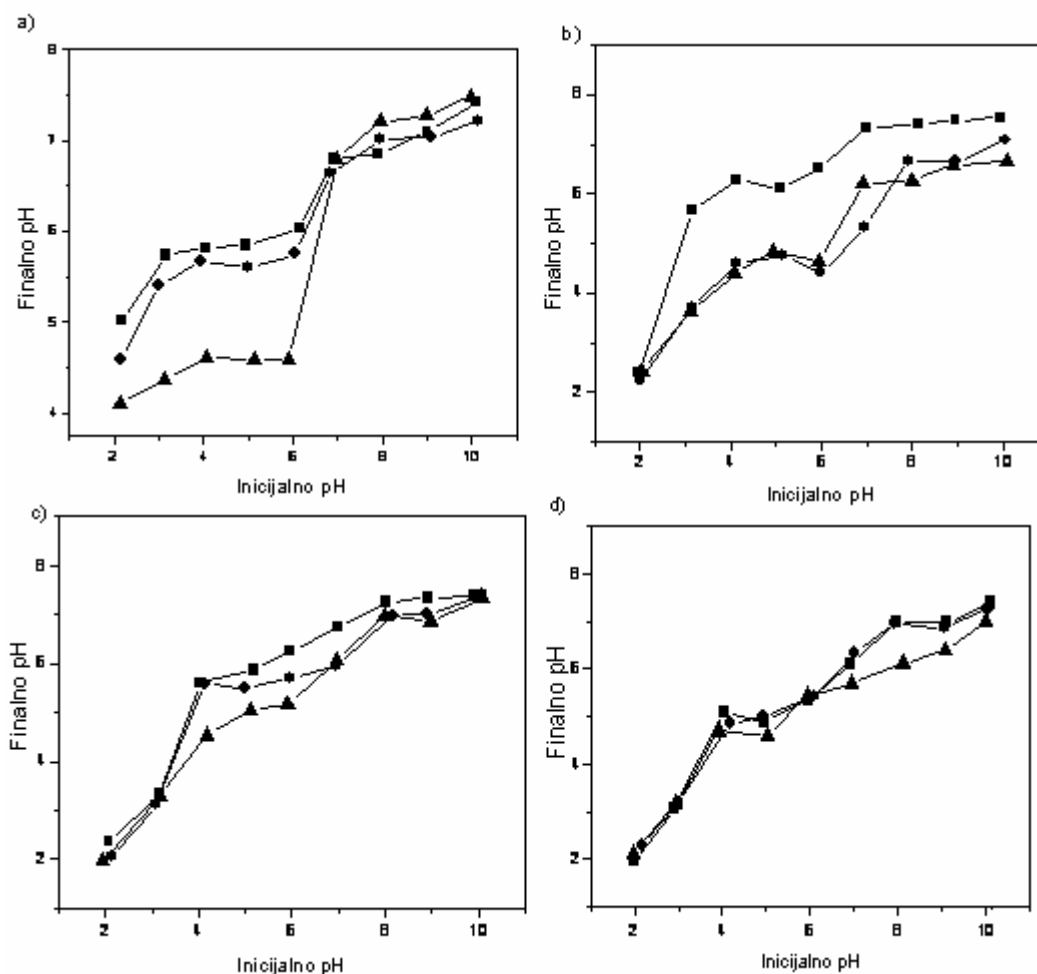
Tabela 6. Sadržaj pojedinih hemijskih elemenata u uzorcima mineralnih sorbenata

Mas %	Zeolit	Glina	Dijatomit
Si	30,27	28,50	34,41
Al	6,88	13,72	6,52
Na	0,70	0,05	0,09
K	0,74	1,87	0,84
Ca	2,31	0,81	2,40
Si/Al	4,40	2,03	5,34
(Na+K)/Ca	0,60	2,41	0,59

4.2. UTICAJ PARAMETARA NA RAVNOTEŽU PROCESA

4.2.1 Efekat polazne pH rastvora na ravnotežu procesa sorpcije

Veliki uticaj polazne pH vrednost rastvora na proces sorpcije katjona metala dobro je dokumentovan u literaturi [45, 70, 72, 169]. U ovom radu efekat pH izučavan je podešavanjem inicijalnih pH vrednosti rastvora različitih koncentracija sorbata, u osegu 2 – 10, i merenjem koncentracija zaostalog Cu(II)- jona u rastvoru kao i finalnih pH vrednosti. Zavisnosti finalnih od inicijalnih pH vrednosti rastvora (Slika 16) sličnog su oblika, nezavisno od korišćenog sorbenta.



Slika 16. Zavisnosti finalne od inicijalne pH vrednosti rastvora Cu(II)- jona koncentracije (mol/dm^3): (■) $5 \cdot 10^{-4}$, (●) 10^{-3} i (▲) $5 \cdot 10^{-3}$ u prisustvu a) HAP-a, b) zeolita, c) gline i d) diatomita.

Finalne pH vrednosti filtrata, osim toga što zavise od vrste sorbenta koji je uravnotežen sa rastvorom, zavise i od inicijalne koncentracije elektrolita. Sa porastom koncentracije Cu(II)- jona, ravnotežne (finalne) pH vrednosti rastvora opadaju i niže su u odnosu na finalne pH dobijene u rastvoru inertnog elektrolita, odnosno destilovane vode, posmatrano za iste inicijane pH vrednosti. Opadanje pH vrednosti rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nakon uravnotežavanja sa sorbentima, može se objasniti fenomenom specifične sorpcije katjona, ili površinskog kompleksiranja, koji predstavlja supstituciju Cu^{2+} jona iz rastvora sa H^+ jonom protonovanih grupa na površini sorbenta, pri čemu H^+ joni odlaze u rastvor [170]. Ovaj proces se može opisati jednačinama:



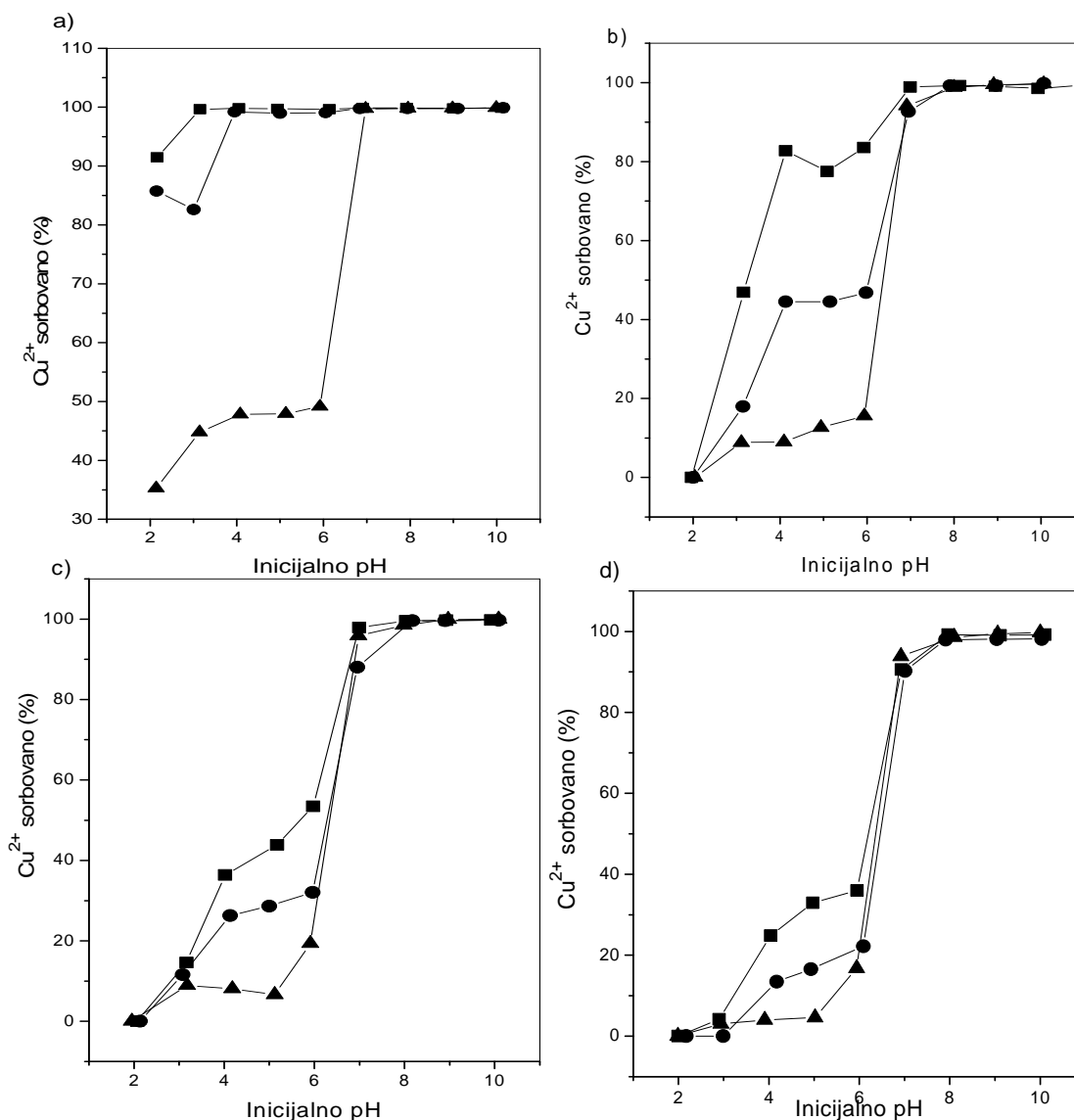
pri čemu su sa $S-OH_2^+$ označena protonovana aktivna mesta na površini sorbenta. Iz prethodnog se zaključuje da rastvor $Cu(NO_3)_2$ nije inertan elektrolit u odnosu površinu ispitanih sorbenata.

Generalno, ravnotežne pH vrednosti najviše rastu sa porastom inicijalnih pH rastvora u oblasti 2-4. Oblast platoa u kome su finalne pH vrednosti nezavisne od inicijalnih i koja ukazuje na puferska svojstva sorbenata (Slika 16), kraća je u odnosu na oblast dobijenu u rastvorima inertnog elektrolita, odnosno destilovane vode (Slika 14). Razlog tome su hidrolitičke reakcije $Cu(II)$ jona, pri $pH > 6$, koje dovode do smanjenja koncentracije OH^- jona u rastvoru. Naime, katjoni teških metala su u vodenim rastvorima prisutni u obliku više hidrolitičkih produkata, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

U slučaju $Cu(II)$ - jona, najveća poteškoća u definisanju hemijskog ponašanja u vezi sa procesima kompleksiranja, sorpcije i precipitacije je nedostatak pouzdanih podataka za drugu konstantu hidrolize. Vuceta i Morgan [171] su pokazali da je konstanta hidrolize $\log \beta = -13,7$ bakar-hidroksida bliža vrednosti koju su odredili Spivakovski and Makovskaya [172], nego vrednosti $\log \beta = -17,3$, iz daleko citiranijeg rada Mesmer-a i Baes-a [173]. Koristeći vrednost $\log \beta = -13,7$, dominantne vrste u opsegu pH vrednosti 2 - 5 su Cu^{2+} joni. Pri $pH = 6$ tri različite jonske vrste su u ravnoteži: Cu^{2+} (u velikoj količini) i $CuOH^+ = Cu(OH)_2$ (u malim količinama), dok je pri $pH > 6$ u rastvoru dominantan nerastvorani hidroksid - $Cu(OH)_2$.

Zavisnosti sorbovane količine metala od inicijalnih pH vrednosti rastvora prikazane su na Slici 17. Uopšteno, sa porastom inicijalnih pH, sorbovana količina jona $Cu(II)$ raste, osim u puferskoim pH oblastima, gde je sorpcija nezavisna od inicijalnih pH. U oblasti inicijalnih $pH < 4$, količina jona metala uklonjenih iz rastvora je niža u odnosu na količinu uklonjenu u puferskoj oblasti, što se objašnjava povećanom rastvorljivošću sorbenata ili njihovih komponenti i kompeticijom Cu^{2+} i H^+ jona u jako kiselim rastvorima.

Nagli skok sorbovane količine na 100 %, korišćenjem svih sorbenata, pri $pH > 6$, prouzrokovan je taloženjem bakar-hidroksida. Ovo stoprocentno uklanjanje jona metala iz rastvora je u vezi sa finalnim pH vrednostima u rastvoru koje zavise kako od inicijalnih pH, tako i od koncentracije rastvora. Tako se u sistemu koji sadrži HAP kao sorbent, taloženje $Cu(OH)_2$, tj. dostizanje finalne $pH > 6$, ostvaruje već pri inicijalnim pH od 3, 4 i 7 za $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} i $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ rastvor $Cu(NO_3)_2$, redom. Prisustvo bilo kog od preostala tri sorbenta, dovodi do taloženja hidroksida, samo ukoliko je inicijalna pH rastvora veća od 6, nezavisno od koncentracije jona metala.



Slika 17. Procenti sorbovanih Cu(II)-jona u zavisnosti od inicijalne pH vrednosti rastvora koncentracije (mol/dm³): (■) 5·10⁻⁴, (●) 10⁻³ i (▲) 5·10⁻³ u prisustvu: (a) HAP-a, (b) zeolita, (c) gline i (d) dijatomita.

Promene finalnih pH vrednosti sa porastom inicijalnih u opsegu 3 - 12, praćene su pri ispitivanju sorpcije Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ i Sr²⁺ HAP-om [174], Sr²⁺ koštanim sorbentom [170], kao i Cs⁺, Sr²⁺ i Co²⁺ zeolitom [175]. U navedenim studijama je utvrđen i porast sorbovane količine metala, koja dostiže do 100 % na višim pH za metale koji hidrolizuju, kao što su Co²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ i Zn²⁺.

Na osnovu prethodnog možemo zaključiti da dodatkom ispitanih sorbenata u rastvor jona Cu(II), pored procesa sorpcije, dolazi i do značajnih promena pH vrednosti rastvora kao posledica kombinacije puferskih svojstava sorbenata i specifične sorpcije

katjona. Puferska svojstva ovih materijala su veoma značajna za njihovu praktičnu primenu, npr. preradu otpadnih voda ili remedijaciju zemljišta.

Uzimajući u obzir da su prirodni mineralni sorbenti relativno stabilni u kiseloj sredini, inicijalna pH = 5 je definisana kao optimalna za sve naredne eksperimente, kako bi se izbeglo taloženje bakar-hidroksida (pri pH > 6) i rastvaranje HAP-a (pri pH < 4).

4.2.2 Efekat polazne koncentracije rastvora na ravnotežu procesa sorpcije

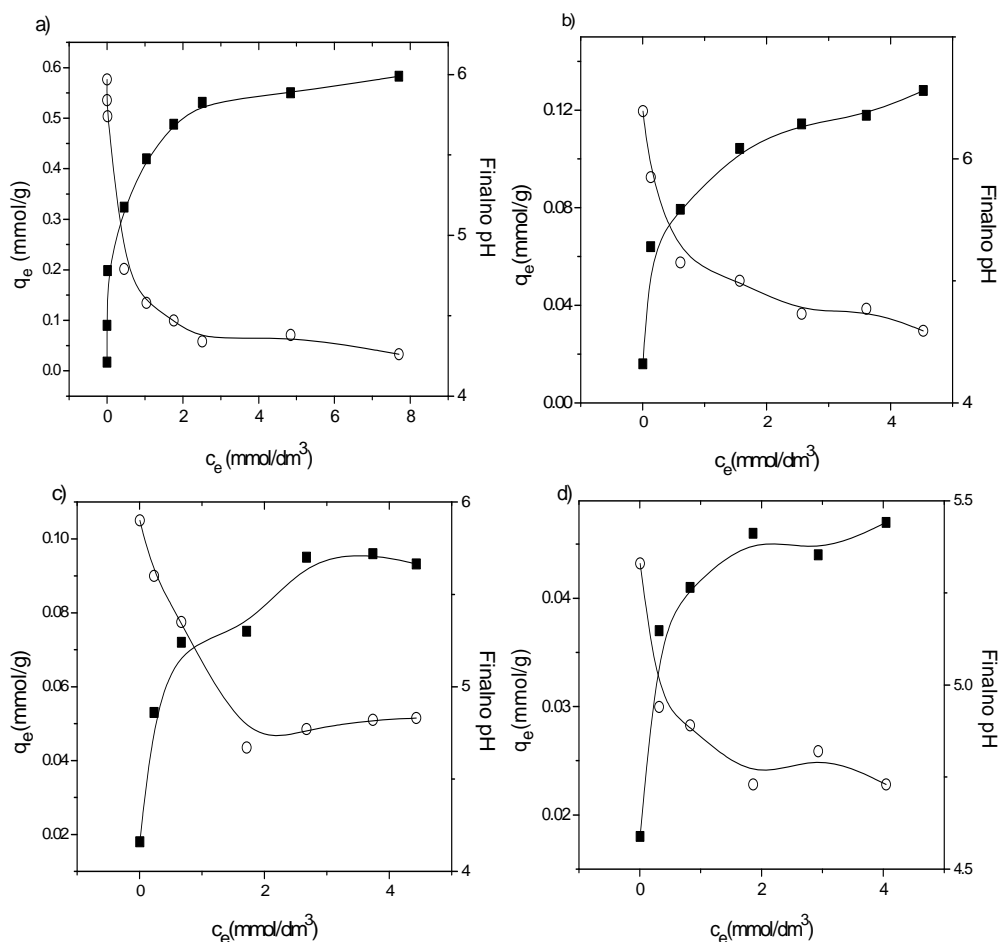
Ispitivanje sorpcije pri različitim početnim koncentracijama sorbata, omogućava konstruisanje sorpcionih izoterma. Pomoću izoterma se mogu upoređivati relativne količine sorbata koje sorbent vezuje pod određenim uslovima, kao i maksimalni sorpcioni kapaciteti.

Uravnotežavanje ispitivanih sorbenata sa rastvorima jona metala u širokoj oblasti polaznih koncentracija (10^{-4} mol/dm³ - 10^{-2} mol/dm³ u eksperimentima sa HAP-om i 10^{-4} mol/dm³ - $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ u eksperimentima sa ostalim sorbentima), urađeno je u cilju ispitivanja ukupnog sorpcionog kapaciteta uzoraka. Na bazi preliminarnih kinetičkih eksperimenata, utvrđeno je da je vreme uravnotežavanja od 24 h dovoljno za dostizanje ravnoteže, te je izabrano kao optimalno. Na Slici 18 su date zavisnosti ravnotežnih koncentracija jona metala u čvrstoj fazi, kao i finalnih pH vrednosti rastvora, od ravnotežne koncentracije Cu(II)- jona u rastvoru.

Adsorpcione izoterme Cu(II)-jona na ispitivanim sorbentima su istog oblika, i prema klasifikaciji po IUPAC-u spadaju u izoterme L-tipa. Karakteristično za ove krive je da su značajno većeg nagiba u opsegu nižih početnih koncentracija, kojima odgovaraju i niže vrednosti c_e , dok sa porastom koncentracije jona metala na početku procesa, ovaj nagib opada, te kriva postaje horizontalna, a sorbovana količina metala nezavisna od koncentracije sorbata (oblast platoa). Maksimalni sorpcioni kapacitet pri datim eksperimentalnim uslovima, označen je kao sorbovana količina određena na platou dobijenih krivih. Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđeno je da sorpcioni kapaciteti opadaju u nizu: HAP (0,585 mmol/g) > zeolit (0,128 mmol/g) > glina (0,096 mmol/g) > dijatomit (0,047 mmol/g).

Inicijalne pH rastvora svih ispitivanih koncentracija su podešene na 5, a nakon uravnotežavanja, izmerene pH, označene kao finalne, bile su različite u odnosu na inicijalne. Takođe, finalne pH se razlikuju u zavisnosti od korišćenog sorbenta, kao i od početne koncentracije rastvora. Porast inicijalnih koncentracija metala u rastvoru prouzrokuje niže pH vrednosti rastvora nakon dostizanja ravnoteže. U ispitivanom koncentracionom opsegu, dobijene finalne pH vrednosti kreću se u opsegu 5,97 - 4,26 u prisustvu HAP-a, 6,39 - 4,59 zeolita, 5,90 - 4,83 gline i 5,33 - 4,73 u prisustvu

dijatomita. Pad finalne pH u odnosu na definisane vrednosti za pH_{PZC} (6,6 za HAP, glinu i dijatomit i 7,5 za zeolit) se objašnjavaju mehanizmom specifične sorpcije. Upoređujući promene pH pri sorpciji iste količine Cu(II)-jona različitim sorbentima, uočeno je da je u slučaju dijatomita ova promena pH najveća, ukazujući na činjenicu da je specifična sorpcija najzastupljenija u ukupnom mehanizmu sorpcije pomenutim mineralnim sorbentom.



Slika 18. Adsorpcione izoterme (■) i ravnotežna pH (○) rastvora Cu(II)- jona za sorpciju na: a) HAP-u, b) zeolitu, c) glini i d) dijatomitu.

4.2.2.1 Sorpcione izoterme

Zavisnost količine jona metala u čvrstoj i tečnoj fazi nakon dostignute ravnoteže opisuje se sorpcionim izotermama. U cilju definisanja i poređenja izoterma, eksperimentalni rezultati fitovani su različitim matematičkim modelima i to: Langmuir-ovim, DKR-ovim, Toth-ovim i Temkin-ovim modelom. Parametri Langmuir-ove (5) i DKR-ove jednačine (7) su rešeni linearnom regresijom, dok su parametri Toth-ove (6) i

Temkin-ove jednačine (9) određeni metodom nelinearne regresije. Dobijeni rezultati dati su u Tabeli 7.

Maksimalni sorpcioni kapaciteti izračunati primenom Langmuir-ove izoterme su veoma bliski eksperimentalno određenim kapacitetima. Iako pretpostavke na kojima je zasnovano izvođenje Langmuir-ove jednačine (npr. postojanje izoenergetskih aktivnih centara na površini sorbenta koja su međusobno energetska i prostorno nezavisni) ne odgovaraju uslovima u realnim sorpcionim sistemima, utvrđeno je da se ovom jednačinom može opisati niz sorpcionih ravnoteža. Prvenstveno je pogodna zbog svoje jednostavnosti, kao i zbog mogućnosti poređenja maksimalnih kapaciteta različitih sorbenata.

Tabela 7. Parametri sorpcionih izoterma

Model	Parametri	HAP	Zeolit	Glina	Dijatomi t
Langmuir $c_e/q_e = c_e/q_m + 1/q_m \cdot K_L$	R^2	0,998	0,992	0,992	0,998
	q_m (mmol/g)	0,585	0,128	0,098	0,047
	K_L (dm ³ /mmol)	5,062	4,397	4,956	13,734
DKR $\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2$ $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/c_e)$	R^2	0,855	0,990	0,992	0,990
	q_m (mmol/g)	0,902	0,209	0,151	0,062
	β (mol ² /J ²) · 10 ⁹	2,62	2,82	2,51	1,46
Toth $q_e = q_m \cdot K_t \cdot c_e \cdot (1 + (K_t \cdot c_e)^t)^{-1/t}$	R^2	0,973	0,990	0,976	0,988
	q_m (mmol/g)	1,91	0,238	0,178	0,052
	K_t (dm ³ /mmol)	9569	279,2	338,6	853,6
	t	0,150	0,245	0,246	0,380
Temkin $q_e = (q_m \cdot R \cdot T / b) \cdot \ln(A \cdot c_e)$	R^2	0,969	0,982	0,957	0,980
	b (kJ/mol)	5604	17,1	18,9	45,3
	A (dm ³ /mmol)	2356	460,3	517,1	6710
	q_m (mmol/g)	0,130	0,112	0,095	0,087

U Tabeli 8 sumirani su literaturni podaci o vrednostima maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih sorbenata prema Cu(II)- jonima, izračunati primenom Langmuir-ove izoterme. Uočava se da publikovane vrednosti veoma variraju u zavisnosti od primenjenog sorbenta tj. njegovih fizičkih i hemijskih svojstava, ali i uslova odvijanja procesa što rezultira različitim sorpcionim mehanizmima.

Poređenje sorpcionih kapaciteta različitih materijala otežano je usled razlike u primenjenim operativnim uslovima (pH rastvora, temperatura, koncentracioni opseg jona metala, odnos čvrsto/tečno, itd.). Kod prirodnih sorbenata poređenje kapaciteta otežavaju i razlike u fizičko-hemijskim karakteristikama, koje mogu varirati čak i u okviru istog nalazišta. Bliske vrednosti sorpcionih kapaciteta su objavljene za sirov zeolit i iznose 0,106 mmol Cu²⁺/g [176] i 0,104 mmol Cu²⁺/g [167], dok su Sprynskyy i saradnici [81] utvrdili da je znatno veći kapacitet prirodnog zeolita od 0,404 mmol/g. Za dijatomit poreklom iz Jordana [177] je utvrđeno da poseduje znatno veći kapacitet (0,435 mmol/g) od dijatomita ispitanog u ovom radu, što bi se moglo pripisati njegovoj višestruko većoj vrednosti specifične površine.

Tabela 8. Maksimalni sorpcioni kapaciteti različitih sorbenata prema Cu(II)- jonima, izračunati primenom Langmuir-ovog modela

Sorbent	Eksperimentalni uslovi		q _e (mmol/g)	Ref.
Gljive (<i>Aspergillus niger</i>)	t=20°C, pH=5, m _s = 1 g/dm ³ , 150 rpm, 24h		0,521	[178]
Lišće slanog žbuna	t=20±2°C, pH=5, 60 min		9,300	[98]
Borova kora			0,149	[103]
Pulpa šećerne repe	t=25°C, 200rpm, m _s = 8 g/dm ³	pH=5,5	0,002	[96]
Leteći pepeo		pH=4	0,180	
Lišće tikovine	sobna temperature, pH=5,5, m _s = 3,33 g/dm ³		1,502	[100]
Alginat	t= 23±1 °C, pH=5, m _s = 1 g/dm ³		1,200	[179]
Alginat 1A:1B			0,617	
Ljuštura račića (<i>Cancer pagurus</i>)	t= 20±1°C, pH=4,2, m _s = 5 g/dm ³ , 350 rpm, 12 h		1,250	[180]
Makroalgae (<i>Fucus vesiculosus</i>)			1,809	
Jonoizmenjivačka smola			1,124	
Makroalge (<i>Ulva lactuca</i>)	-		0,820	[181]
Makroalge (<i>Turbinaria ornate</i>)	3<pH<6, m _s = 2 g/dm ³ , 150 rpm, 12 h		0,905-2,316	[182]
Ljuštura račića	3,5<pH < 6, m _s = 5 g/dm ³ , 150 rpm		2,581-3,841-	[183]

Slobodna biomasa (<i>Arthrobacter sp</i>)	t=30 C, pH=5, 150 rpm	2,770	[111]	
Biomasa tretirana polisulfonom		2,500		
Korenje (<i>A. spinosus</i>) Korenje (<i>S. nigrum</i>)	t=25 C, pH=5,6, 140 rpm, 24h	0,206 0,152	[137]	
Treset	t=25±1 °C, pH=4,5, m _s = 4 g/dm ³ , 3h	0,196	[130]	
Lišaj	t=15°C, pH=5, m _s = 5 g/dm ³ , 150 rpm, 60 min	0,121	[184]	
Alge (<i>Caulerpa lentillifera</i>)	t= 21±2 °C, pH=5, m _s = 16,7 g/dm ³ , 30 min, 150 rpm	0,125	[133]	
Braon alge (tretiran sa Epchlorohidrin 70% alkoholom)	t=25°C, 4.8<pH< 6.0; m _s = 1 g/dm ³ , 180 min	1,780	[185]	
Braon alge (tretiran sa Epchlorohidrin 20% alkohola)		1,480		
Braon alge (oksidovane)		1,490		
Braon alge (tretirano glutaraldehydom)		0,410		
Braon alge (netretirane)		0,970		
Netretirano drvo jasike Izbeljeno drvo jasike Hidrolizovano drvo jasike kiselinom Celuloza	t=23°C, pH=5,5, 3 dana	0,035 0,107 0,019 0,026	[107]	
Gljive(<i>C.cladosporioides</i>) Gljive (<i>G. murorum</i>) Gljive (<i>Bjerkandera sp.</i>)	t=25°C, pH=6, 150 rpm, m _s = 2 g/dm ³ , 12h	0,148 0,171 0,207	[186]	
Piljevina javora	t=23°C m _s = 10 g/dm ³	pH = 4	0,130	[104]
		pH = 6	0,145	
		pH = 8	0,085	
Semenke crvene paprike (<i>Capsicum annum</i>)	t=20°C- 50°C, pH = 5, m _s = 1,2 g/dm ³ , 200 rpm	0,263 -0,447	[101]	
Stabilizovan mulj	t=25°C, pH=4±0,3, 120 rpm	0,355	[92]	
Ljuske kikirikija Tretirane ljuske	250 rpm, 24h	0,145 0,186	[102]	

HAP	$t=25\pm 2^{\circ}\text{C}$, $m_s = 1 \text{ g/dm}^3$, 300 rpm, 24 h		1,510	[69]
Prirodni HAP Sintetički HAP	$t=22\pm 2^{\circ}\text{C}$, pH=5, 120 rpm		0,390 0,480	[73]
Ugljenični HAP	$t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$, $m_s = 2,5 \text{ g/dm}^3$, 350 rpm		2,250	[75]
Sintetisani zeolit	$t=21\pm 2^{\circ}\text{C}$, pH=5, $m_s = 1 \text{ g/dm}^3$, 150 rpm		0,022	[134]
Kaolinit	$t=20^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$, pH=6, $m_s = 2 \text{ g/dm}^3$, 200 rpm		0,234-0,264	[83]
Kaolinit	$t=25^{\circ}\text{C}$, $m_s = 10 \text{ g/dm}^3$		0,170	[84]
Bentonit	$3 < \text{pH} < 9$		0,195 - 0,251	[85]
Glina	$t= 20^{\circ}\text{C}$, pH=6.0, $m_s = 1 \text{ g/dm}^3$, 200 rpm		2,207	[87]
Montmorilonit	$t=25\pm 1^{\circ}\text{C}$, pH = 6, $m_s = 2 \text{ g/dm}^3$, 200 rpm, pH=6		0,120	[144]
Leteći pepeo Zeolit sintetisan iz letećeg pepela	$t=27^{\circ}\text{C}$, pH=2, $m_s = 2 \text{ g/dm}^3$		$0,887\cdot 10^{-2}$ $6,964\cdot 10^{-2}$	[94]
Aktivni uglj	$t=25^{\circ}\text{C}$, 2 dana	I=0,05 M I=0,005 M (I=0,005M [EDTA]= $2\cdot 10^{-4}\text{M}$)	0,111 0,053 0,02	[131]
Hidrotalcit tretiran taninom	$t=30^{\circ}\text{C}$, pH=6, $m_s = 2 \text{ g/dm}^3$, 200rpm		1,283	[135]
Piljevina kedra Lomljena cigla	$t=25^{\circ}\text{C} - 45^{\circ}\text{C}$, pH nije podešena, $c_0 = 200 \text{ mg /dm}^3$, 300rpm, 4h $0.05 \text{ g/dm}^3 < m_s < 15 \text{ g/dm}^3$,		4,632-1,675 2,423-1,071	[138]
Montmorilonit Kiselinski aktiviran montmorilonit	$t=30^{\circ}\text{C}$, pH=5,7, $m_s = 2 \text{ g/dm}^3$, 360 min		0,501 0,509	[169]
Oksihumolit	pH nije podešena, $m_s = 8 \text{ g/dm}^3$, 120 rpm, 72 h		0,179	[187]
Montmorilonit presvučen slojem aluminijuma	-		0,518	[86]

Bentonit	$t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$, $m_s = 0,4 \text{ g/dm}^3$, $I=5\cdot 10^{-4}\text{M}$	pH = 5	0,179	[89]
Bentonit-poliakrilamid kompozit		pH = 6,2	0,463	
Kaolinit	$t=30^{\circ}\text{C}$, pH=5,7, $m_s = 2 \text{ g/dm}^3$, 360 min	pH = 5	0,069	[188]
Montmorilonit		pH = 6,2	0,453	
ZrO kaolinit			0,047	
ZrO montmorilonit			0,112	
TBA kaolinit			0,050	
TBA montmorilonit			0,430	
Kaolin	$t=30^{\circ}\text{C}$, $m_s = 10 \text{ g/dm}^3$, 2h		0,012	[189]
Kaolinska glina			0,002	
Otpadni mulj	$t=23^{\circ}\text{C}$, pH=3, $m_s = 1 \text{ g/dm}^3$, 1h		0,090	[93]
Otpad iz prerade masline			0,110	
Dijatomit	$23\pm 1 \text{ C}$, pH=4, $m_s = 1 \text{ g/dm}^3$, 3 dana		0,434	[177]
Mn-dijatomit			0,875	
Tretirana glina	$t=20\pm 1^{\circ}\text{C}$, $m_s = 0,5 \text{ g/dm}^3$		1,307	[190]
Površinski modifikovan montmorilonit	$t=25^{\circ}\text{C}$, pH=3, $m_s = 2,5 \text{ g/dm}^3$, 3 h		0,254	[191]
Glina	$t=23^{\circ}\text{C}$, pH=7, $m_s = 4 \text{ g/dm}^3$, 200 rpm, 2h		0,706	[88]
Zeolit	$t= 20^{\circ}\text{C}$, $m_s = 8 \text{ g/dm}^3$, 150 rpm		0,003	[82]
Prirodni biopolimer (sporopolein)	$t= 20^{\circ}\text{C}$, pH=5, $m_s = 6,7 \text{ g/dm}^3$, 100 rpm		0,021	[192]
Termički tretiran perlit	$t= 20^{\circ}\text{C}$, pH= 5 110 rpm, $m_s = 20 \text{ g/dm}^3$; 110 rpm, 90 min		0,136	[193]
Grafted silica (SiN ₂)	$t= 20^{\circ}\text{C}$, 5,5<pH<6, $m_s = 10 \text{ g /dm}^3$, 400 rpm, 6h		0,287	[194]
PVC presvučen hitozanom	sobna temperature, pH=4, 120 rpm		1,384	[195]
Pesak presvučen olovo-oksdom	$t=10^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$, pH=5, $m_s = 20 \text{ g /dm}^3$		0,029 - 0,034	[196]
Titanijumske nanotube	$t=30^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$, pH=4, $m_s = 1 \text{ g /dm}^3$		1,57 - 1,65	[197]
Hemijski tretirana celuloza	$t=25^{\circ}\text{C}$, pH=5,8, $m_s = 1 \text{ g /dm}^3$		0,894 1,093	[198]

Pomorandžina kora tretirana sa KCl	t=25 °C, pH=5,3, m _s = 5 g /dm ³ , 120 rpm, 2 h	0,941	[106]
Pomorandžina kora tretirana sa MgCl ₂		0,636	
Plavozelene alge (<i>Spirulina Platensis</i>)	m _s = 1 g /dm ³ , 150 rpm, 360 min	0,586-1,070	[125]
Morska trava	t=22 ± 0,5°C, 150 rpm	pH = 5 pH = 6	0,896 1,350 [110]
Smola magnetnih osobina na bazi hitozana	t= 28°C, pH 5.0, m _s = 1,5 g /dm ³ , 150 rpm, 8h	1,624	[117]
Lišće kamforovog drveta	t= 30°C -60°C, pH = 4, m _s = 2 g /dm ³ , 120 rpm, 1h	0,264 - 0,281	[105]
Piljevina	t= 30°C, pH=6, m _s = 5 g /dm ³ , 100 rpm	0,505	[108]
Tretirana vuna	t= 28°C, pH = 5.0, m _s = 1 g /dm ³ , 150 rpm, 3h	2,244	[120]
Tretirana slama	t= 20 °C -30°C, pH = 5.0, m _s = 2 g /dm ³ , 100 rpm	0,617-0,873	[141]
Tretirana piljevina kaučukovog drveta	t= 30°C - 40 °C, pH = 6, m _s = 5 g /dm ³ , 180 rpm	0,090 - 0,086	[139]
HAP	t= 20 °C, pH=5, 120 rpm, m _s =5 g /dm ³	0,585	Ovaj rad
Zeolit		0,128	
Glina		0,098	
Dijatomit		0,047	

Kada je poznata vrednost Langmuir-ove konstante K_L , mogu se izračunati separacioni faktori (R_L) i promena slobodne energije procesa sorpcije (ΔG). Separacioni faktor ili parametar ravnoteže, je bezdimenziona veličina definisana izrazom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot c_0} \quad (55)$$

Pokazano je da brojna vrednost parametra R_L ukazuje na oblik izoterme [199]:

- ireverzibilna za $R_L = 0$,
- favorizovana za $0 < R_L < 1$,
- linearna za $R_L = 1$, i
- nefavorizovana ukoliko je $R_L > 1$.

Izračunate vrednosti ovog faktora za sorpciju jona bakra na HAP-u ($0,665 < R_L < 0,019$), zeolitu ($0,0435 < R_L < 0,694$), glini ($0,0388 < R_L < 0,669$) i diјatomitu ($0,0144 < R_L < 0,421$) ukazuju da su sorpcioni procesi u ispitivanim sistemima favorizovani. Favorizovana sorpcija se ogleđa u konveksnoj izotermi, što je eksperimentalno i potvrđeno (Slika 18).

Promena slobodne Gibsove energije je bitan parametar svakog procesa jer ukazuje na mogućnost njegovog odvijanja i data je jednačinom:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_L \quad (56)$$

Izračunate vrednosti za ΔG su: -21,132 kJ/mol za sorpciju na HAP-u, -20,435 kJ/mol za sorpciju na zeolitu, -20,726 kJ/mol na glini i -23,209 kJ/mol za sorpciju na diјatomitu, što ukazuje da su svi ispitivani procesi mogući i spontani ($\Delta G < 0$), na sobnoj temperaturi. Dobijene vrednosti su uporedive sa već objavljenim rezultatima sorpcije bakra na sintetičkom zeolitu (-23,231 kJ/mol) [94], prirodnom kaolinitu (-20,16 kJ/mol) [83] i prirodnom vermikulitu (-29,29 kJ/mol) [200].

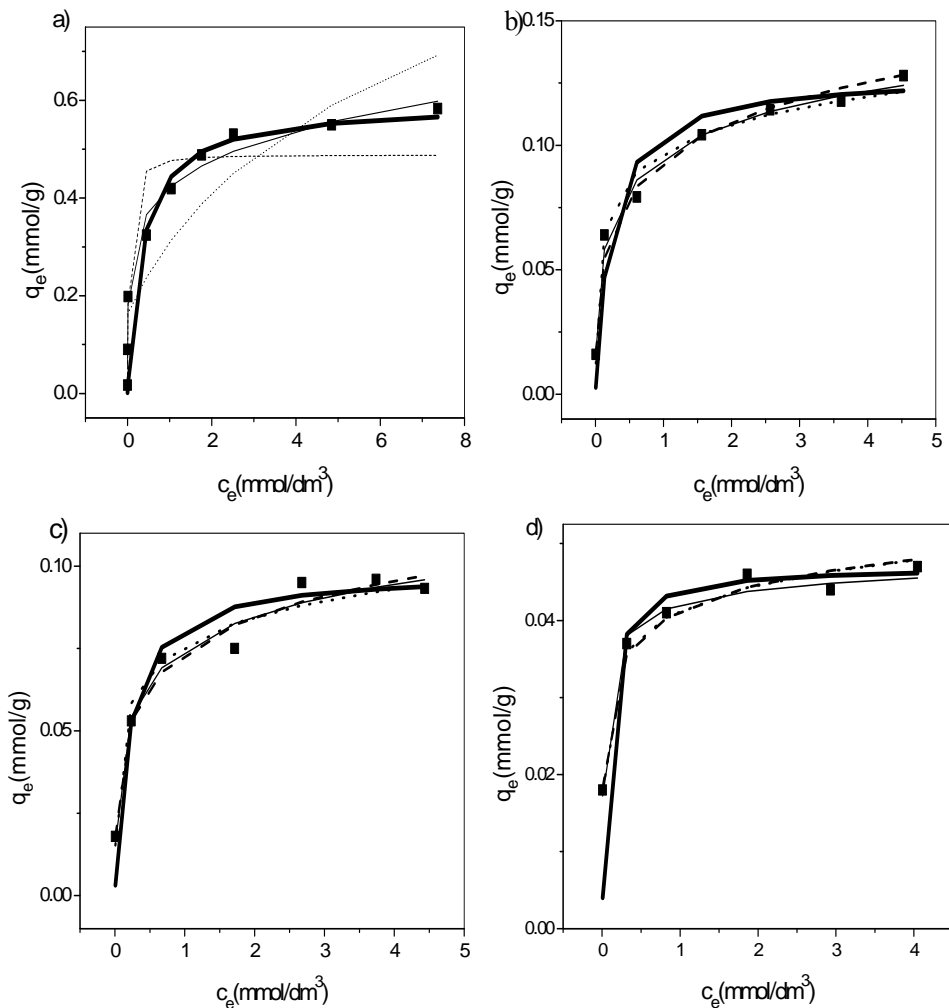
Primenom DKR izoterme, dobijeni su visoki koeficijenti korelacije između eksperimentalnih podataka i modela, a R^2 vrednosti su nešto niže od vrednosti dobijenih primenom Langmuir-ove jednačine. Međutim, maksimalni sorpcioni kapaciteti predviđeni ovim modelom su daleko veći (za 30 % - 65 %) nego eksperimentalno dobijene vrednosti, te je ova jednačina nepogodna za predviđanje kapaciteta. Koristeći konstantu β , energija sorpcionog procesa (E) se može izračunati [201]:

$$E = (2 \cdot \beta)^{-1/2} \quad (57)$$

Izračunate vrednosti energija sorpcije iznose 13,81 kJ/mol za proces na HAP-u, 13,30 kJ/mol na zeolitu, 14,09 kJ/mol na glini i 18,50 kJ/mol na diјatomitu. Vrednosti ovog parametra u opsegu 8 kJ/mol - 16 kJ/mol su karakteristične za jonsku izmenu kao mehanizam vezivanja sorbata za površinu sorbenta [201]. U literaturi su publikovane vrednosti energije sorpcije Cu^{2+} jona, mehanizmom jonske izmene, modifikovanim montmorilonitom [191] i prirodnim zeolitom [167] koje iznose 13,8 kJ/mol i 11,95 kJ/mol, redom.

Maksimalni sorpcioni kapacitet diјatomita izračunat Temkin-ovim modelom je za 85 % veći u odnosu na eksperimentalno određen, dok sa druge strane ovaj model predviđa za 77 % niži sorpcioni kapacitet HAP-a. Ista jednačina predviđa vrednosti q_m koje su relativno bliske eksperimentalnim vrednostima za sorpciju jona bakra na zeolitu i glini. Energije sorpcije (b) dobijene primenom Temkin-ove izoterme na rezultate sorpcije mineralnim sorbentima, imaju isti trend kao i energije dobijene primenom DKR modela, tj. najviše vrednosti izračunate su za diјatomit, a najniže za zeolit. Nasuprot

tome, za sorpciju na HAP-u je izračunata vrednost ove konstante za dva reda veličine viša od vrednosti dobijenih za ostale sorbente. Pozitivne vrednosti b ukazuju na egzotermnost ispitanih procesa [202].



Slika 19. Cu(II) sorpcione izoterme na (a) HAP-u, (b) zeolitu (c) glini i (d) dijatomitu (■-eksperimentalni rezultati, (—) Langmuir, (---) DKR, (···) Temkin i (—) Toth model).

Primenom Toth-ove izoterme, izračunati sorpcioni kapaciteti su veoma visoki (za 10 % – 230 %), te ova jednačina, kao i prethodne dve opisane izoterme, nije pogodna za predviđanje kapaciteta sorbenata.

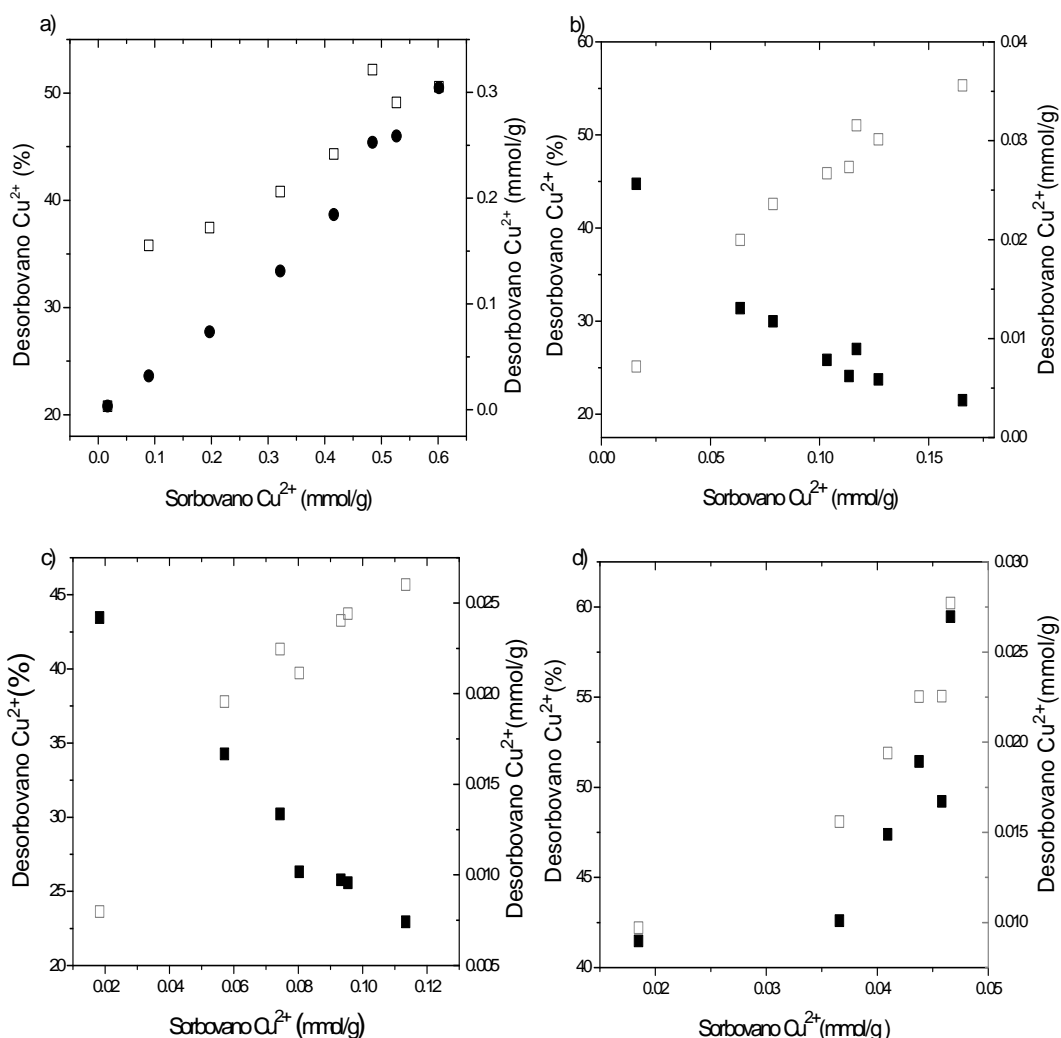
Poređenjem faktora korelacije (R^2), utvrđeno je da ispitani modeli sa velikom tačnošću opisuju dobijene eksperimentalne podatke, pri čemu su dobijene najniže R^2 vrednosti primenom DKR izoterme.

Upotrebom dobijenih parametara, konstruisane su odgovarajuće sorpcione izoterme (Slika 19).

4.3. DESORPCIJA JONA Cu(II) SA NEORGANSKIH SORBENATA

Poznavanje procesa desorpcije je bitno sa aspekta utvrđivanja mobilnosti i dostupnosti teških metala u kontaminiranom zemljištu ili sedimentima. Uprkos tome, desorpcija kao proces suprotan procesu sorpcije, daleko je manje zastupljena u literaturi nego sama sorpcija. Na osnovu rezultata desorpcionih eksperimenata, može se ustanoviti da li se sorbent ili sorbat mogu regenerisati.

Nakon eksperimenata u kojima je ispitan uticaj koncentracije sorbata na efikasnost sorpcije, dobijeni su sorbenti za čiju površinu su vezane različite količine Cu(II)-jona. Desorpcija Cu²⁺ jona sa tako dobijenih sorbentata ispitana je šaržnom metodom, u rastvoru TCLP2 (pH = 2,93 ± 0,05) [147]. Eksperimentalni rezultati su prikazani na Slici 20.



Slika 20. Količina desorbovanih Cu(II)-jona, izražena u procentima (■) i apsolutnim vrednostima (□), sa a) HAP-a, b) zeolita, c) gline i d) diatomita u zavisnosti od prethodno sorbovane količine jona metala.

Uočljivo je da sa porastom sorbovane količine na uzorcima HAP-a i dijatomejske zemlje, raste i procenat desorbovane količine, dok desorpcija sa zeolita i gline pokazuje suprotan trend - u kiseloj sredini su stabilniji uzorci sa većom sorbovanom količinom jona metala. Ako posmatramo desorbovanu količinu izraženu u mmol/g ili mg/g, ona je veća na uzorcima koji su više zasićeni, nezavisno od vrste sorbenta. Procenti desorbovanih jona metala u kiseloj sredini se kreću od 20 % do 51 % za HAP, od 20 % do 43 % za glinu i zeolit, a od 41 % do 60 % za dijatomit. Slična zavisnost između sorbovane i desorbovane količine Cu^{2+} jona publikovana je za zeolit [66].

pH vrednosti TCLP2 rastvora su iznosile $2,93 \pm 0,05$ pre dodatka sorbenta. Nakon dostizanja ravnoteže, i razdvajanja tečne i čvrste faze, izmerene su pH vrednosti filtrata. Uočeno je da su finalne pH vrednosti najveće nakon desorpcije sa HAP-a ($4,04 \pm 0,13$), a veoma slične nakon desorpcije sa mineralnih sorbenata (zeolita $2,92 \pm 0,04$, gline $3,04 \pm 0,04$ i dijatomita $3,08 \pm 0,02$). Dobijena apsolutna odstupanja finalnih pH vrednosti su za isti sorbent u granicama greške pH-metra, te se može reći da finalne pH vrednosti rastvora nisu funkcija prethodno sorbovane količine jona metala ispitanim sorbentima, kao i to da nisu funkcija desorbovane količine metala.

4.4. EFEKAT VREMENA URAVNOTEŽAVANJA NA PROCES SORPCIJE (KINETIKA PROCESA)

4.4.1 Kinetika procesa u šaržnim uslovima na horizontalnom šejkeru

Efekat vremena uravnotežavanja na dati sorpcioni sistem je ispitan u zavisnosti od inicijalne koncentracije rastvora ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ u sistemima sa prirodnim sorbentima i $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 10^{-3} mol/dm^3 , $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ i $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ u eksperimentima sa HAP-om). Koncentracioni opseg korišćen u kinetičkim eksperimentima je odabran na osnovu rezultata eksperimenata u kojima je ispitana ravnoteža procesa. Kao najniža koncentracija je uzeta vrednost sa početka izoterme, dovoljno visoka da nakon sorpcije u rastvoru zaostanu merljive koncentracije Cu(II)- jona. Najviša koncentracija je uzeta sa platoa izoterme, gde je dostignut maksimalni sorpcioni kapacitet.

Dobijene zavisnosti sorbovanih Cu(II)- jona po jedinici mase sorbenta od vremena, prikazane su na Slici 21. Očigledno je da sve krive imaju isti oblik, nezavisno od vrste sorbenta i koncentracije metala u rastvoru na početku procesa. Tokom vremena, količina vezanih Cu(II)-jona raste. Svaka kriva se može podeliti na dva dela, čime se definišu brza i spora faza procesa. Prvi deo se odnosi na početak procesa, kada je prenos

sorbata do sorbenta brz, što je uslovljeno velikim brojem slobodnih aktivnih mesta na površini sorbenta. Takođe, pogonska sila za prenos mase (razlika koncentracija metala u rastvoru i na površini sorbenta) je na početku procesa najveća, što uzrokuje najveći fluks prenosa (jednačina (26)). Tokom vremena, koncentracija Cu(II)- jona u rastvoru opada, a u čvrstoj fazi raste, tj. pogonska sila se smanjuje, uslovljavajući sporiji prenos zastupljen u drugoj fazi procesa. Porast sorbovane količine jona metala tokom vremena postoji do momenta uspostavljanja ravnoteže, koji zavisi i od koncentracije metala i od vrste sorbenta (Tabela 9).

Tabela 9. Ravnotežna vremena definisana za različite sorpcione sisteme

Sorpcioni sistem		Vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže (h)
Koncentracija rastvora (mol/dm ³)	Sorbent	
5·10 ⁻³	HAP, zeolit, glina, diatomit	24
2,5·10 ⁻³		
5·10 ⁻⁴	Zeolit	6
10 ⁻³	HAP	
5·10 ⁻⁴	Dijatomit	3
	HAP	
	Glina	

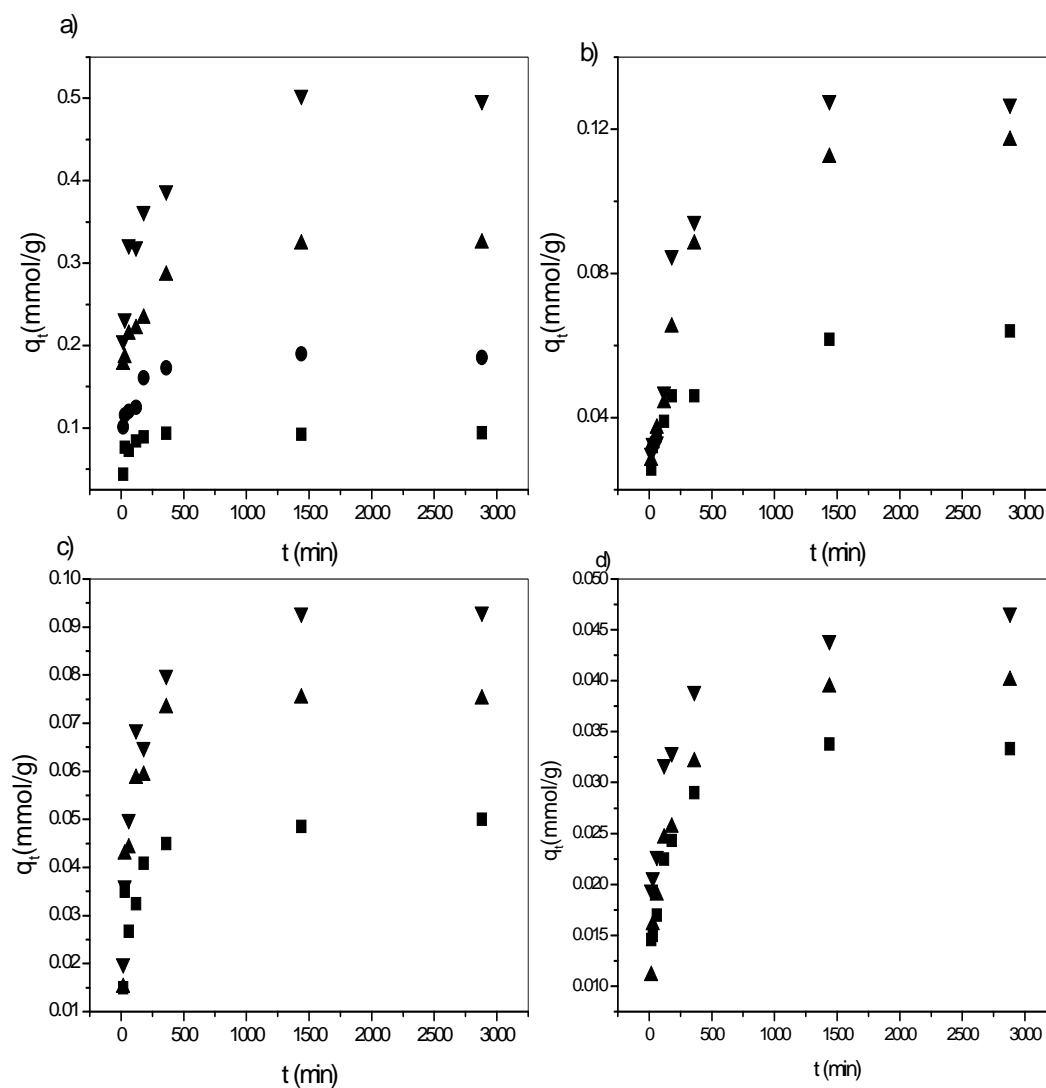
Tokom vremena se menja i pH rastvora (Slika 22). U poređenju sa početnom pH 5, uočen je generalni porast za niže koncentracije Cu(II)- jona, tj. pad za više koncentracije rastvora, dostižući ravnotežnu vrednost. Tokom sorpcije na HAP-u (Slika 22, a) pH vrednost rastvora koncentracije 5·10⁻⁴ mol/dm³ i 10⁻³ mol/dm³ raste do 5,87 i 5,72, redom, dok pri sorpciji iz koncentrovanijih rastvora, pH vrednost rastvora 2,5·10⁻³ mol/dm³ i 5·10⁻³ mol/dm³ opada do 4,69 i 4,57.

Pri sorpciji Cu(II)- jona na zeolitu iz rastvora koncentracije 5·10⁻⁴ mol/dm³ i 10⁻³ mol/dm³, uočen je porast pH vrednosti do 5,28 i 5,86, dok je ravnotežna pH vrednost niža od početne samo nakon uspostavljanja ravnoteže zeolita sa rastvorom najviše koncentracije (Slika 22, b).

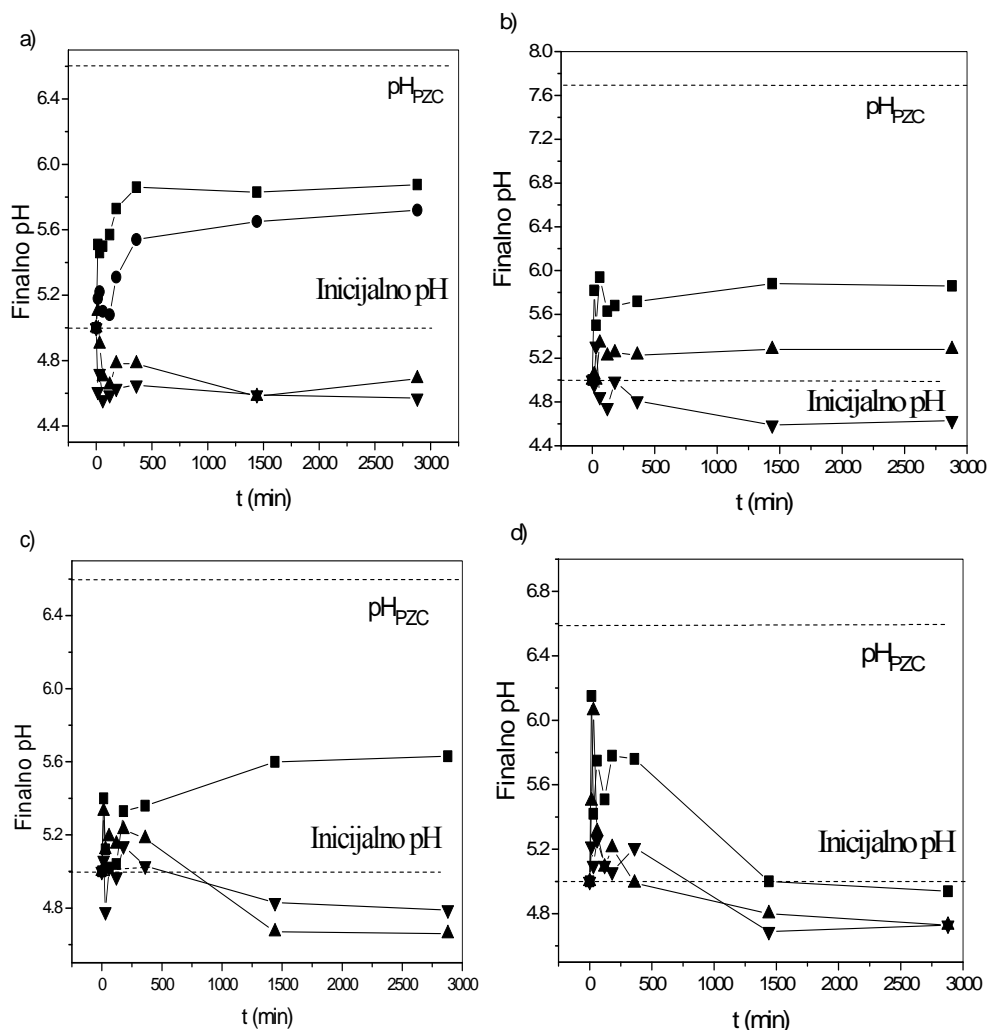
Sorpcija na glini je pokazala da pH raste u slučaju sorpcije iz najrazblaženijeg rastvora do 5,63, a opada pri sorpciji iz najkoncentrovanijih do 4,66 i 4,79 (Slika 22, c).

U sistemu prikazanom na Slici 22,d, pH opada sa porastom koncentracije do 4,94, 4,73 i 4,73. Generalno, sve ravnotežne pH vrednosti su niže u odnosu na pH_{PZC}

ispitanog sorbenta, što je još jedna potvrda zamene površinskih H^+ jona jonima $Cu(II)$ iz rastvora, koja je naročito izražena u slučaju visokih koncentracija rastvora.



Slika 21. Sorbovana količina jona $Cu(II)$ u funkciji od vremena u prisustvu:
a) HAP-a, b) zeolita, c) gline i d) diatomita. Inicijalna koncentracija rastvora (mol/dm^3):
(■) $5 \cdot 10^{-4}$, (●) 10^{-3} , (▲) $2,5 \cdot 10^{-3}$ i (▼) $5 \cdot 10^{-3}$.



Slika 22. Finalne pH vrednosti rastvora u funkciji od vremena u prisustvu: a) HAP-a, b) zeolita, c) gline i d) diatomita. Inicijalna koncentracija rastvora (mol/dm^3): (■) $5 \cdot 10^{-4}$, (●) 10^{-3} , (▲) $2,5 \cdot 10^{-3}$ i (▼) $5 \cdot 10^{-3}$.

4.4.2 Kinetika procesa u sudu sa mešanjem

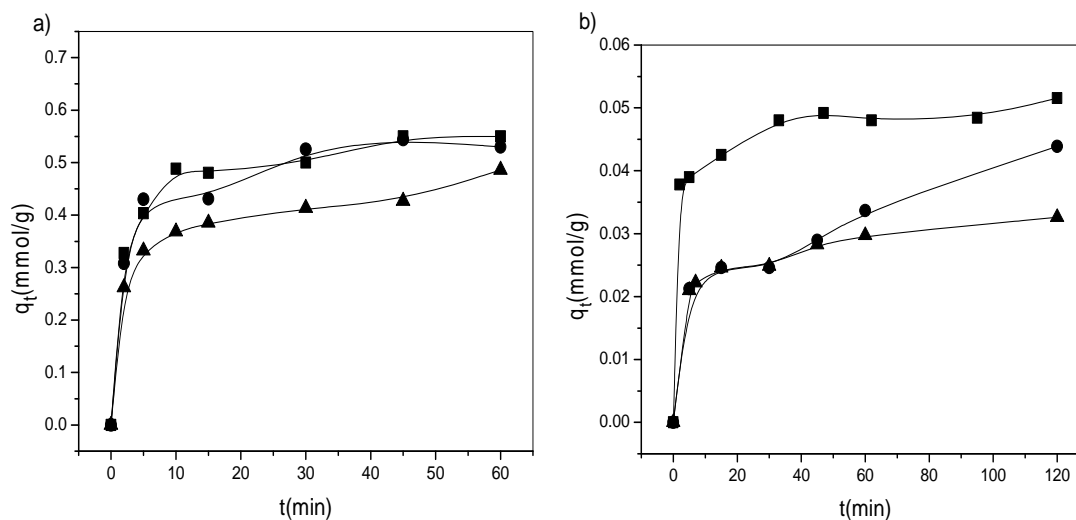
S obzirom na činjenicu da najbolja sorpciona svojstva prema jonima bakra imaju zeolit i HAP, ova dva sorbenta su odabrana za ispitivanje efekata različitih parametara procesa, u sudu sa mešanjem.

Preliminarnim eksperimentima je utvrđeno da je pri brzini mešanja od 250 rpm obezbeđeno potpuno dispergovanje čestica sorbenata u rastvoru. Eksperimentalno je pokazano da se glina i diatomit, kao neporozni sorbenti, pri ovoj brzini mešanja uravnoteže sa rastvorom koncentracije $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ za manje od 2 minuta, čineći istraživanja kinetike procesa na datim sorbentima otežanim. Ova činjenica potvrđuje da je jedini otpor prenosu mase skoncentrisan u filmu fluida oko čestica gline i diatomita,

te efikasnim mešanjem koje potpuno disperguje čestice sorbenta u rastvoru, proces postaje veoma brz.

4.4.2.1. Efekat mase sorbenta

Uticao mase sorbenta, ispitan je uravnotežavanjem 1 g, 2 g i 4 g sorbenta sa 400 mL rastvora, pri brzini mešanja od 250 rpm na sobnoj temperaturi. Posmatrajući zavisnost q_t od t (Slika 23), uočava se da je proces sorpcije efikasniji ukoliko se koristi niža koncentracija sorbenta.



Slika 23. Kinetika sorpcije Cu(II)- jona (a) HAP-om i (b) zeolitom, u funkciji mase sorbenta. Masa sorbenta: (■) 1g, (●) 2g i (▲) 4g.

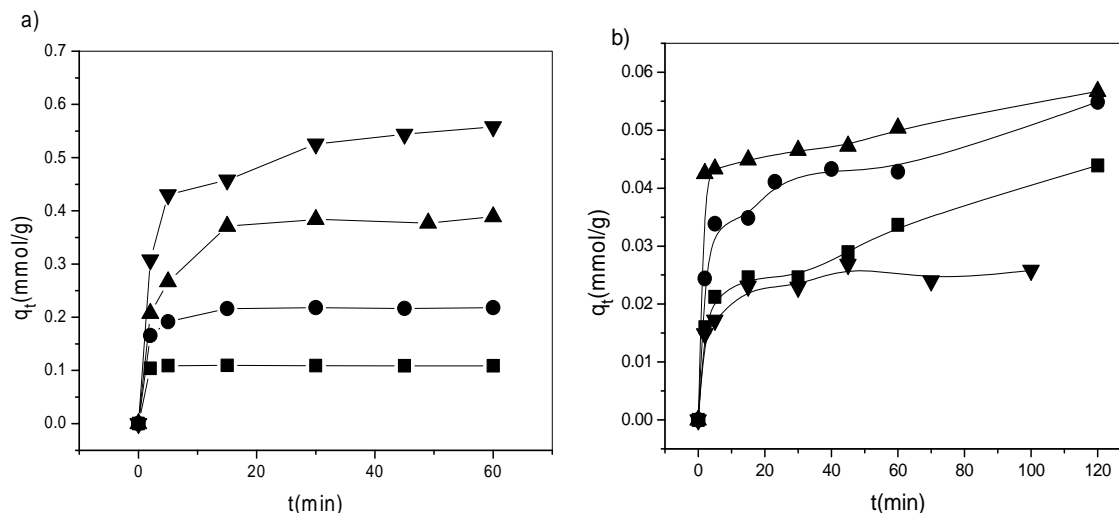
Generalno, veća količina sorbenta sorbuje veću količinu jona metala, saglasno većoj raspoloživoj površini sorbenta. S druge strane, jedinična masa sorbenta veže veću količinu Cu(II)- jona u sistemu gde je masa sorbenta najniža. Povećanjem koncentracije sorbenta, dolazi do rasipanja koncentracionog gradijenta između sorbenta i rastvora, što uzrokuje smanjenje količine sorbovanih jona metala po jedinici mase sorbenta. Ovaj fenomen se može objasniti na osnovu početnog koncentracionog gradijenta između čvrste faze i rastvora. Za datu zapreminu i datu masu sorbenta, početni koncentracioni gradijent raste sa porastom koncentracije rastvora. Smanjenje količine dodatog sorbenta utiče na koncentracioni gradijent analogno povećanju koncentracije rastvora [203]. Takođe, s porastom količine sorbenta u istoj zapremini rastvora, može doći do aglomeracije čestica, smanjenja spoljnje površine sorbenta, tj. smanjenja broja aktivnih slobodnih mesta za koje se mogu vezati joni Cu(II).

Sorbovana količina jona metala nakon sat vremena iznosi 0,052 mmol/g, 0,044 mmol/g i 0,032 mmol/g u prisustvu 1g, 2g, odnosno 4 g zeolita, respektivno (Slika 23,

b), tj, 0,65 mmol/g, 0,600 mmol/g, 0,506 mmol/g u prisustvu 1, 2 i 4 g HAP-a (Slika 23, a).

4.4.2.2. Efekat inicijalne koncentracije

Uticao početne koncentracije sorbata na kinetiku procesa tokom vremena je ispitan u opsegu koncentracija $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ - $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ za sorpciju na zeolitu i $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ - $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ za sorpciju na HAP-u (Slika 24).



Slika 24. Kinetika sorpcije Cu(II)- jona (a) HAP-om i (b) zeolitom, u funkciji inicijalne koncentracije Cu(II)- jona. Inicijalna koncentracija (mol/dm^3): (■) $5 \cdot 10^{-4}$, (●) 10^{-3} , (▲) $2 \cdot 10^{-3}$, (▼) $2 \cdot 10^{-4}$ i (◆) $5 \cdot 10^{-3}$.

Vreme kontakta od 120 min ili kraće je bilo dovoljno za uravnotežavanje rastvora koncentracije Cu(II)- jona $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ sa zeolitom i rastvora koncentracije $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, 10^{-3} mol/dm^3 i $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ sa HAP-om. Generalno, proces uklanjanja Cu(II)- jona iz rastvora je znatno brže u ovakvom sistemu, nego u prethodno opisanom, gde se mešanje obavlja na horizontalnom šejkeru.

Uočljivo je da sa porastom početne koncentracije rastvora, sorbovana količina jona Cu(II) po jedinici mase sorbenta, takođe, raste. Sa porastom inicijalne koncentracije rastvora, raste pogonska sila za prenos mase, tj. afinitet Cu(II)-jona da se vezuje za površinu sorbenta, a samim tim veći je sorpcioni kapacitet.

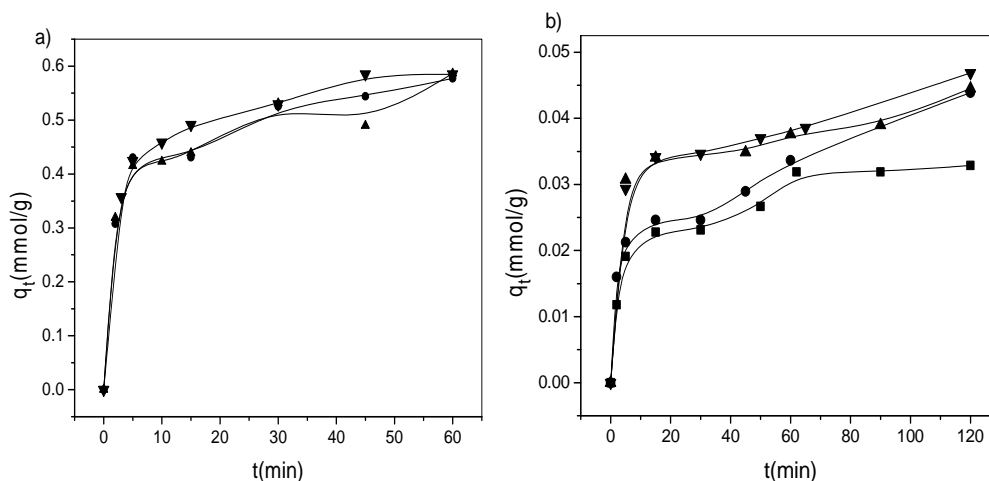
Zavisnosti sorbovane količine metala u vremenu, su istog oblika kao i ostale kinetičke krive. Proces je na početku brži, a zatim sve sporiji, što je uslovljeno padom pogonske sile za prenos mase tokom vremena.

4.4.2.3 Efekat brzine mešanja

Brzina mešanja može uticati na brzinu sorpcije, te se efekat ovog parametra ispituje tako što se tokom sorpcionih eksperimenata svi procesni parametri održavaju konstantnim, dok se brzina rotacije mešalice varira. U ovom radu, brzina mešanja je varirana u opsegu 250 rpm - 400 rpm. Zavisnost sorbovane količine Cu(II)- jona od vremena, pri različitoj brzini mešanja, je data na Slici 25.

Rezultati pokazuju da je uticaj ispitivanog parametra nešto veći na proces sorpcije zeolitom nego HAP-om. Tokom sorpcije Cu(II)- jona HAP-om (Slika 25, a), promena brzine mešanja između 250 rpm i 300 rpm, ne utiče na efikasnost procesa, dok ga porast na 400 rpm neznatno poboljšava. Slaba zavisnost brzine procesa HAP-om od intenziteta mešanja ukazuje na to da je otpor filma fluida zanemarljiv i da u ovakvom sistemu treba koristiti najnižu brzinu mešanja koja je dovoljna za potpuno dispergovanje čestica sorbenta. Daljim intenziviranjem mešanja raste potrošnja energije, ali se ne može bitno uticati na brzinu procesa, te ono ne bi bilo ekonomski opravdano.

Najveća promena brzine sorpcije jona Cu(II) zeolitom dešava pri promeni broja obrtaja mešalice sa 250 rpm na 300 rpm (Slika 25, b). Intenziviranjem mešanja i brzina procesa i sorbovana količina jona metala rastu. Porast brzine procesa je u vezi sa smanjenjem debljine graničnog sloja koje se javlja sa porastom brzine mešanja. Smanjenje debljine graničnog sloja dovodi do smanjenja otpora difuziji kroz film fluida, te je difuzija olakšana [204].

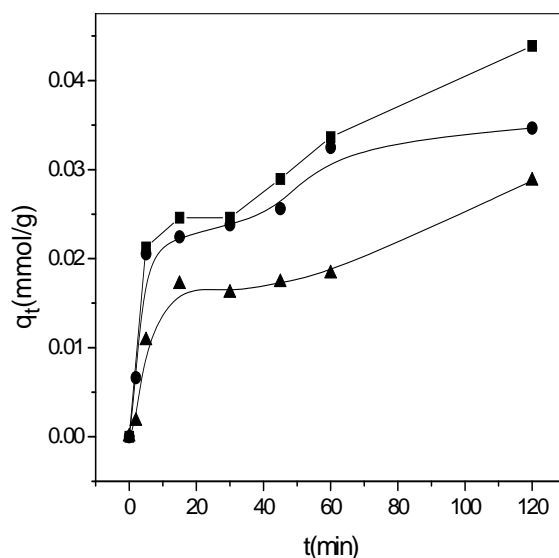


Slika 25. Kinetika sorpcije Cu(II)- jona (a) HAP-om i (b) zeolitom, u funkciji brzine mešanja. Brzina mešanja (rpm): (●) 250, (▲) 300 i (▼) 400.

4.4.2.4 Efekat granulacije sorbenta

Sintetički HAP je dobijen u vidu praha koji je bilo nemoguće razdvojiti na frakcije značajno različitih veličina čestica, te je uticaj granulacije sorbenta je ispitan samo upotrebom zeolit kao sorbenta.

Proces sorpcije jona Cu(II) zeolitom usporava se sa porastom veličine čestica (Slika 26). Najefikasnije je uklanjanje Cu(II)-jona u sistemu koji sadrži najsitnije čestice, a nešto manja količina je sorbovana zeolitom granulacije 0,361 mm - 1 mm. Najmanji sorpcioni kapacitet u datom vremenu t je uočen u sistemu sa najkрупnijom granulacijom sorbenta. Ovi rezultati su očekivani, s obzirom na činjenicu da sa porastom veličine čestica opada njihova specifična površina, a samim tim i broj aktivnih centara odgovornih za vezivanje sorbata iz rastvora.



Slika 26. Kinetika sorpcije Cu(II)- jona zeolitom, u funkciji granulacije sorbenta. Veličina čestica (mm): (■) < 0,1, (●) 0,361 - 1 i (▲) 1 - 3.

4.5 RAVNOTEŽA U SUDU SA MEŠANJEM

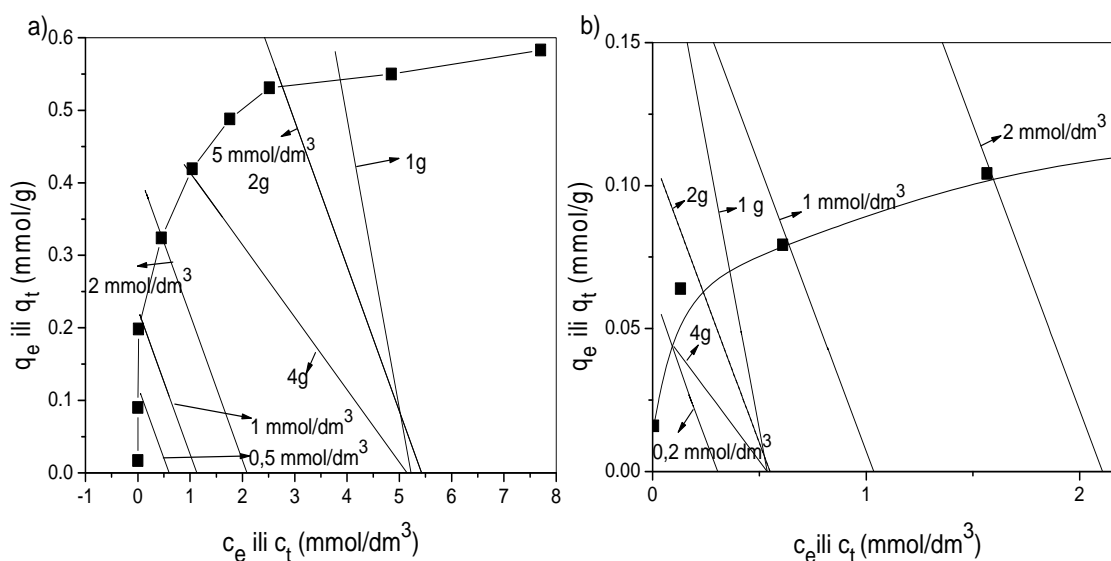
Za razliku od sorbovane količine jona metala u datom vremenu, koja zavisi od svih ispitanih procesnih varijabla (koncentracija metala, masa i granulacija sorbenta, brzina mešanja), sorbovane količine nakon dostizanja ravnoteže, pri datoj temepraturi, zavise samo od mase sorbenta i koncentracije sorbata, u skladu sa jednačinom (29). Integracijom jednačine (29), dobija se:

$$q_t = V \cdot \frac{c_o - c_t}{m_s} \quad (58)$$

Na grafiku zavisnosti sorbovane količine od koncentracije metala u rastvoru, za bilo koje vreme t, pre ili nakon dostizanja ravnoteže, jednačinom (58) je data prava nagiba

($-V/m$) i odsečkom $V \cdot c_0/m$, koja se naziva operativna linija. Ukoliko se na grafiku na kome su prikazane sorpcione izoterme, ucrtaju operativne linije, vrednosti q_e i c_e se očitavaju, kao koordinate tačaka koje predstavljaju njihov presek. Ovaj način određivanja ravnotežnih sorpcionih kapaciteta je daleko pogodniji od eksperimentalnog određivanje maksimalnih sorpcionih kapaciteta, pri različitim koncentracijama čvrste i tečne faze. Jednačina (58) potvrđuje činjenicu da sa porastom mase sorbenta opada sorbovana količina jona data po jedinici mase sorbenta, jer u tom slučaju apsolutna vrednost nagiba operativne linije opada.

Na Slici 27 su prikazane eksperimentalno definisane sorpcione izoterme i operativne linije.



Slika 27. Sorpcione izoterme i operativne linije a) HAP i b) zeolit.

Sorpcioni kapaciteti HAP-a (Slika 27, a) u rastvorima različitih koncentracija ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, 10^{-3} mol/dm³, $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) iznose 0,109 mmol/g, 0,210 mmol/g, 0,324 mmol/g i 0,533 mmol/g, dok se nakon uravnotežavanja rastvora najviše koncentracije sa 1g i 4g sorbenta veže 0,55 mmol/g i 0,41 mmol/g Cu(II)- jona. Sa Slike 27,b se mogu očitati vrednosti sorbovane količine Cu(II)- jona nakon uravnotežavanja 2g zeolita sa rastvorom metala početnih koncentracija $2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, 10^{-3} mol/dm³ and $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ koje iznose 0,045 mmol/g, 0,067 mmol/g, 0,080 mmol/g and 0,10 mmol/g, respektivno. Takođe ovi kapaciteti za slučaj ravnoteže rastvora početne koncentracije $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ i 1 g i 4 g sorbenta, iznose 0,071 mmol/g i 0,044 mmol/g, redom.

Kapaciteti određeni pomoću operativnih linija su u skladu sa kapacitetima dobijenim u eksperimentima u kojima je ispitivan uticaj mase sorbenta i koncentracije sorbata (Slika 23 i 24), što potvrđuje reproduktivnost eksperimentalnih rezultata.

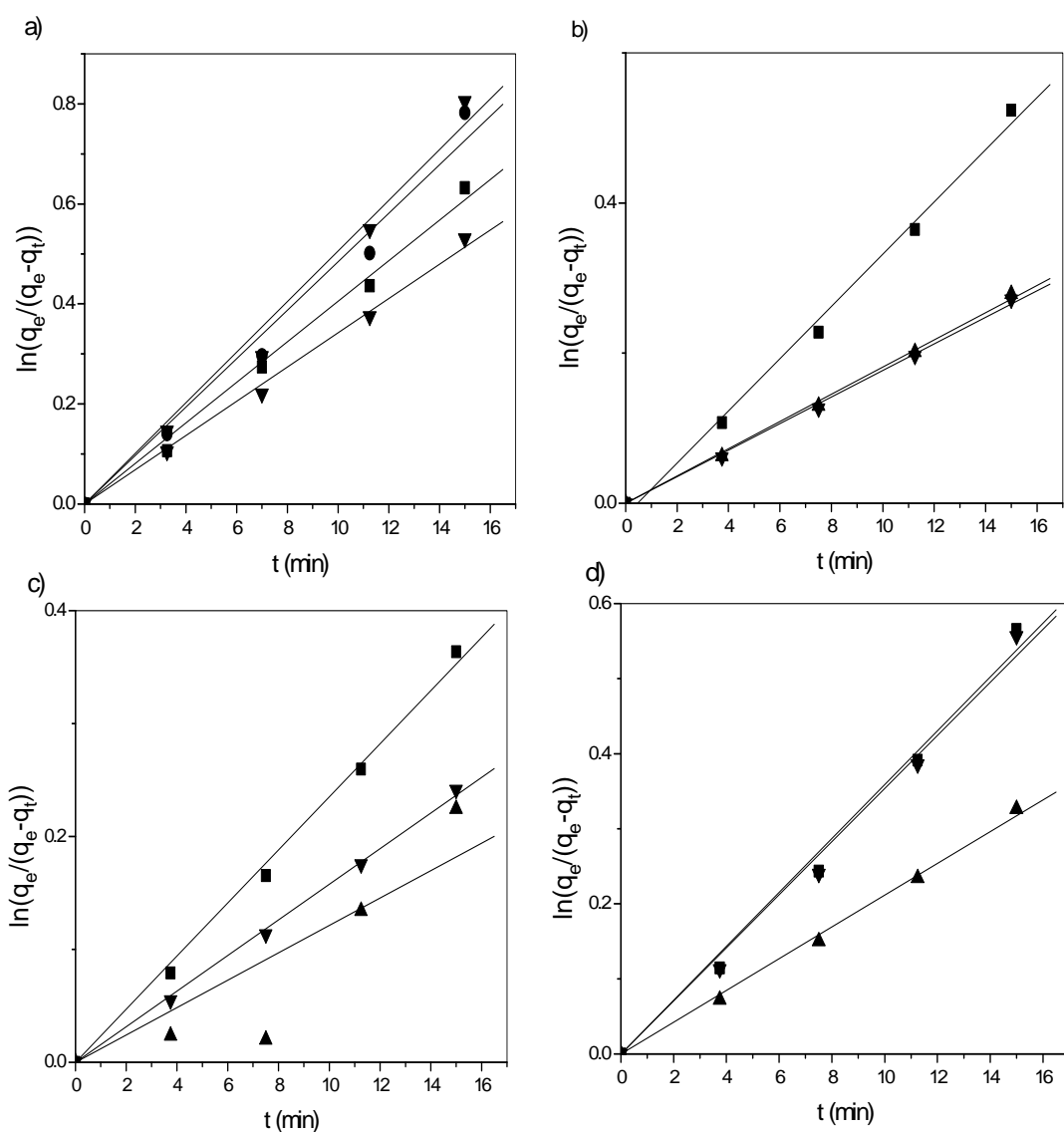
4.6 PRENOS MASE

o Šejker

Rezultati kinetičkih eksperimenata su korišćeni za određivanje koeficijenata prenosa mase. Na osnovu sorpcionih izoterma su izračunate vrednosti Langmuir-ovih konstanti koje iznose redom za HAP, zeolit, glinu i dijamin 5,062 dm³/mmol; 4,397 dm³/mmol; 4,956 dm³/mmol i 13,734 dm³/mmol, tj. 79,72 dm³/g; 69,24 dm³/g; 78,05 dm³/g i 216,28 dm³/g. Kako je koncentracija čvrste faze u sistemu $m_s = 5 \text{ g/dm}^3$, proizvod $K_d \cdot m_s$ je u opsegu 346 - 1081, te je njegova recipročna vrednost dovoljno mala u odnosu na ostale članove u izrazu (40), da se može zanemariti ($1/ K_d \cdot m_s \rightarrow 0$). U skladu sa prethodnim, F&S model se svodi na M&W model ukoliko su vrednosti K_d (dm³/g) i m_s dovoljno velike, što je slučaj sa svim sorpcionim sistemima ispitanim u ovom radu. Primenljivost M&W modela je ograničena samo za slučaj kada je $c_t \ll c_e$. Ovaj uslov je ispunjen na samom početku ispitanih procesa, te je za izračunavanje koeficijenta prenosa mase primenjen Boyd-ov model koji je validan u širem vremenskom intervalu. Fitovanjem eksperimentalnih rezultata primenom Boyd-ovog modela (jednačina 38) za prvih 15 minuta, izračunati su zapreminski koeficijenti prenosa mase ($k_f a$) (Tabele 10 i 11). Zavisnosti $\ln(q_e/(q_e - q_t))$ u funkciji od vremena su date na Slici 28.

Tabela 10. Zapreminski koeficijenti prenosa mase kroz film fluida tokom sorpcije Cu(II)- jona iz rastvora različitih koncentracija, neporoznim sorbentima

	Glina	Dijamin
c_0 (mol/dm ³)	$k_f a$ (1/min)	
$5 \cdot 10^{-4}$	0,023	0,036
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,012	0,021
$5 \cdot 10^{-3}$	0,016	0,035



Slika 28. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cu(II)- jona na šejkeru a) HAP-om, b) zeolitom, c) glinom i d) dijatomitom korišćenjem Boyd-ovog modela. Inicijalne koncentracije (mol/dm^3): (■) $5 \cdot 10^{-4}$, (●) 10^{-3} , (▲) $2,5 \cdot 10^{-3}$ i (▼) $5 \cdot 10^{-3}$.

Difuzija u porama sorbenta se dešava tokom sorpcije na HAP-u i zeolitu. Na rezultate dobijene sorpcionim eksperimentima primenjene su jednačine (43), (44) i (46). Kako je utvrđeno da se difuzija u filmu fluida dešava u prvih 15 minuta, neophodno je proces difuzije u porama posmatrati kao samostalan proces koji započinje u trenutku $t_0=15$ min kada je sorbovana količina q_{t0} . Na taj način se jednačine (43), (44) i (46) se prevode u izraze:

$$\ln \left(1 - \frac{q_t - q_{t0}}{q_e} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{4 \cdot D_{eff} \pi^2}{d_p^2} \cdot (t - t_0) \quad (59)$$

$$\frac{4 \cdot D_{eff} \pi^2}{d_p^2} (t - t_0) = \left[\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{q_t - q_{t0}}{q_e} \right)} \right]^2 \quad (60)$$

$$\ln \left(1 - \left(\frac{q_t - q_{t0}}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{4\pi^2 D_{eff}}{d_p^2} (t - t_0) \quad (61)$$

Crtanjem zavisnosti:

$$f(\text{jed.59}) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \ln \left(1 - \frac{q_t - q_{t0}}{q_e} \right) \text{ vs. } (t-t_0);$$

$$f(\text{jed.60}) = \left[\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{q_t - q_{t0}}{q_e} \right)} \right]^2 \text{ vs } (t-t_0) \text{ i}$$

$$f(\text{jed.61}) = -\ln \left(1 - \left(\frac{q_t - q_{t0}}{q_e} \right)^2 \right) \text{ vs. } (t-t_0), \text{ dobijaju se prave nagiba } B = \frac{4 \cdot D_{eff} \cdot \pi^2}{d_p^2}.$$

Dobijene zavisnosti su date na Slikama 29 i 30, a vrednosti nagiba u Tabeli 11.

Tabela 11. Vrednosti parametara k_{fa} i B za procese sorpcije HAP-om i zeolitom na šejkeru.

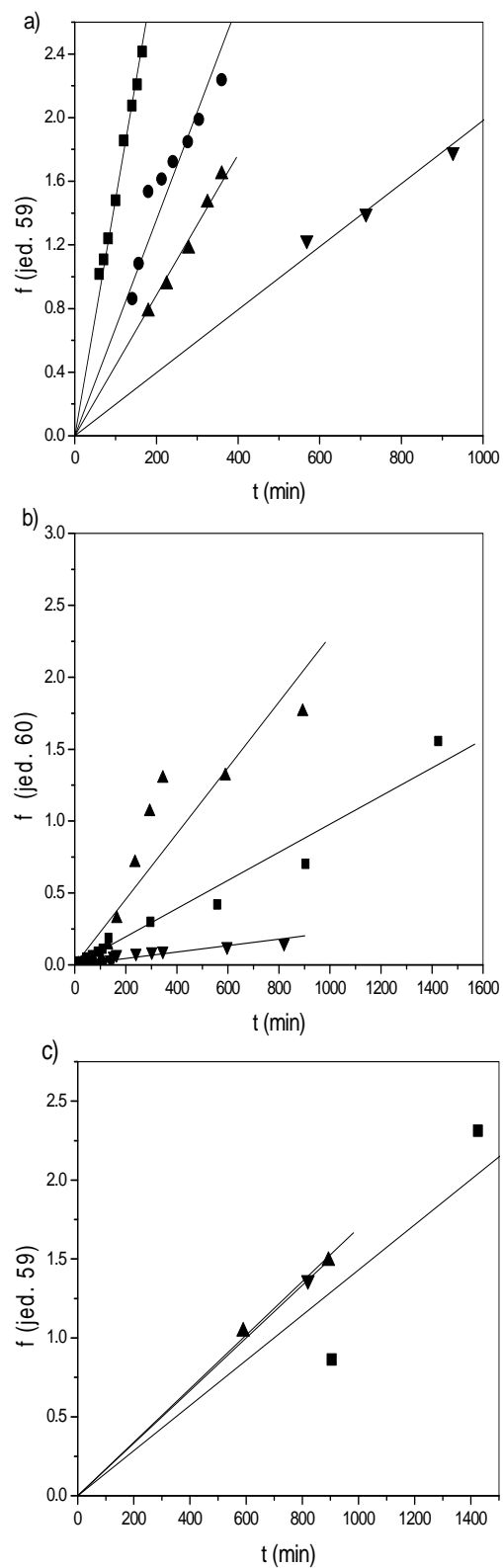
HAP				
c_0 (mol/dm ³)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
k_{fa} (1/min)	0,042	0,052	0,053	0,035
$B_{jed,60}$ (1/min)	0,0068	0,0026	0,0026	0,0012
$B_{jed,59}$ (1/min)	0,015	0,006	0,004	0,002
$B_{jed,61}$ (1/min)	0,005	0,0024	0,0023	0,0016
Zeolit				
c_0 (mol/dm ³)	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
k_{fa} (1/min)	0,033	0,018	0,017	
$B_{jed,60}$ (1/min)	0,003	0,0021	0,0021	
$B_{jed,59}$ (1/min)	0,001	0,0017	0,0017	
$B_{jed,61}$ (1/min)	0,001	0,0039	0,0015	

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabelama 10 i 11, može se zaključiti da su vrednosti $k_f a$ za sorpciju ispitanim sorbentima nezavisne od početne koncentracije Cu(II)- jona u rastvoru i variraju oko srednje vrednosti 0,046 1/min za HAP, 0,023 1/min za zeolit, 0,017 1/min za glinu i 0,031 1/min za dijamit. Variranja izračunatih koeficijenata su u okviru eksperimentalne greške. Na osnovu dimenzione analize, vrednost koeficijenta prenosa mase u filmu fluida zavisi samo od debljine graničnog sloja kroz koji joni metala difunduju [1]. U literaturi postoje podaci koji ukazuju da u pojedinim sorpcionim sistemima koeficijenti prenosa zavise i od koncentracije jona metala u rastvoru [128, 134, 135, 205]. Ovaj fenomen se objašnjava činjenicom da je mehanizam vezivanja jona za površinu sorbenta jonska izmena, pri čemu dolazi do otpuštanja izmenjivih katjona sa površine sorbenta, te se stvara koncentracioni gradijent suprotnog smera. U obzir se moraju uzeti i električni efekti, jer dolazi do odbijanja pozitivno naelektrisanih jona. Na osnovu rezultata prikazanih u ovom radu, postojanje suprotnostrujne difuzije odlazećih katjona, kao i elektrostatičko odbijanje istoimenih naelektrisanja nije očigledno, čemu je verovatno uzrok dovoljno velika masa fluida.

Iz prethodno navedenog proizlazi da je $k_f a$ kod neporoznih sorbenata funkcija veličine čestica, tj. najveći je za najsitnije čestice jer je i specifična površina veća. Dobijene vrednosti $k_f a$ opadaju u nizu HAP>dijamit>zeolit>glina, mada bi verovatno ovaj redosled bio drugačiji da su čestice zeolita sitnije, jer bi $k_f a$ za sorpciju na zeolitu bio veći.

Usklađenost eksperimentalnih rezultata u prvih 15 min sa Boyd-ovim modelom ukazuje da na brzinu ovog dela procesa utiče samo otpor u filmu fluida. Ovaj zaključak se može potkrepiti činjenicom da dati model predskazuje mnogo veće koncentracije jona u rastvoru nego što su izmerene za $t > 15$ min. Tako, na primer, na osnovu ovog modela je izračunata koncentracija Cu(II)- jona u rastvoru nakon 30 min sorpcije u sistemu $5 \cdot 10^{-3}$ /HAP je 0,77 mmol/dm³. Izmerena koncentracija je znatno niža (0,23 mmol/dm³), što ukazuje da se proces značajno usporava nakon 15 minuta.

Poređenje $k_f a$ vrednosti je otežano s obzirom na to da je $k_f a$ funkcija vrste sorbenta i sorbata, tipa adsorbera, kao i uslova odvijanja procesa. Takođe, vrednosti $k_f a$ su definisane za veoma mali broj sorpcionih sistema. Objavljena je vrednost od 0,0157 1/min, za zapreminski koeficijent prenosa mase jona Cu²⁺ biosorbentom dobijenim preradom korenja [137]. Takođe, ispitana je sorpcija jona Cu²⁺ modifikovanim zeolitom u sistemu gde su pojedinačne šarže uravnotežavane na horizontalnom šejkeru. Utvrđeno je da k_f varira u opsegu $1,128 \cdot 10^{-3}$ - $0,744 \cdot 10^{-3}$ m/min, u zavisnosti od eksperimentalnih uslova [134].

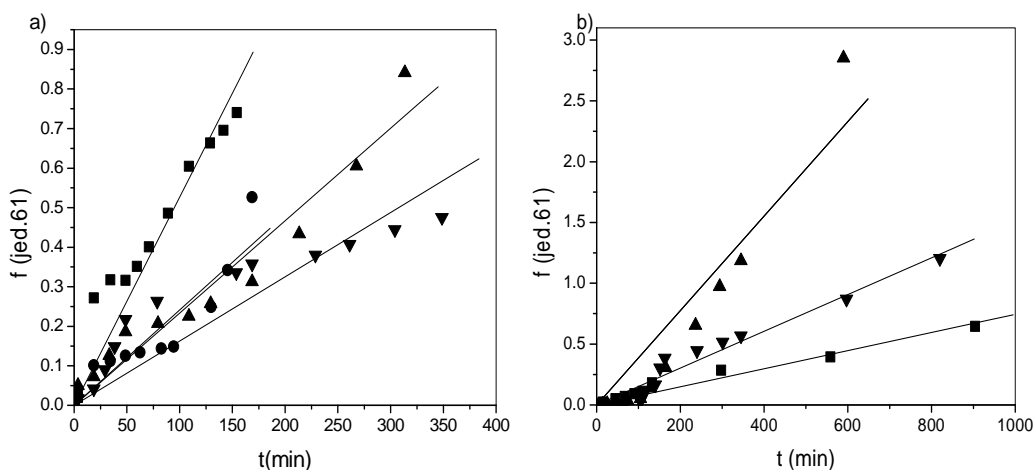


Slika 29. Određivanje efektivnih difuzivnosti za sorpciju na šejkeru a) HAP-om primenom jednačine (59), b) zeolitom primenom jednačine (60) i c) zeolitom primenom jednačine (59). Inicijalne koncentracije (mol/dm³): (■) $5 \cdot 10^{-4}$, (●) 10^{-3} , (▲) $2,5 \cdot 10^{-3}$ i (▼) $5 \cdot 10^{-3}$.

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 11, uočava se pad vrednosti B sa porastom početne koncentracije rastvora za sorpciju HAP-om. Naime, pri višim koncentracijama jona metala u rastvoru, difuzija u porama sorbenta je otežana prisustvom suprotnostrujne difuzije odlazećih katjona kao i njihovim elektrostatičkim odbijanjem, s obzirom na veoma malu zapreminu pora, gde ovi efekti ne mogu biti zanemarljivi. Nasuprot tome, svaki od testiranih modela pokazuje da B nije funkcija inicijalne koncentracije za sorpciju zeolitom. Dobijene vrednosti variraju u zavisnosti od primenjenog matematičkog modela, kao i efektivne difuzivnosti date u Tabeli 12. Uočljivo je da su vrednosti B značajno niže od vrednosti k_{fa} , što znači da se prvo dešava znatno brža difuzija u filmu fluida, a zatim difuzija u porama.

Tabela 12. Vrednosti D_{eff} za procese sorpcije HAP-om i zeolitom na šejkeru.

HAP				
c_0 (mol/dm ³)	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$D_{eff, jed, 60} \cdot 10^{-14}$ (1/min)	15,5	5,93	5,93	2,74
$D_{eff, jed, 59} \cdot 10^{-14}$ (1/min)	34,2	13,7	9,13	4,56
$D_{eff, jed, 61} \cdot 10^{-14}$ (1/min)	11,4	5,48	5,25	3,65
Zeolit				
c_0 (mol/dm ³)	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
$D_{eff, jed, 60} \cdot 10^{-13}$ (1/min)	4,87	3,41	3,41	
$D_{eff, jed, 59} \cdot 10^{-13}$ (1/min)	1,62	2,76	2,76	
$D_{eff, jed, 61} \cdot 10^{-13}$ (1/min)	1,62	6,33	2,43	



Slika 30. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cu(II)- jona na šejkeru a) HAP-om, b) zeolitom korišćenjem Vermeulen-ovog modela. Inicijalne koncentracije (mol/dm³): (■) $5 \cdot 10^{-4}$, (●) 10^{-3} , (▲) $2,5 \cdot 10^{-3}$ i (▼) $5 \cdot 10^{-3}$.

o Sud sa mešalicom

Eksperimentalni rezultati dobijeni u sudu sa mešanjem, gde je ispitana sorpcija Cu(II)- jona zeolitom i HAP-om, obrađeni su odabranim matematičkim modelima. Koeficijenti prenosa mase kroz film fluida u funkciji od parametara procesa, izračunati su primenom Boyd-ovog modela izvedenog za difuziju u filmu fluida (jednačina 38). Uzimajući u obzir da je difuzija u filmu značajna samo u prvih 15 minuta u procesu sorpcije na šejkeru, za ova izračunavanja su uzeta kraća vremena od 10 min. Preliminarnim proračunima je utvrđeno da se difuzija u filmu fluida oko čestica HAP-a u sudu sa mešanjem skoro trenutno završi, te za opisivanje difuzije u porama koristimo jednačine (43), (44) i (46), gde crtanjem zavisnosti:

$$f(\text{jed.43}) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \text{ vs. } t \text{ i}$$

$$f(\text{jed.44}) = \left[\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{q_t}{q_e} \right)} \right]^2 \text{ vs. } t$$

$$f(\text{jed.46}) = -\ln \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) \text{ vs. } t$$

dobijamo prave nagiba B. Na rezultate sorpcije zeolitom koristimo iste zavisnosti kao i kod šejkera, s tim što je $t_0=10$ min.

Vrednosti k_{fa} za difuziju u filmu kao i vrednosti nagiba B za difuziju u porama date su u Tabeli 13.

Vrednosti zapreminskih koeficijenata prenosa mase, zavise od svih ispitanih parametra i kreću se od oko 0,29 1/min do 1,53 1/min za sorpciju na HAP-u, tj. od 0,19 1/min do 0,032 1/min za sorpciju na zeolitu, u zavisnosti od uslova odvijanja procesa. Poredjenjem k_{fa} za rastvore istih početnih koncentracija, na šejkeru (Tabela 11) i u sudu sa mešanjem (Tabela 13), izvodi se zaključak da su više vrednosti dobijene za sorpciju u sudu sa mešanjem, što je i očekivano, jer intenzivnije mešanje ubrzava difuziju u filmu. Dobijene vrednosti k_{fa} na šejkeru su 7 puta niže za sorpciju HAP-om odnosno oko 5 puta niže za sorpciju zeolitom nego vrednosti dobijene u sistemu sa mešalicom. Razlog tome je što u eksperimentima na šejkeru nije obezbeđeno idealno mešanje, odnosno uvek je nešto sorbenta bilo istaloženo na dnu suda, pri čemu je onemogućen pristup sorbatu svim aktivnim centrima sorbenta.

Zapreminski koeficijent prenosa mase blago opada sa porastom početne koncentracije rastvora bakar (II) jona za sorpciju HAP-om. Masa sorbenta ne utiče na k_{fa} , a dobijene vrednosti variraju oko 0,330 1/min, pri čemu su odstupanja u okviru

eksperimentalne greške. Takođe se uočava i nezavisnost $k_f a$ od brzine mešanja, što ukazuje na činjenicu da je tokom sorpcije HAP-om otpor difuziji u filmu fluida zanemarljiv. Dobijeni trend promene $k_f a$ sa promenom koncentracije i brzine mešanja ukazuju na to da se sorpcija na površini čestica veoma brzo završi i da je i u prvih 10 minuta procesa difuzija u porama značajna.

Tabela 13. Vrednosti parametara $k_f a$ i B za procese sorpcije HAP-om i zeolitom u sudu sa mešanjem.

	HAP				Zeolit			
	$k_f a$ (1/min)	$B_{jed,44}$	$B_{jed,43}$	$B_{jed,46}$	$k_f a$ (1/min)	$B_{jed,60}$	$B_{jed,59}$	$B_{jed,61}$
1g	0,29	0,108	0,119	0,102	0,190	0,0022	0,0010	0,0022
2g	0,34	0,114	0,117	0,102	0,085	0,0019	0,0014	0,0016
4g	0,36	0,205	0,147	0,145	0,110	0,0020	0,0013	0,0020
$2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³					0,111	0,0025	0,0008	0,0020
$5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ³	1,53	-	-	-	0,085	0,0019	0,0014	0,0016
10^{-3} mol/dm ³	0,53	0,393	0,358	0,325	0,120	0,0017	0,0029	0,0014
$2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	0,37	0,270	0,269	0,227	0,136	0,0004	0,0002	0,0003
$5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm ³	0,34	0,114	0,117	0,118				
250 rpm	0,34	0,114	0,117	0,102	0,085	0,0019	0,0014	0,0016
300 rpm	0,32	0,105	0,085	0,083	0,115	0,0008	0,0070	0,0013
400 rpm	0,33	0,193	0,132	0,132	0,126	0,0015	0,0083	0,0011
<0,1mm					0,085	0,0019	0,0014	0,0016
0,361-1 mm					0,070	0,0007	0,0003	0,0008
1-3 mm					0,032	0,0008	0,0005	0,0004

Za proces sorpcije na zeolitu, izračunate vrednosti $k_f a$ ne zavise od mase sorbenta kao ni koncentracije rastvora, što je i očekivano. Da difuzija kroz granični sloj utiče na brzinu procesa sorpcije zeolitom, uočava se iz činjenice da sa porastom brzine

mešanja $k_f a$ generalno raste. Ovaj porast $k_f a$ nije direktno proporcionalan porastu brzine mešanja. Povećanje brzine mešanja sa 250 rpm na 300 rpm u najvećoj meri utiče na povećanje $k_f a$ što se može pripisati porastu smicajnog napona koji dovodi do smanjenja debljine graničnog sloja fluida, a daljim povećanjem na 400 rpm $k_f a$ se ne menja značajno. S druge strane, $k_f a$ vrednosti tokom sorpcije HAP-om su veće od vrednosti dobijenih za zeolit jer su čestice sintetičkog HAP-a sitnije i od najsitnije ispitane granulacije zeolita, a poznato je da sa smanjenjem veličine čestica opada debljina graničnog sloja i otpor difuziji u filmu [128].

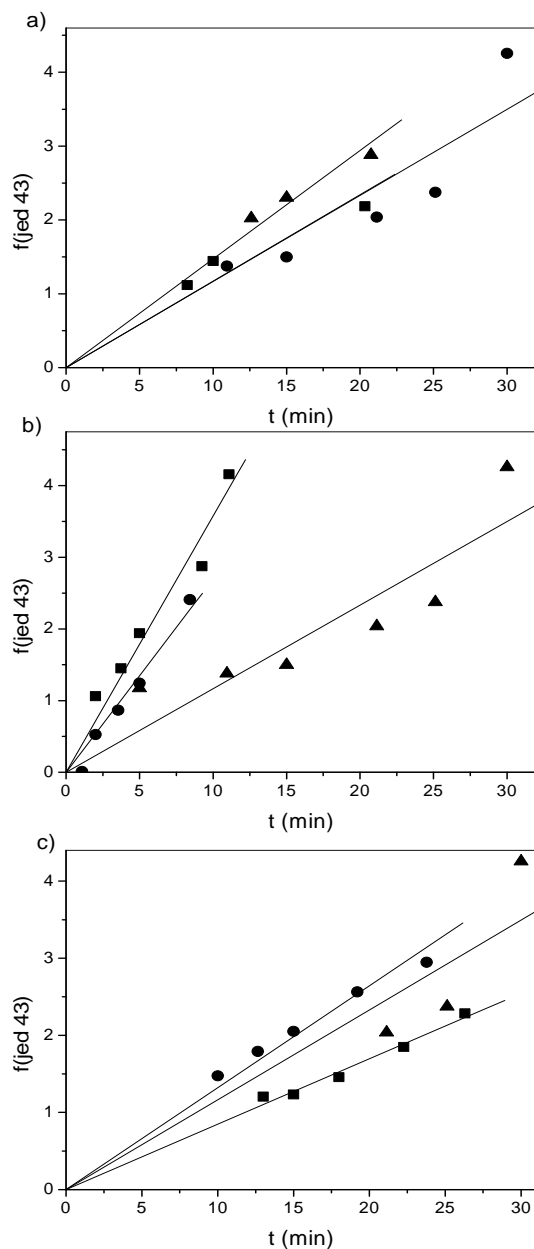
Sa porastom veličine čestica zeolita, $k_f a$ opada. Ukoliko su čestice zeolita sitnije od 1 mm, granulacija utiče u znatno manjoj meri na brzinu procesa, jer izračunate vrednosti $k_f a$ su relativno bliske. Međutim, upotrebom krupnijih čestica, od 1mm - 3 mm, $k_f a$ opada oko 2 puta, što je u vezi sa padom specifične površine. U literaturi je pokazano da u slučaju sorpcije Cu^{2+} sorbentom koštanog porekla, vrednosti koeficijenta prenosa mase kroz film (k_f) opadaju sa porastom veličine čestica, pri čemu je k_f za najkrupnije čestice veličine 710 μm - 1000 μm niža za oko 15 % u odnosu na vrednost dobijene za najsitniju granulaciju (250 μm - 355 μm) [128].

Rezultati fitovanja modelima koji opisuju difuziju u porama za sorpciju HAP-om (Slika 31 i 33) ukazuju na to da vrednosti B (Tabela 13) ne zavise od mase sorbenta, kao ni od broja obrtaja mešalice. Kao što je dobijeno i u eksperimentima na šejkeru, nagibi pravih B opadaju sa porastom koncentracije usled suprotnostrujne difuzije odlazećih katjona sa površine sorbenta. Porast koncentracije metala od $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ za procese na šejkeru prouzrokuje pad B od 0,015 1/min do 0,002 1/min, dok za proces sa mešalicom B opada od 1,53 1/min do 0,34 1/min. Značajno veće vrednosti B dobijene za sorpciju u sudu sa mešanjem ukazuju da nisu za sorpciju odgovorne mikropore, već mezopore, kao i to da mešanje u šejkeru nije dovoljno za održavanje sorbenta u suspenziji.

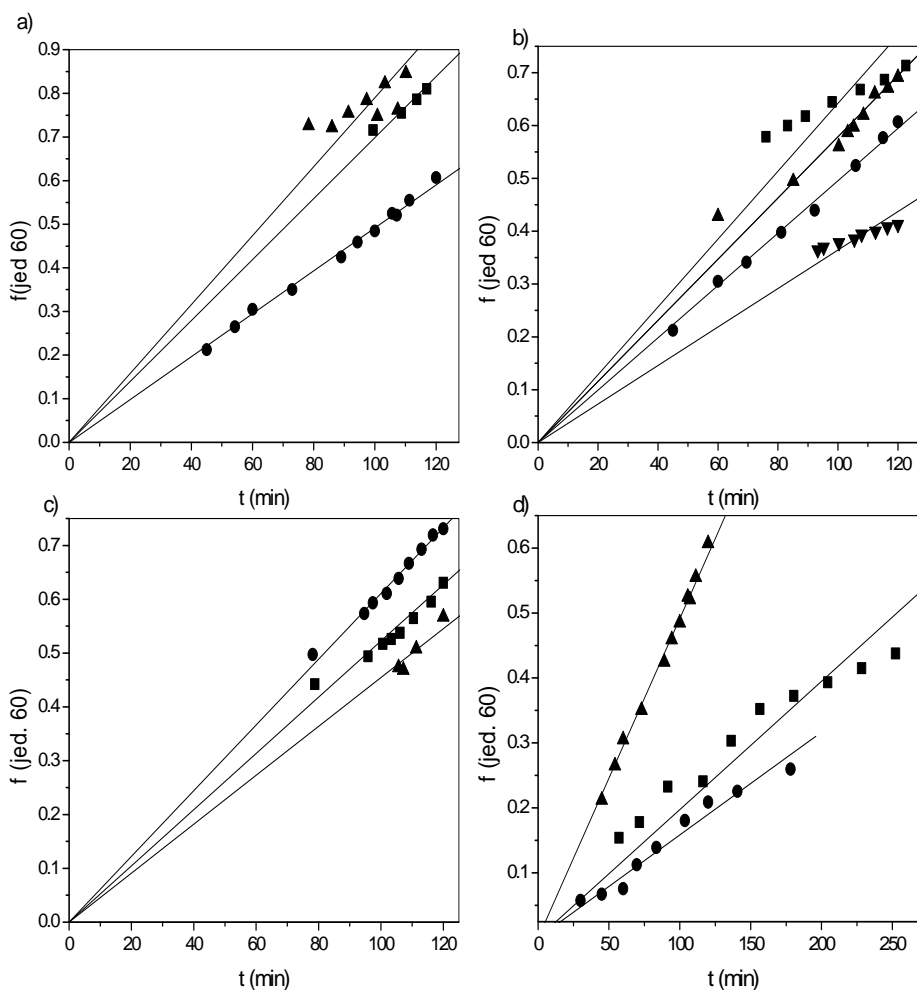
Vrednosti $k_f a$ su veće od vrednosti B, kao i kod šejkera, s tim što su ove razlike daleko manje u slučaju suda sa mešanjem, što ukazuje na to da se difuzija u filmu fluida praktično trenutno završi. Ovo je još jedna potvrda da je otpor u filmu fluida tokom sorpcije HAP-om u sudu sa mešanjem zanemarljiv.

Na Slikama 32 i 34 su grafički prikazani načini definisanja vrednosti B za sorpciju zeolitom. U Tabeli 13 su upoređene njihove vrednosti dobijene različitim modelima. Svaki od primenjenih modela ukazuje da B nije funkcija mase sorbenta u sudu, kao ni broja obrtaja mešalice, dok sa porastom veličine čestica B opada. Jednačine (60) i (61) predviđaju pad B sa porastom početne koncentracije, dok vrednosti dobijene

iz jednačine (59) nemaju trend. Kako je veći broj eksperimentalnih tačaka korišćen za fitovanje podataka izrazima (60) i (61), ove vrednosti smatraćemo pouzdanijim. Takođe, podjednako dobra primenljivost ova dva modela se uočava i u relativno bliskim vrednostima $B_{jed. 60}$ i $B_{jed. 61}$. Efektivne difuzivnosti izračunate izabranim modelima su date u Tabeli 14.



Slika 31. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cu(II)- jona HAP-om u sudu sa mešanjem, korišćenjem Boyd-ovog modela, u zavisnosti od: a) mase sorbenta (g): (■) 1, (●) 2, (▲) 4; b) koncentracije rastvora (mol/dm^3): (■) 10^{-3} (●) $2 \cdot 10^{-3}$, (▲) $5 \cdot 10^{-3}$ i c) brzine mešanja (rpm): (■) 250, (●) 300, (▲) 400.

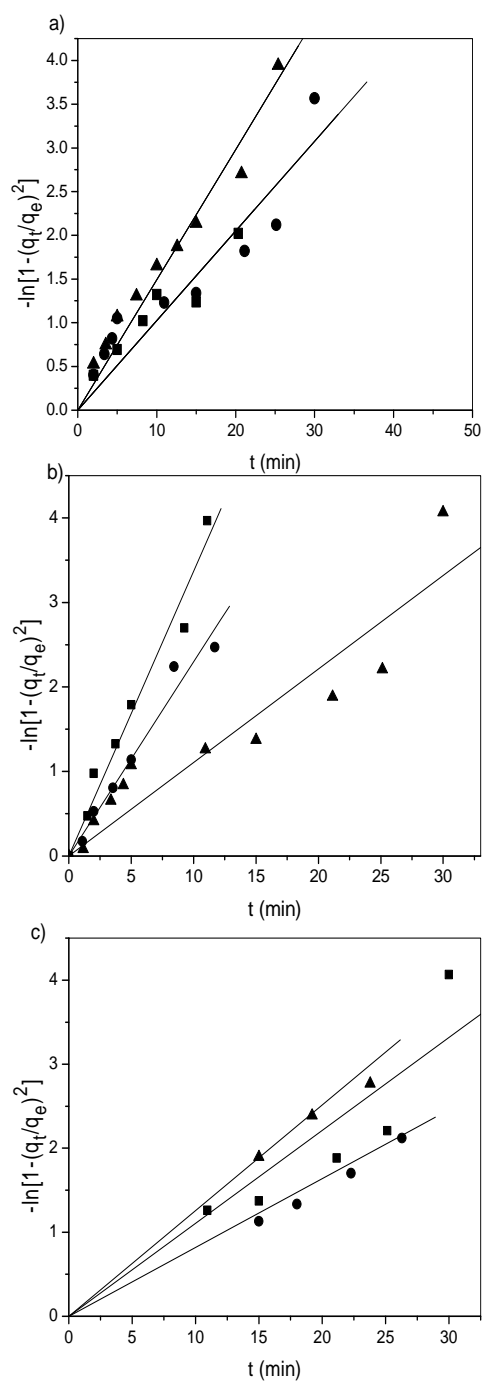


Slika 32. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cu(II)-jona zeolitom u sudu sa mešanjem korišćenjem jednačine (60) u zavisnosti od: a) mase sorbenta (g): (■) 1, (●) 2, (▲) 4; b) koncentracije rastvora (mol/dm³): (■) 2·10⁻⁴, (●) 5·10⁻⁴, (▲) 10⁻³ i (▼) 2·10⁻³; c) brzine mešanja (rpm): (■) 250, (●) 300, (▲) 400 i d) granulacije (mm): (■) <0,1mm, (●) 0,361-1mm, (▲) 1-3 mm.

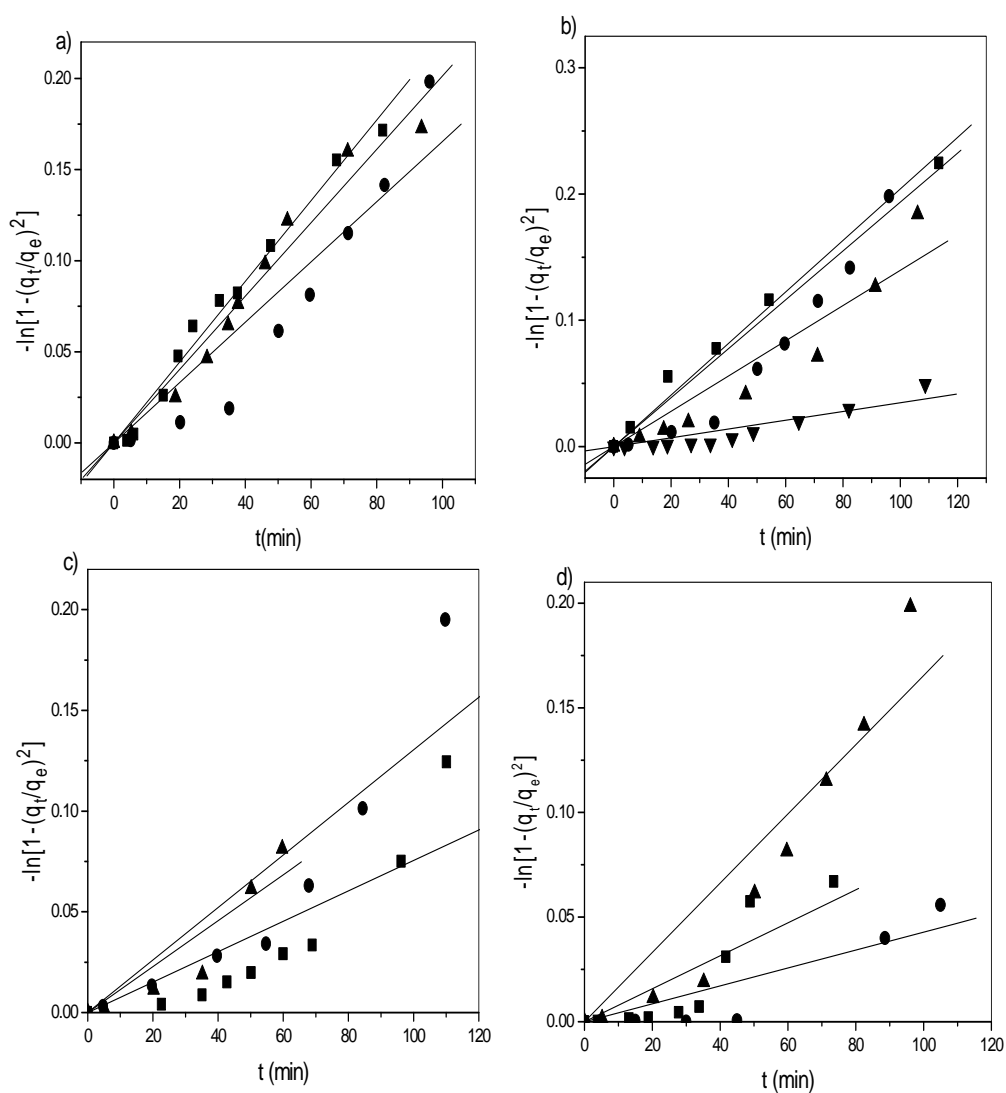
U literaturi se mogu pronaći zaključci da sa porastom veličine čestica efektivne difuzivnosti rastu što se objašnjava različitom raspodelom makropora i mezopora u krupnijim i sitnijim česticama [206]. Vrednosti izračunatih efektivnih difuzivnosti se mogu dovesti u vezu sa veličinom čestica:

$$D_{\text{eff, jed.61}} = 178,992 \cdot d_p^{1,988} \quad R^2=0,9999 \quad (62)$$

$$D_{\text{eff, jed.59}} = 76,830 \cdot d_p^{1,986} \quad R^2=0,9999 \quad (63)$$



Slika 33. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cu(II)- jona HAP-om u sudu sa mešanjem, korišćenjem Vermeulen-ovog modela, u zavisnosti od: a) mase sorbenta (g): (■) 1, (●) 2, (▲) 4; b) koncentracije rastvora (mol/dm³): (■) 10^{-3} (●) $2 \cdot 10^{-3}$, (▲) $5 \cdot 10^{-3}$ i c) brzine mešanja (rpm): (■) 250, (●) 300, (▲) 400.



Slika 34. Fitovanje eksperimentalnih rezultata sorpcije Cu(II)- jona zeolitom u sudu sa mešanjem korišćenjem Vermeulen-ovog modela, u zavisnosti od: a) mase sorbenta (g): (■) 1, (●) 2, (▲) 4; b) koncentracije rastvora (mol/dm³): (■) $2 \cdot 10^{-4}$, (●) $5 \cdot 10^{-4}$, (▲) 10^{-3} i (▼) $2 \cdot 10^{-3}$; c) brzine mešanja (rpm): (■) 250, (●) 300, (▲) 400 i d) granulacije (mm): (■) <0,1mm, (●) 0,361-1mm, (▲) 1-3 mm.

Tabela 14. Vrednosti D_{eff} za procese sorpcije HAP-om i zeolitom u sudu sa mešanjem

		HAP			Zeolit		
		$D_{eff} \cdot 10^{12}$ (m ² /min)			$D_{eff} \cdot 10^{13}$ (m ² /min)		
		Jed. 43	Jed. 42	Jed. 45	Jed. 59	Jed. 58	Jed. 60
1	m_s (g)	2,46	2,72	2,33	3,57	1,62	3,57
2		2,60	2,67	2,33	3,08	2,27	2,60
4		4,68	3,35	2,99	3,25	2,11	3,25
$2 \cdot 10^{-4}$	c_0 (mol/dm ³)				4,06	1,30	3,25
$5 \cdot 10^{-4}$		-	-	-	3,08	2,27	2,60
10 ⁻³		8,97	8,17	7,42	2,76	4,71	2,27
$2 \cdot 10^{-3}$		6,16	6,14	5,18	0,649	0,325	0,487
$5 \cdot 10^{-3}$		2,60	2,67	2,33			
250	N (rpm)	2,60	2,67	2,33	3,08	2,27	2,60
300		2,40	1,94	1,23	1,30	11,4	2,11
400		4,40	3,01	2,21	2,43	13,5	1,79
<0,1	d_p (mm)				3,08	2,27	2,60
0,361-1					83,2	35,7	95,1
1-3					709,9	304,3	811,4

Efektivna difuzivnost je kombinacija površinske difuzivnosti i difuzije u porama:

$$D_{eff} = D_p + \rho_p \cdot D_s \frac{\partial q}{\partial c} \quad (64)$$

Površinska difuzivnost je funkcija pokrivenosti površine [129], dok je D_p konstanta. Uzrok varijabilnosti izračunatih efektivnih difuzivnosti može biti visok udeo površinske difuzije u ukupnom mehanizmu difuzije. Takođe je publikovano da za slučaj sistema čija se ravnoteža dobro opisuje Langmuir-ovom izotermom, difuzivnosti nisu konstantne tj. njihov pad se uočava sa porastom koncentracije jona metala u rastvoru [206]. U ovom radu je pokazano da se ravnoteža u ispitanim sorpcionim sistemima dobro opisuje Langmuir-ovim modelom, te je u skladu sa prethodnim, očekivano da se dobiju koncentraciono zavisne vrednosti efektivnih difuzivnosti.

Vrednosti efektivnih difuzivnosti Cu(II)-jona tokom sorpcije različitim sorbentima variraju u veoma širokom opsegu, što je prikazano u Tabeli 15.

Dobijene efektivne difuzivnosti prikazane u ovom radu se kreću u opsegu objavljenih efektivnih difuzivnosti jona Cu(II) u različitim poroznim materijalima. Takođe, kako je molekulska difuzivnost Cu²⁺ jona u vodi $6,47 \cdot 10^{-10}$ m²/s [129], tj. $4,02 \cdot 10^{-8}$ m²/min, bilo je očekivano da su vrednosti D_{eff} unutar čestica sorbenata niže.

Tabela 15. Pregled efektivnih difuzivnosti tokom sorpcije Cu(II)- jona različitim sorbentima.

Sorbent	D _{eff} (m ² /min)	Referenca
Zrna kalcijum-alginata	$8,52 \cdot 10^{-8}$	[122]
Piljevina kedra	$6,31 \cdot 10^{-10}$	[138]
Izlomljena cigla	$6,18 \cdot 10^{-10}$	
Modifikovan zeolit	$3,28 \cdot 10^{-11}$ - $1,60 \cdot 10^{-11}$	[134]
Koštani ugalj	$3,76 \cdot 10^{-9}$ - $6,66 \cdot 10^{-9}$	[129]
Hidrotalcit	$1,614 \cdot 10^{-15}$ - $0,954 \cdot 10^{-15}$	[135]
Korenje biljaka	$1,2 \cdot 10^{-8}$	[137]
Hitozan	$2,184 \cdot 10^{-8}$	[142]
Hitozan ukršten sa poliakrilamidom	$1,512 \cdot 10^{-8}$	
Hitozan ukršten sa poliakrilnom kiselinom	$5,928 \cdot 10^{-8}$	
Gel huminske kiseline	$4,752 \cdot 10^{-8}$	[207]
Tretirana piljevina kaučukovog drveta	$8,442 \cdot 10^{-12}$ - $19,220 \cdot 10^{-12}$	[139]
Biomasa Arthrobacter sp	$2,417 \cdot 10^{-7}$ - $2,61 \cdot 10^{-7}$	[111]
Alge	$1,92 \cdot 10^{-10}$	[208]
Otpad od algi	$2,7 \cdot 10^{-10}$	[97]
Granulisani otpad od algi	$1,38 \cdot 10^{-10}$	
Zeolit	$1,62 \cdot 10^{-13}$ - $811,4 \cdot 10^{-13}$	Ovaj rad
HAP	$2,74 \cdot 10^{-14}$ - $8,97 \cdot 10^{-12}$	

4.6.1 Dimenziona analiza

Primenom dimenzione analize dobijena je jednačina koja opisuje prenos mase oko izolovane sfere [209]:

$$Sh=2+0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (65)$$

gde je Reynolds-ov broj dat izrazom:

$$Re=v \cdot d_p / \nu \quad (66)$$

Za sudove sa mešanjem, periferna brzina $v=d_{imp}\cdot N$, pa je

$$Re=d_{imp}\cdot N\cdot d_p/\nu \quad (67)$$

Na osnovu jednačina (65), (66) i (67) koeficijent prenosa mase k_f zavisi samo od veličine čestica sorbenta i broja obrtaja mešalice, te su dobijeni rezultati prikazani u Tabeli 16.

Tabela 16. Vrednosti Re, Sh i k_f u funkciji od veličine čestica sorbenta i brzine mešanja

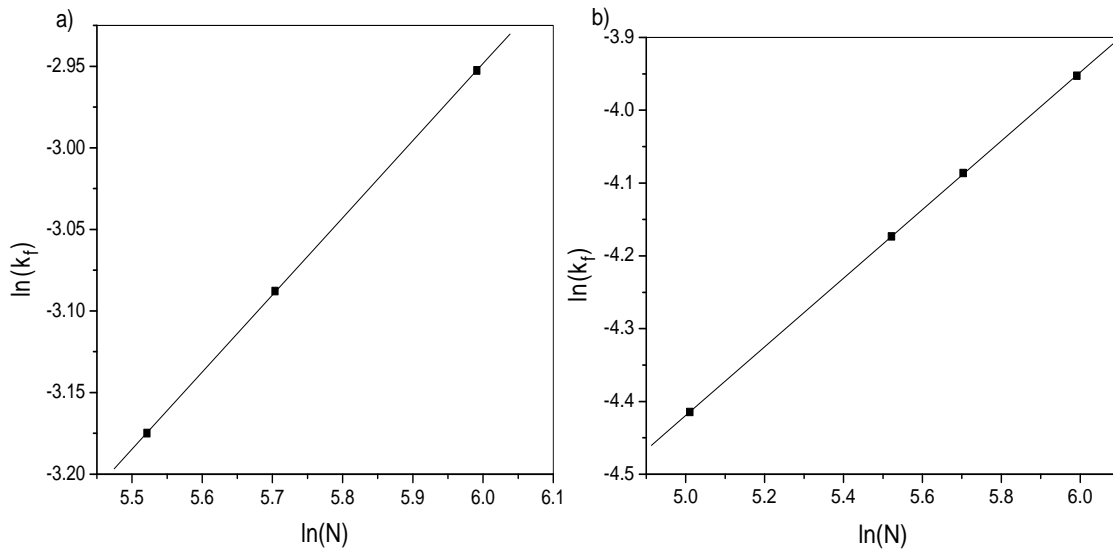
HAP				
N (rpm)	d_p (μm)	Re	Sh	k_f (m/min)
250	30	6,848	32,33	0,0418
300		8,217	35,23	0,0456
400		10,956	40,37	0,0522
Zeolit				
N (rpm)	d_p (mm)	Re	Sh	k_f (m/min)
250	< 0,1	18,260	31,72	0,0154
	0,361 - 1	138,890	83,97	0,0053
	1 - 3	456,500	150,61	0,0029
300	< 0,1	21,912	34,56	0,0168
400		29,216	39,60	0,0192

Izračunate vrednosti koeficijenta prenosa mase tokom sorpcije HAP-om i zeolitom rastu sa porastom brzine mešanja, pri čemu su veće vrednosti k_f dobijene u sistemima sa HAP-om.

Sa druge strane, sa porastom srednjeg prečnika čestica zeolita od 80 μm do 2 mm ovi koeficijenti opadaju više od pet puta (od 0,0154 m/min do 0,0029 m/min). U literaturi je za isti prirodni zeolit, i granulaciju 1-3 mm, publikovana vrednost koeficijenta prenosa mase Zn^{2+} od 0,0057 m/min [210], što je istog reda veličine kao i izračunat k_f u ovom radu za sorpciju jona Cu(II). Trend opadanja k_f prouzrokovan porastom veličine čestice opisana je za sorpciju Cu^{2+} jona koštanim ugljem [128] što je objašnjeno činjenicom da se sitnije čestice sorbenta brže kreću u sudu sa mešanjem, čime se smicajni napon na površini čestice povećava, redukujući granični sloj.

Količnik $k_f a$ (Tabele 11 i 13) i k_f (Tabela 16) za sorpciju datim sorbentom daje vrednost površine odgovorne za eksterni prenos mase, a . Dobijene vrednosti su relativno konstantne, pri čemu je prosečna vrednost za $a_{\text{HAP}} = 7 \text{ m}^2/\text{m}^3$, dok je prosečna $a_{\text{zeolit}} = 4 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

U literaturi su utvrđene empirijske korelacije između izračunatih koeficijenata prenosa mase i parametara procesa. Pokazano je da su zavisnosti koeficijenata prenosa mase sa procesnim varijabilama u log-log sistemu prave. Ovakve korelacije su uspostavljene za početnu koncentraciju rastvora, veličinu čestica i masu sorbenta kao varijabile za slučaj sorpcije boja na aktivnom uglju [211]. Za slučaj sorpcije boja na dolomitu [212] je pokazano da je zavisnost $\ln(k_f)$ - $\ln(N)$ linearna. Ista korelacije primenjena je na rezultate dobijene u ovom radu (Slika 35).



Slika 35. Zavisnost $\ln(k_f)$ - $\ln(N)$ za a) HAP i b) zeolit.

Na osnovu korelacionih parametara, izračunatih linearnom regresijom, dobijene su sledeće zavisnosti:

$$\text{za HAP} \quad k_f = 3,0786 \cdot 10^{-3} \cdot (N)^{0,47248} \quad (R^2 = 0,9999) \quad (68)$$

$$\text{za zeolit} \quad k_f = 1,1416 \cdot 10^{-3} \cdot (N)^{0,47122} \quad (R^2 = 0,9999) \quad (69)$$

tj.

$$\frac{k_{f,1}}{k_{f,2}} = \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^{0,47} \quad (70)$$

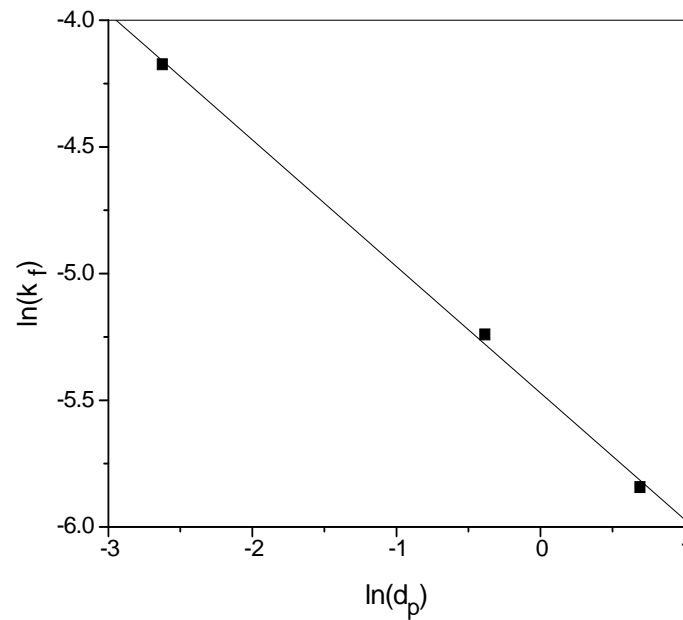
Dobijene empirijske jednačine se mogu koristiti za predskazivanje koeficijenata prenosa mase tokom sorpcije ispitanim sorbentima u datom opsegu brzina mešanja.

Identična zavisnost se može iskoristiti za predviđanje vrednosti koeficijenata prenosa mase za sorpciju Cu(II)- jona na zeolitu u zavisnosti od veličine čestica sorbenta. Na Slici 36 je prikazana funkcija $\ln(d_p)$ - $\ln(k_f)$. Dobijena je zavisnost koja se može prikazati jednačinom:

$$k_f = 4,207986 \cdot d_p^{-0,49923} \quad (R^2 = 0,9985) \quad (71)$$

tj.

$$\frac{k_{f,1}}{k_{f,2}} = \left(\frac{d_{p,2}}{d_{p,1}} \right)^{0,50} \quad (72)$$



Slika 36. Zavisnost $\ln(k_f)$ - $\ln(d_p)$ za zeolit.

5. ZAKLJUČAK

Predmet rada ove doktorske disertacije je bio ispitivanje sorpcije Cu(II)- jona sintetičkim HAP-om i prirodnim sorbentima zeolitom, glinom i diјatomitom, u cilju definisanja ravnoteže i kinetike procesa pri različitim uslovima. Na osnovu eksperimentalnih podataka i proračuna, izvedeni su sledeći zaključci.

Fizičko-hemijska karakterizacija je pokazala da se HAP sastoji od čistog nestehiometrijskog, kalcijum deficitarnog, kalcijum-hidroksiapatita, zeolit od klinoptilolita, dok je glina kompozit ilita, kaolinita i montmorilonita. Glavna faza u diјatomitu je amorfni silicijum-dioksid. Takođe, HAP i zeolit su okarakterisani kao mezoporozni sorbenti specifičnih površina 58 m²/g i 23 m²/g, redom, dok su se glina i diјatomit pokazali neporozni, nižih specifičnih površina od 8 m²/g i 5 m²/g. Definisana je pHPZC koja iznosi 6,6 za HAP, glinu i diјatomit, dok je kod zeolita nešto viša i iznosi 7,5. Dobijene vrednosti pHPZC HAP-a, gline i zeolita su u dobroj saglasnosti sa literaturom, dok pHPZC diјatomita do sada nije objavljena.

Ispitivanjem uticaja inicijalne pH vrednosti rastvora u opsegu od 2 - 10, pokazano je da se finalne pH vrednosti razlikuju u zavisnosti od ispitivanog sorbenta. Generalno, ravnotežne pH vrednosti najviše rastu sa porastom inicijalnih pH rastvora u oblasti 2 – 4. Oblast platoa, u kome su finalne pH vrednosti nezavisne od inicijalnih i koja ukazuje na puferska svojstva sorbenata, zavisi od vrste sorbenta i koncentracije jona metala u rastvoru. Dalje povećanje polaznih pH prouzrokuje porast i finalnih. Trend promene sorbovane količine jona metala prati promenu finalnih pH vrednosti, te sorbovane količine Cu(II)- jona rastu u oblasti inicijalnih pH < 4, pri čemu je količina jona metala uklonjenih iz rastvora je niža u odnosu na količinu uklonjenu u puferskoj oblasti, što se objašnjava povećanom rastvorljivoću sorbenata ili njihovih komponenti i kompeticijom Cu(II) i H⁺ jona u jako kiselim rastvorima. Oblast platoa karakteriše sorpcija nezavisna od inicijalne pH, dok porast finalnih pH vrednosti iznad 6 dovodi do 100 %-tnog uklanjanja Cu(II)- jona iz rastvora, što se objašnjava precipitacijom bakar – hidroksida.

Maksimalni sorpcioni kapaciteti prema Cu(II)-jonima, na sobnoj temperaturi, opadaju u nizu: HAP (0,585 mmol/g) > zeolit (0,128 mmol/g) > glina (0,098 mmol/g) > diјatomit (0,047 mmol/g). U datim eksperimentima je utvrđen pad pH vrednosti rastvora u odnosu na početnu, što ukazuje na postojanje mehanizma specifične sorpcije, koji je najdominantniji tokom sorpcije na diјatomitu. Za vezivanje jona metala ispitivanim

materijalima, odgovoran je i mehanizam jonske izmene, gde se Cu(II)- joni izmenjuju sa Ca²⁺ jonima sa površine HAP-a, odnosno sa jonima Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ sa površine prirodnih sorbenata.

Stabilnost sistema sorbent/jon metala je ispitana u rastvoru za izluživanje i zavisi od ispitanog sorbenta, kao prethodno sorbovane količine Cu(II)- jona. Sa porastom sorbovane količine na uzorcima HAP-a i dijatomejske zemlje, raste i procenat desorbovane količine, dok desorpcija sa zeolita i gline pokazuje suprotan trend - u kiseloj sredini su stabilniji uzorci sa većom sorbovanom količinom jona metala. Ako posmatramo desorbovanu količinu izraženu u mmol/g ili mg/g, ona je veća na uzorcima koji su više zasićeni, nezavisno od vrste sorbenta. Procenti desorbovanih jona metala u kiseloj sredini se kreću od 20 % do 51 % za HAP, od 20 % do 43 % za glinu i zeolit, a od 41 % do 60 % za dijatomit.

Kinetika procesa je ispitana kao funkcija koncentracije sorbata u šaržnim sistemima, na horizontalnom šejkeru. Pokazano je da je sorpcija glinom i dijatomitom, kao neporoznim sorbentima, limitirana otporom u filmu fluida. Nasuprot tome, difuzija u filmu fluida tokom sorpcije HAP-om i zeolitom je značajna na početku procesa, tokom prvih 15 minuta. Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase su izračunati Boyd-ovim modelom. Dobijene vrednosti $k_f a$ su nezavisne od početne koncentracije Cu(II)- jona u rastvoru i variraju oko srednje vrednosti 0,046 1/min za HAP, 0,023 1/min za zeolit, 0,017 1/min za glinu i 0,031 1/min za dijatomit. Iz prethodno navedenog proizilazi da je $k_f a$ kod neporoznih sorbenata funkcija veličine čestica, tj. najveći je za najsitnije čestice jer je i specifična površina veća. Dobijene vrednosti $k_f a$ opadaju u nizu HAP>dijatomit>zeolit>glina, mada bi verovatno ovaj redosled bio drugačiji da su čestice zeolita sitnije, jer bi $k_f a$ za sorpciju na zeolitu bio veći. Primenom jednačina za difuziju u porama, pokazano je da efektivne difuzivnosti blago opadaju za sorpciju HAP-om, dok za sorpciju zeolitom D_{eff} nije funkcija c_0 . Zavisnost D_{eff} od c_0 i nezavisnost $k_f a$ od c_0 kod HAP-a može se objasniti suprotnostrujnom difuzijom odlazećih katjona sa površine sorbenta, kao i elektrostatičkim odbijanjem istoimenih naelektrisanja koji su zanemarljivi u masi fluida, ali se ne mogu zanemariti u unutrašnjosti pora.

Analizom rezultata sorpcije HAP-om u sudu sa mešanjem, dobijeno je da $k_f a$ za prvih 10 minuta procesa ne zavisi od mase sorbenta i brzine mešanja, a blago opada sa porastom početne koncentracije metala u rastvoru, što je najverovatnije uslovljeno postojanjem otpora difuzije u porama. Nasuprot tome, $k_f a$ izračunat za zeolit ne zavisi od mase sorbenta, kao ni početne koncentracije, ali raste sa porastom brzine mešanja i

padom veličine čestica sorbenta.

Efektivne difuzivnosti i kod HAP-a i kod zeolita ne zavise od mase sorbenta, kao ni brzine mešanja. D_{eff} opada sa porastom c_0 usled postojanja suprotnostrujne difuzije u porama, a raste sa porastom veličine čestica.

Kao krajnji zaključak, može se izvesti da je za procese sorpcije HAP-om i zeolitom na šejkeru u prvih 15 minuta limitirajući otpor u filmu fluida, a zatim difuzija u porama sorbenta, pri čemu se dešava sorpcija u mezoporama. Takođe, šejker ne obezbeđuje dovoljno dobro mešanje, te su vrednosti $k_{\text{f}}a$ i D_{eff} značajno niže od vrednosti dobijenih za sud sa mešanjem. Sorpcija HAP-om u sudu sa mešanjem je limitirana samo difuzijom u porama jer se difuzija u filmu fluida i zasićenje površine dešava skoro trenutno. Tokom sorpcije zeolitom u sudu sa mešanjem, prvih 10 minuta procesa značajan je otpor u filmu, a nakon toga otpor u porama sorbenta.

Prikazani rezultati su u dobroj saglasnosti sa naučnom literaturom, a predstavljaju polazna saznanja o mogućnosti primene ispitanih sorbenata. Opisani šaržni sistemi sa mešanjem bi bili tehnološki i ekonomski isplativi u slučaju prerade manjih količina kontaminiranih voda koje nastaju u diskontinuitetu. Dalja istraživanja treba usmeriti na ispitivanje sorpcionih procesa u kontinualnim sistemima, kao industrijski primenljivijim, njihovu optimizaciju i izvršiti poređenje sa šaržnim sistemima ispitanim u ovom radu.

Rezultati istraživanja koji čine ovu doktorsku disertaciju, objavljeni su u vrhunskim međunarodnim časopisima: *Chemical Engineering Journal* [213] i *Applied Clay Science* [214], kao i u međunarodnom časopisu *Environmental Technology* [215].

6. *Literatura*

- [1] R. H. Perry, D.W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition), McGraw-Hill, 1997
- [2] F. Monteil-Rivera, M. Fedoroff, Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, Inc., New York (2002) 1-26
- [3] D. O.Cooneya, Adsorption design for wastewater treatment, CRC Press, Lewis Publishers, Boca Raton, 1998
- [4] D.H. Everett, IUPAC, Manual of symbol and terminology for physico –chemical quantities and units, appendix, definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry, Part I, Pure Appl. Chem., 31 (1972) 577-638
- [5] M. Suzuki, Adsorption engineering, Copublished by Kodansha LTD., Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1990)
- [6] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet , S. Szenknect ,V. Barthés, M. Krimissa, Review sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, Appl. Geochem. 22 (2007) 249–275
- [7] J. Toth, Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations, J. Colloid Interface Sci. 163 (1995) 299–302.
- [8] C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, Geoderma 99 (2001) 225–243
- [9] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403
- [10] J. Toth, State Equations of the solid-gas interface layer, Acta Che. Acad. Hung, 69 (1971) 311-317
- [11] L. V. Radushkevich, M.M. Dubinin, The equation of the characteristic curve of activated charcoal, Doklady Akademii Nauk S.S.S.R., 55 (1947) 327-329
- [12] M. J. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, Acta Physiochim. URSS 12 (1940) 217-222
- [13] I.D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Dyes Pigm. 69 (2006) 210-223
- [14] S. Cvijović, N. Bošković- Vragolović, Fenomeni prenosa, Akademska Misao, Beograd, 2007.
- [15] J. Crank, The mathematics of diffusion (2nd Edition), Clarendon Press, Oxford, 1979

- [16] A. Fick, Uber Diffusion, Poggendorff's Annel. Physik. 170 (1855) 59-81
- [17] J. Fourier, Théorie analytique de la chaleur, Firmin Didot, Paris, 1822
- [18] I. Tosun, Modeling in transport phenomena: a conceptual approach (Paperback) Elsevier Science (2nd Edition), Amsterdam, The Netherlands, 2007
- [19] R. E. Johnstone, M. W. Thring, Pilot plants, models and scale-up methods in chemical engineering, McGraw –hill book company, inc. New York, Toronto, London, 1957
- [20] P.W. Bridgman, Dimensional analysis, Yale University Press, New Haven, Conn, 1931
- [21] E. Buckingham, On physically similar systems; Illustrations of the use of dimensional equations, Phys. Review , 4 (1914) 345-376
- [22] Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, Sep. Purif. Methods, 29 (2000) 189–232
- [23] C. Aharoni, D. L. Sparks: Kinetics of soil chemical reactions – a theoretical treatment, in D. L. Sparks and D. L. Suarez (eds), Rates of soil chemical processes, Soil Science Society of America, Madison, WI, 1–18, 1991
- [24] D. L. Sparks, Kinetics of Soil Chemical Processes, Academic Press, New York, 1989
- [25] F. Helfferich, Ion-exchange kinetics. V. Ion exchange accompanied by reactions, J. Phys. Chem., 69 (1965) 1178-1187.
- [26] G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, Jr., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II.Kinetics', J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2836-2848
- [27] A. P. Mathews and W. J. Weber, Jr., Physical, chemical wastewater treatment, AIChE Symp. Ser. 166. 73 (1976) 91–98
- [28] T. Furusawa, J.M. Smith, Fluid-particle intraparticle mass transport rates in slurries, Ind. Eng. Chem. Fundam. 12 (1973) 197–203
- [29] W. J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31-39
- [30] D. Reichenberg, Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), 589–597
- [31] E. C. Titchmarsh, Introduction to the theory of Fourier integrals, Clarendon Press, Oxford. 1987, 64.
- [32] G. F. Malash, M. I. El-Khaiary, Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models,

Chem. Eng. J. 163 (2010) 256–263

[33] T. Vermeulen, Theory for irreversible and constant pattern solid diffusion, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953), 1664–1670

[34] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24 (1898) 1–39

[35] Y.-S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59 (2004) 171–177

[36] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* 18 (1984) 1501–1507

[37] Y.S. Ho, Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph.D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, U.K., 1995

[38] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115–124

[39] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465

[40] K. Chojnacka, Equilibrium and kinetic modelling of chromium (III) sorption by animal bones, *Chemosphere* 59 (2004) 315–320

[41] N. Bektas, S. Kara, Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 189–200

[42] S. Saxena, M. Prasad, S. F. D'Souza, Radionuclide sorption onto low-cost mineral adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 9122–9128

[43] J. Zeldowitsch, Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO_2 , *Acta Physicochim. URSS* 1 (1934) 364–449

[44] Y.S. Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Water Research* 40 (2006) 119 – 125

[45] I. Smičiklas, Uticaj fizičko-hemijskih svojstava hidroksiapatita i uslova sorpcije na imobilizaciju jona Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} , doktorska disertacija, TMF, Beograd 2007

[46] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1985

[47] D. Salatić, N. Čalić, II Savetovanje o nemetaličnim mineralnim sirovinama, Bled (1983), Zbornik Radova, 366–369

[48] V. J. Inglezakis, The concept of capacity in zeolite ion-exchange systems, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 68–79

[49] T. Shahwan, D. Akar, A. E. Eroğlu, Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs^+ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, 285 (2005) 9–17.

- [50] F. A. Mumpton, La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proceeding of the National Academy of the Sciences of the United States of America*, 96 (1999) 3463-3470.
- [51] D. E. W. Vaughan, Contributions of R. M. Barrer to zeolite synthesis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 170 (2007) 87-95
- [52] A. Cincotti, N. Lai, R. Orru, G. Cao, Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Chem. Eng. J.* 84 (2001) 275-282.
- [53] M. V. Mier, R. L. Callejas, R. Gehr, B. E. J. Cisneros, P. J. J. Alvarez, Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange, *Water Res.* 35 (2001) 373-378.
- [54] H. Kurama, A. Zimmer, W. Reschetilowski, Chemical modification effect on the sorption capacities of natural clinoptilolite, *Chem. Eng. Technology*, 25(2002) 301-305
- [55] M. Trgo, J. Peric, Interaction of the zeolitic tuff with Zn containing simulated pollutant solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 260 (2003) 1017-1021.
- [56] A. S. Sheta, A. M. Falatah, M. S. Al-Sewailem, E. M. Khaled, A. S. H. Sallam, Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite, *Microporous Mesoporous Mater.* 61(2003)127-136.
- [57] G. Yuan, H. Seyama, M. Soma, B. K. G. Theng, A. Tanaka, Adsorption of some heavy metals by natural zeolites: XPS and batch studies, *J. Environ. Sci. Health. Part A* 34 (1999) 625-648.
- [58] V. J. Inglezakis, N. A. Diamadis, M. D. Loizidou, H. P. Grigoropoulou, Effect of pore clogging on kinetics of lead uptake by clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.* 215 (1999) 54-57
- [59] A. H. Englert, J. Rubio, Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite, *Int. J. Miner. Process.* 75(2005)21-29.
- [60] R. L. Virta, U.S. Geological survey minerals yearbook—2009, *Zeolites* [Advance release], 2010
- [61] S. Milošević, II Savetovanje o nemetaličnim mineralnim sirovinama, Bled (1983), *Zbornik radova*, 498-502
- [62] S. Dimović, Ispitivanje mogućnosti imobilizacije jona cezijuma i kobalta u cementnom matriksu, magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2006
- [63] J. Konta, Clay and man: clay row materials in the service of man, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995), 275-335
- [64] K. Braun, II Savetovanje o nemetaličnim mineralnim sirovinama, Bled (1983),

[65] P. W. Scott, C. M. Bristow, *Industrial minerals and extractive industry geology*, The geological Society Publishing House, Bath, UK, 2002

[66] M. K. Doula, A. Ioanou, The effect of electrolyte anion on Cu adsorption/desorption by clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 58 (2003) 115-130.

[67] A. M. Scheidegger, D. L. Sparks, A critical assessment of sorption/desorption mechanisms at the soil mineral/water interface, *Soil Sci.*, 161 (1996) 813-831.

[68] M. L. A. Silveira, L. R. F. Alleoni, L. R. G. Guilherme, Biosolids and heavy metals in soils, *Sci. Agr.* 60 (2003) 793 - 806

[69] A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini, Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 164–170

[70] A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti, Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *J. Hazard. Mater.* A112 (2004) 183–190

[71] X. Cao, L. Q. Ma, D. R. Rhue, C. S. Appel, Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environ. Pollut.* 131 (2004) 435-444

[72] E. Mavropoulos, N. C. C. da Rocha, J. C. Moreira, L. C. Bertolino, A. M. Rossi, Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions uptake by Brazilian phosphate rocks, *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 62-68

[73] F. Fernane, M. O. Mecherri, P. Sharrock, M. Hadioui, H. Lounici, M. Fedoroff, Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles, *Mater. Charact.* 59 (2008) 554 – 559

[74] W. Admassu, T. Breese, Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals, *J. Hazard. Mater.* B69 (1999) 187–196

[75] W. Zheng, X. Li, Q. Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang, J. Liu, Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 534–539

[76] Y.-J.Wang, J.-H. Chena, Y.-X. Cuia, S.-Q.Wang, D.-M. Zhou, Effects of low-molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1135–1140

[77] M. J. Semmens, W. P. Martin, The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, *Water Res.* 22 (1988) 537-542 [78] S. Gier, W. D. Johns, Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals

- studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 289–299
- [79] S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *J. Hazard. Mater.* B97 (2003) 219–243
- [80] V. J. Inglezakis, H. Grigoropoulou, Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 37–43
- [81] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A. P. Terzyk, J. Namiesnik, 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
- [82] S. Kocaobaa, Y. Orhanb, T. Akyüz, Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Desalination* 214 (2007) 1–10
- [83] X. S. Wang, J. Wang, C. Sun, Removal of copper (II) ions from aqueous solutions using natural kaolinite, *Ads. Sci. Technol.* 24 (2006) 517-530
- [84] Ö. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Res.* 37 (2003) 948–952
- [85] S. Kubilay, R. Gürkan, A. Savran, T. Şahan, Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, *Adsorption* 13 (2007) 41-51
- [86] D. Karamanis, P. A. Assimakopoulos, Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions, *Water Res.* 41 (2007) 1897 – 1906
- [87] K. Bellir, M. Bencheikh-Lehocine, A.-H. Meniai, N. Gherbi, Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills, *Desalination* 185 (2005) 111–119
- [88] S. Veli, B. Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 226–233
- [89] G. Zhao, H. Zhang, Q. Fan, X. Ren, J. Li, Y. Chen, X. Wang, Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite–polyacrylamide composites, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 661–668
- [90] E. Pehlivan, A. M. Özkan, S. Dinç, Ş. Parlayici, Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1044-1049
- [91] F. A. Vega, E. F. Covelo, M. L. Andrade, Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 312-317
- [92] C.-H. Hsieh, S.-L. Lo, W.-H. Kuan, C. - L. Chen, Adsorption of copper ions

onto microwave stabilized heavy metal sludge, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 338–344

[93] J. Bouzid, Z. Elouear, M. Ksibi, M. Feki, A. Montiel, A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 838–845

[94] T. Mishra, S. K. Tiwari, Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 299–303

[95] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 132–140

[96] E. Pehlivan, S. Cetin, B.H. Yanik, Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash, *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 193–199

[97] V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, Kinetics modelling of biosorption by algal biomass from binary metal solutions using batch contactors, *Biochem. Eng. J.* 38 (2008) 319–325

[98] M. F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, J. L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 488–492

[99] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 614–622

[100] P. King, P. Srinivas, Y. P. Kumar, V. S. R. K. Prasad, Sorption of copper(II) ion from aqueous solution by *Tectona grandis* l.f. (teak leaves powder), *J. Hazard. Mater.*, B136 (2006) 560–566

[101] A. Özcan, A. S. Özcan, S. Tunali, T. Akar, I. Kiran, Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*, *J. Hazard. Mater.*, B124 (2005) 200–208

[102] P. D. Johnsona, M. A. Watsona, J. Brown, I. A. Jefcoat, Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste Manage.*, 22 (2002) 471–480

[103] S. Al-Asheh, F. Banat, R. Al-Omari, Z. Duvnjak, Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data, *Chemosphere* 41 (2000) 659–665

[104] M. S. Rahmana, M. R. Islam, Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 273–280

- [105] H. Chen, G. Dai, J. Zhao, A. Zhong, J. Wu, H. Yan, Removal of copper (II) ions by a biosorbent—*Cinnamomum camphora* leaves powder, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 228-236
- [106] S. Liang, X. Guo, N. Feng, Q. Tian, Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 756–762
- [107] L. Huang, Z. Ou, T. B. Boving, J. Tyson, B. Xing, Sorption of copper by chemically modified aspen wood fibers, *Chemosphere* 76 (2009) 1056-1061
- [108] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 969–977
- [109] E. Pehlivan, T. Altun, S. Parlayıcı, Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 982-986
- [110] M. Izquierdo, C. Gabaldón, P. Marzal, F. J. Álvarez-Hornos, Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *Posidonia oceanica*, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 510–517
- [111] S. H. Hasan, B. N. Bhattacharjee, P. Srivastava, Batch and continuous biosorption of Cu^{2+} by immobilized biomass of *Arthrobacter* sp., *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 3313-3321
- [112] T. Gosset, J.L. Trancart, D.R. Thevenot, Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics, *Water Res.* 20 (1986) 21–26
- [113] X.H. Chen, T. Gosset and D.R. Thevenot, Batch copper ion binding and exchange properties of peat, *Water Res.* 24 (1990) 1463–1471
- [114] G. McKay, H. S. Blair and A. Findon, Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan. *Ind. J. Chem.* 28A (1989) 356–360
- [115] W. S. Wan Ngah, I. M. Isa, Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 1067–1070
- [116] A. P. Annachhatre, N. N. Win, S. Chandrkrachang, in: W. J. Stevens, M. S. Rao, S. Chandrkrachang (Eds.), *Proceedings of the Second Asia-Pacific Symposium*, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand, 1996, pp. 169–173
- [117] M. Monier, D. M. Ayad, Y. Wei, A. A. Sarhan, Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 962-970
- [118] T.-C. Hsu, Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 995-1000

- [119] O. Gyliene, R. Rekertas, M. Šalkauskas, Removal of free and complexed heavy-metal ions by sorbents produced from fly (*Musca domestica*) larva shells, *Water Res.* 36 (2002) 4128–4136
- [120] M. Monier, D. M. Ayad, A. A. Sarhan, Adsorption of Cu(II), Hg(II), and Ni(II) ions by modified natural wool chelating fibers, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 348–355
- [121] L. K. Jang, D. Nguyen, G. G. Geesey, Selectivity of alginate gel for Cu over Zn when acidic conditions prevail, *Wat. Res.* 33 (1999) 2817–2825
- [122] S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, J. W. Nolan, H. Le Deit, N. K. Kanellopoulos, Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1765–1772
- [123] P. Pavasant, R. Apiratikul, V. Sungkhum, P. Suthiparinyanont, S. Wattanachira, T. F. Marhaba, Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 2321–2329
- [124] Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, Y. Xia, Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 876–880
- [125] A. Çelekli, M. Yavuzatmaca, H. Bozkurt, An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 123–129
- [126] K. K. H. Choy, G. McKay, Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model, *Chemosphere* 60 (2005) 1141–1150
- [127] D.C.K. Ko, C. W. Cheung, K. K. H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, Sorption equilibria of metal ions on bone char, *Chemosphere* 54 (2004) 273–281
- [128] K. K. H. Choy, D. C. K. Ko, C. W. Cheung, J. F. Porter, G. McKay, Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 284–295
- [129] C. W. Cheung, C. K. Chan, J. F. Porter, G. McKay, Combined diffusion model for the sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1511–1522
- [130] B. Chen, C. W. Hui, G. McKay, Film pore diffusion modeling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat, *Wat. Res.* 35 (2001) 3345–3356
- [131] J. P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere* 54 (2004) 397–404
- [132] S. J. Allen, M. Murray, P. Brown, O. Flynn, Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater, *Resour. Conserv. Recycl.*, 11 (1994) 25–39

- [133] R. Apiratikul, P. Pavasant, Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.*, 99 (2008) 2766–2777
- [134] R. Apiratikul, P. Pavasant, Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 245–258
- [135] T. S. Anirudhan, P. S. Suchithra, Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 214–223
- [136] C. D. Michelson, P. G. Gideon, E. G. Pace, L. H. Kutel, Removal of soluble mercury from wastewater by complexing techniques, US Dept. Industry, Office of Water Research and Technology, Bull. No. 74(1975)
- [137] J-P. Chen, W-R. Chen, R-C Hsu, Biosorption of Copper from Aqueous Solutions by Plant Root Tissues, *J. Ferment. Bioeng.* 81(1996) 458-463.
- [138] R. Djeribi, O. Hamdaoui, Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, *Desalination* 225 (2008) 95-112
- [139] M. H. Kalavathy, T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L. R. Miranda, Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H_3PO_4 -activated rubber wood sawdust, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 354–362
- [140] V. I. R. Unamuno, A. De Visscher, E. Lesage, E. Meers, I. Leuridan, F. M. G. Tack, Cu sorption on *Phragmites australis* leaf and stem litter: A kinetic study, *Chemosphere* 69 (2007) 1136–1143
- [141] R. Han, L. Zhang, C. Song, M. Zhang, H. Zhu, L.J. Zhang, Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode, *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 1140–1149
- [142] G. Z. Kyzas, M. Kostoglou, N. K. Lazaridis, Copper and chromium(VI) removal by chitosan derivatives—Equilibrium and kinetic studies, *Chem.Eng. J.* 152 (2009) 440–448
- [143] S.-F. Lima, Y.-M. Zhenga, S.-W. Zoua, J. P.Chena, Removal of copper by calcium alginate encapsulated magnetic sorbent, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 509–513
- [144] C. O. Ijagbemi, M-H. Baek, D.-S. Kim, Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Hazard.Mater.* 166 (2009) 538–546
- [145] B. Biškup, B. Subotić, Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 17–31
- [146] S. K. Milonjić, A. Lj. Ruvarac, M. V. Šušić, The heat of immersion of natural

magnetite in aqueous solutions, *Thermochim. Acta* 11 (1975) 261-266

[147] USEPA, Test methods for evaluating solid waste. Laboratory manual physical/chemical methods. SW-846. 3rd ed. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC (1999)

[148] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319

[149] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti et al., Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619

[150] E. P. Barrett, L. G. Youner, 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

[151] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons, *Carbon* 30 (1992) 1075-1088

[152] M. Kruk, M. Jaroniec, K. P. Gadakaree, Nitrogen adsorption studies of novel synthetic active carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997) 250-256

[153] K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, Characterization of porous carbons with high resolution α_s -analysis and low temperature magnetic susceptibility, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76-77 (1998) 295-320

[154] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and the points of zero charge, *J. Colloid Interface Sci.* 253(2002) 77–87

[155] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 214–224

[156] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 730–741

[157] M. Kosmulski, pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach, *J. Colloid. Interface Sci.* 337 (2009) 439–448

[158] L.C. Bell, A. M. Posner, J. Quirk, The point of zero charge of hydroxyapatite and fluoroapatite in aqueous solutions, *J. Colloid. Interface Sci.* 42 (1973) 250-261

[159] A. Daković, M. Kragović, G. E. Rottinghaus, Ž. Sekulić, S. Milićević, S. K. Milonjić, Snežana Zarić, Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B1, *Colloids Surf. B* 76 (2010) 272–278

[160] Y. Xu, F. W. Schwartz, S. J. Traina, Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1472-1480

- [161] G. J. Levinskas, W. F. Neuman, The solubility of bone mineral. I. Solubility studies of synthetic hydroxyapatite, *J. Phys. Chem.* 59 (1959) 164-168
- [162] Đ. Janačković, I. Janković, R. Petrović, Lj. Kostić-Gvozdenović, S. Milonjić, D. Uskoković, Surface properties of HAP particles obtained by hydrothermal decomposition of urea and calcium-EDTA chelates, *Key Eng. Mater.* 240-242 (2003) 437-440
- [163] S. J. Allen, B. Koumanova, Decolourisation of water/ wastewater using adsorption, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40 (2005) 175-192
- [164] P. A. Siracusa, P. Somasundaran, The role of mineral dissolution in the adsorption of dodecylbenzenesulfonate on kaolinite and alumina. *Colloids Surf.*, 26 (1987) 55–77
- [165] P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa, Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 440–447
- [166] T. Armbruster, Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research, *Studies in Surface Science and Catalysis* 135, 13-27, u *Zeolites and mesoporous materials at the dawn of 21st century*, Elsevier 2001
- [167] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 309–314
- [168] B. Velde, P. Velde, P. Barré, *Soils, plants and clay minerals: mineral and biologic interactions*, Springer (2009)
- [169] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation, *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 411–424
- [170] I. Smičiklas, S. Dimović, M. Šljivić, I. Plećaš, The batch study of Sr²⁺ sorption by bone char, *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 43(2008) 210 - 217
- [171] J. Vuceta, J. Morgan, Hydrolysis of Cu(II), *Limnol. Oceanogr.* 22 (1977) 742-746
- [172] V. B. Spivakovski, G. V. Makovskaya, Copper (II) hydroxide chlorides, hydroxide and hydroxo-complexes. A new version of the method of three variables, *Russ. J. Inorg. Chem.* 13 (1968) 815-819.
- [173] R.E. Mesmer, C. F. Baes, The hydrolysis of cations; a critical review of hydrolytic species and their stability constants in aqueous solution. Oak Ridge Natl. Lab. ORNLNSF-EATC-3, Part 3 (1974)

- [174] I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, Đ. Janačković, M. Mitric, Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 876–884
- [175] I. Smičiklas, S. Dimović, I. Plečaš, Removal of Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 139–144
- [176] M. Panayotova, B. Velikov, Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *J. Environ. Sci. Health A*, 37 (2002) 139–147
- [177] M. A. M. Khraisheh, Y.S. Al-degs, W. A. M. McMinn, Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite, *Chem. Eng. J.* 99 (2004) 177–184
- [178] A. Y. Dursun, A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*, *Biochem. Eng. J.* 28 (2006) 187–195.
- [179] Y. N. Mata, M. L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J. A. Munoz, Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 555–562
- [180] E. L. Cochrane, S. Lua, S. W. Gibb, I. Villaescusa, A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 198–206
- [181] T. C. Lau, P. O. Ang, P. K. Wong, Development of seaweed biomass as a biosorbent for metal ions, *Water Sci. Technol.* 47 (2003) 49–54.
- [182] K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, Batch and column removal of copper from aqueous solution using a brown marine alga *Turbinaria ornata*, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 177–184
- [183] K. Vijayaraghavan, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1411–1419
- [184] F. Ekmekyapar, A. Aslan, Y. K. Bayhan, A. Cakici, Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of *Cladonia rangiformis* hoffm. *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 293–298
- [185] Y. Liu, Q. Cao, F. Luo, J. Chen, Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 931–938

- [186] X.Li, Q.Xu, G.Han,W. Zhu, Z. Chen, X. Heb, X. Tian, Equilibrium and kinetic studies of copper(II) removal by three species of dead fungal biomasses, *J.Hazard. Mater.*165 (2009) 469–474
- [187] P. Janoš, J. Sypecká, P.Mlčkovská, P.Kuráň , V. Pilařová, Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite), *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 322–329
- [188] K. G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 388–397
- [189] V. Chantawong, N. W. Harvey, V. N. Bashkin, Comparison of heavy metal adsorption by Thai kaolin and ballclay, *Water Air Soil Pollut.* 148 (2003) 111-125
- [190] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.* 18(2001)183–190
- [191] S-H Lin, R-S Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *J. Hazard. Mater.*, B92 (2002) 315–326
- [192] N. Ünlü, M. Ersoz, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *J.Hazard. Mater.* B136 (2006) 272–280
- [193] A. Sarı, M. Tuzen, D. Cıtaç, M. Soylak, Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 387–394
- [194] N. Chiron, R.Guilet, E. Deydier, Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models, *Water Res.* 37 (2003) 3079–3086
- [195] S. R. Popuri , Y. Vijaya , V. M. Boddu, K. Abburi, Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, *Bioresour. Technol.*100 (2009) 194–199
- [196] N. Boujelben, J. Bouzid, Z. Elouear, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *J.Hazard.Mater.* 163 (2009) 376–382
- [197] S.-S. Liu, C.-K. Lee, H.-C. Chen, C.-C. Wang, L.-C. Juang, Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 188–193
- [198] L. V. A. Gurgel, La.Fr.Gil, Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 142–149

[199] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fixed Bed Adsorption under Constant Pattern Conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 212-215

[200] M. G. da Fonseca, M. M. De Oliveira, L. N. H. Arakaki, J. G. P. Espinola, C. Airoidi, Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 50-55

[201] Y. S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water Air Soil Pollut.* 141 (2002) 1–33

[202] O. Hamdaouia, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 381–394

[203] K. Vasanth Kumara, K. Porkodi, Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 214–226

[204] Y. Sağ, Y. Aktay, Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin, *Process Biochem.* 36 (2000) 157–173

[205] M. Jansson-Charrier, E. Guibal, J. Roussy, B. Delanghe, P. Le Cloirec, Vanadium(IV) sorption by chitosan kinetics and equilibrium, *Wat. Res.* 30 (1996) 465-475

[206] Z. Ma, R. D. Whitley, N.-H. L. Wang, Pore and surface diffusion in multicomponent adsorption and liquid chromatography systems, *AIChE J.*, 42 (1996) 1244-1262

[207] P. Sedláček, M. Klučáková, Simple diffusion method applied in evaluation of metal transport in model humic matrices, *Geoderma* 153 (2009) 11-17

[208] V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, Modeling equilibrium and kinetics of metal uptake by algal biomass in continuous stirred and packed bed adsorbers, *Adsorption* 13 (2007) 587–601

[209] Y. Jia, R. Wang, A. G. Fane, Atrazine adsorption from aqueous solution using powdered activated carbon—Improved mass transfer by air bubbling agitation, *Chem. Eng. J.* 116 (2006) 53–59

[210] L.J. T. Markovska, V. D. Meshko, M. S. Marinkovski, Modeling of the adsorption kinetics of zinc onto granular activated carbon and natural zeolite, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (2006) 957–967

[211] B. Al-Duri, G. McKay, External mass transport during dye adsorption onto carbon, *Proc. R. Ir. Acad.* 90 (1990) 45-56

[212] G. M. Walker, L. Hansen, J.-A. Hanna, S.J. Allen, Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water Res.* 37 (2003) 2081–2089

[213] M. Šljivić, I. Smičiklas, I. Plećaš, M. Mitrić, The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu^{2+} ions, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 80–88

[214] M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš, Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 33–40

[215] M. Šljivić, I. Smičiklas, I. Plećaš, S. Pejanović, The role of external and internal mass transfer in the process of Cu^{2+} removal by natural mineral sorbents, *Environ. Technol.* 32 (2011) 933-943

BIOGRAFIJA AUTORA

Marija Šljivić-Ivanović (rođena Šljivić), diplomirani inženjer tehnologije, rođena je 18. 08. 1980. godine u Priboju, gde je završila osnovnu i srednju školu. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1999/2000. god. Diplomirala je 2005. godine na Katedri za hemijsko inženjerstvo sa prosečnom ocenom 8,67 i ocenom na diplomskom radu 10. Na istom fakultetu upisala je 2005. god. magistarske studije, gde joj je odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, na sednici održanoj 19. 04. 2007. godine, odobren prelazak na doktorske studije, na Katedri za hemijsko inženjerstvo. Od 1.08.2006.godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u zvanju istraživač pripravnik, da bi 22. 11. 2008. godine stekla zvanje istraživač saradnik. U periodu 2006.- 2010. god. učestvovala je na projektu osnovnih istraživanja Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja 142050 „Istraživanje hemijskih i fizičkih fenomena u obradi radioaktivnog i opasnog otpada”. Od 2011. god. angažovana je na projektu integralnih interdisciplinarnih istraživanja III43009 „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“.

Do sada je objavila 8 naučnih radova, od čega četiri u vrhunskim međunarodnim časopisima i četiri u međunarodnim časopisima, koji su do sada citirani preko 40 puta.

Изјава о ауторству

Потписани-а МАРИЈА ШЉИВИЋ-ИВАНОВИЋ

број уписа ДС 45/06 (студенти уписују бр. индекса, а докторанти који су директно пријавили докторску дисертацију остављају празно)

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ИСТРАЖИВАЊЕ ФЕНОМЕНА ПРЕНОСА МАСЕ ПРИ СОРПЦИЈИ
Cu(II)-ЈОНА НЕОРГАНСКИМ СОРБЕНТИМА

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

Потпис докторанда

У Београду, 24.04.2012.

Марија Шљивич-Ивановић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора МАРИЈА ШЛИВИЋ - ИВАНОВИЋ
Број уписа ДС 45/06
Студијски програм ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО
Наслов рада ИСТРАЖИВАЊЕ ФЕНОМЕНА ПРЕНОСА МАСЕ ПРИ СОРПИЦИЈИ
Cu(II)-ЈОКА НЕОРГАНСКИМ СОРБЕНТИМА
Ментор Др СРЂАН ПЕЈАНОВИЋ

Потписани МАРИЈА ШЛИВИЋ - ИВАНОВИЋ

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 24.04.2012.

Марија Шливић - Ивановић

Изјава о коришћењу

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

ИСТРАЖИВАЊЕ ФЕНОМЕНА ПРЕНОСА НАСЕ ПРИ СОРТИЦИЈИ
Si(II)-ЈОНА НЕОРГАНСКИМ СОРБЕНТИМА

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 24.04.2012.

Марија Шквирчак - Шквирчак