



**UNIVERZITET CRNE GORE**  
**METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SLAĐANA GORANOVIĆ**

**ISPITIVANJE MEHANIZMA I KINETIKE SORPCIJE  
TEŠKIH METALA NA GEOPOLIMERNIM MATERIJALIMA**

**MAGISTARSKI RAD**

**PODGORICA, 2021. GODINE**

## **PODACI I INFORMACIJE O STUDENTU**

Ime i prezime: Slađana Goranović

Datum i mjesto rođenja: 03.12.1996. godine u Nikšiću

Naziv završenog osnovnog studijskog programa: Specijalista hemijske tehnologije (Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica)

Godina završetka osnovnih studija: 2019. godine

## **INFORMACIJE O MASTER RADU**

Naziv master studija: Studijski program Hemijska tehnologija, neorgansko usmjerenje

Naziv rada: „Ispitivanje mehanizma i kinetike sorpcije teških metala na geopolimernim materijalima“

Fakultet: Metalurško- tehnološki fakultet, Podgorica

## **UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA**

Datum prijave master rada: 04.02.2020. godine

Datum sjednice Vijeća na kojoj je prihvaćena tema: 02.07.2020. godine

Mentor: Prof. dr Ivana Bošković

## **KOMISIJA ZA OCJENU TEME I PODOBNOSTI MAGISTRANDA/ OCJENU RADA/ ODBRANU RADA**

Prof. dr Ivana Bošković, vanredni profesor na MTF-u, mentor

Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor na MTF-u

Prof. dr Mira Vukčević, redovni profesor na MTF-u

**Lektor:** Prof. dr Ivana Bošković

**Datum odbrane:** 22.09.2021. godine

**Univerzitet Crne Gore**

**Metalurško- tehnološki fakultet**

**IZJAVA O AUTORSTVU**

Kandidat: Slađana Goranović

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisani/potpisana

**IZJAVLJUJEM**

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je magistarski rad pod nazivom „Ispitivanje mehanizma i kinetike sorpcije teških metala na geopolimernim materijalima“ rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršio/kršila autorska prava i koristio/koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2021. godine

Potpis studenta

---

## ZAHVALNICA

*Magistarski rad je rezultat istraživanja sprovedenih na Metalurško-tehnološkom fakultetu u Podgorici, laboratoriji Građevinskog fakulteta u Podgorici, Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Beogradu i Univerzitetu „Partenope“ u Napulju- Italija. Ovom prilikom im se zahvaljujem na nesebičnoj pomoći tokom izrade ovog rada.*

*Izuzetnu zahvalost dugujem mentorki prof. dr Ivani Bošković na ukazanom povjerenju i spremnosti na zajedički rad, bez čijih stručnih savjeta i sugestija, razumjevanja, požrtvovanja, strpljenja i pomoći, realizacija ovog magistarskog rada ne bi bila moguća.*

*Zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr Miri Vukčević i prof. dr Veselinki Grudić koje su svojim korisnim sugestijama i savjetima dale značajan doprinos konačnoj formi magistarskog rada.*

*Neizmjernu zahvalnost dugujem svojoj porodici i prijateljima na velikoj podršci, ljubavi i razumjevanju.*

## IZVOD

U ovom radu vršeno je ispitivanje mehanizma i kinetike sorpcije jona bakra i olova na geopolimernom sorbentu. Geopolimerni materijali su grupa novih jedinjenja koja nastaju alkalnom aktivacijom materijala koji su bogati silicijum i aluminijumom.

Svrha ovog istraživanja je dobijanje pogodnog sorbenta teških metala iz vodenih rastvora, odnosno dobijanje geopolimera sintetisanog korišćenjem prekursora na bazi industrijskih otpada (crvenog mulja iz KAP-a i elektrofilterskog pepela iz Termoelektrane Pljevlja). Postupak je vršen alkalnom aktivacijom pomenutih komponenti. Alkalni aktivator se sastojao od natrijum hidroksida i natrijum silikata u odgovarajućem međusobnom odnosu.

Cilj ovog rada je karakterizacija dobijenog geopolimernog materijala u pogledu njegovog mineraloškog sastava, definisanje mezo i mikro poroznosti, kao i specifične površine neophodne za efikasnu adsorpciju. Karakterizacija geopolimernog materijala izvršena je primjenom tehnika XRD, DRIFT, SEM, kao i određivanje pritisne čvrstoće geopolimernog materijala i specifične površine i poroznosti BET metodom.

Na proces sorpcije utiče veliki broj parametara, kao što su: pH vrijednost, kontaktno vrijeme sorbenta i rastvora jona teškog metala, inicijalna koncentracija jona metala i količina sorbenta. Definisanje optimalnih vrijednosti datih parametara je, takođe, jedan od ciljeva ovog istraživanja. Sorpciona kinetika zavisi od ovih parametara pa ispitivanja u okviru nje, pokazala da je za oba metala najpogodniji kinetički model pseudo drugog reda.

Analizirane su dvije vrste sorpcionih izoterma: Langmirova i Frojndlihova. Dobijeni rezultati pokazuju da su procesi sorpcije Cu(II) i Pb(II) jona na geopolimernom sorbentu najbolje opisani Frojndlihovom sorpcionom izotermom. Frojndlihova sorpciona izoterma i kinetički model pseudo drugog reda ukazuju da se sorpcija odigrava na heterogenoj površini sorbenta i po tipu hemisorpcije.

**Ključne riječi:** geopolimeri, sorpcija, XRD, DRIFT, SEM, BET

## ABSTRACT

In this paper, the mechanism and kinetics of sorption of copper and lead ions on a geopolymer sorbent were investigated. Geopolymer materials are a group of new compounds formed by alkaline activation of materials rich in silicon and aluminum.

The purpose of this research is to obtain a suitable sorbent of heavy metals from aqueous solutions, ie to obtain a geopolymer synthesized using precursors based on industrial waste (red mud from the Aluminum Plant - Podgorica and electrofilter ash from Thermal Power Plant - Pljevlja). The procedure was performed by alkaline activation of the mentioned components. The alkaline activator consisted of sodium hydroxide and sodium silicate in the appropriate ratio.

The aim of this paper is to characterize the obtained geopolymer material in terms of its mineralogical composition, to define meso and micro porosity, as well as the specific surfaces necessary for efficient adsorption. Characterization of geopolymer material was performed using XRD, DRIFT, SEM techniques, as well as determination of compressive strength of geopolymer material and specific surface area and porosity by BET method.

The sorption process is influenced by a large number of parameters, such as: pH value, contact time of sorbent and heavy metal ion solution, initial concentration of metal ions and amount of sorbent. Defining the optimal values of the given parameters is also one of the goals of this research. Sorption kinetics depends on these parameters and tests within it have shown that the pseudo second order kinetic model is the most suitable for both metals.

Two types of sorption isotherms were analyzed: Langmir and Freundlich. The obtained results show that the processes of sorption of Cu (II) and Pb (II) ions on the geopolymer sorbent are best described by the Freundlich sorption isotherm. Freundlich 's sorption isotherm and pseudo second order kinetic model indicate that sorption takes place on a heterogeneous sorbent surface and by type of hemisorption.

**Keywords:** geopolymers, sorption, XRD, DRIFT, SEM, BET

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. GEOPOLIMERNI MATERIJALI .....	2
1.1. Geopolimeri- naziv i opšte karakteristike .....	2
1.2. Struktura i klasifikacija geopolimernih materijala .....	3
1.3. Osobine geopolimernih materijala .....	5
1.3.1. Mikrostruktura i poroznost geopolimera .....	6
1.4. Primjena geopolimera.....	8
2. MEHANIZAM GEOPOLIMERIZACIJE.....	9
2.1. Uloga silicijuma i aluminijuma .....	13
3. SINTEZA GEOPOLIMERNIH MATERIJALA .....	14
3.1. Elektrofilterski pepeo .....	14
3.2. Crveni mulj.....	16
3.3. Alkalni aktivator.....	17
4. SORPCIJA TEŠKIH METALA.....	20
4.1. Sorpciona ravnoteža .....	22
4.1.1. Lengmirova sorpciona izoterma .....	23
4.1.2. Frojndliхова sorpciona izoterma.....	24
4.2. Parametri koji utiču na proces sorpcije.....	25
4.3. Kinetika procesa sorpcije .....	26
4.3.1. Model pseudo-prvog reda.....	26
4.3.2. Model pseudo- drugog reda.....	27
4.3.3. Elovichev kinetički model.....	27
4.3.4. Model međučestične difuzije.....	28
4.4. Upotreba geopolimera kao sorbenta teških metala iz otpadnih voda .....	29
5. CILJ ISTRAŽIVANJA .....	32
6. EKSPERIMENTALNI DIO.....	33
6.1. Karakterizacija prekursora za sintezu geopolimernih materijala.....	35
6.1.1. Karakterizacija crvenog mulja.....	35
6.1.2. Karakterizacija elektrofilterskog pepela.....	37
6.2. Sintaza geopolimera .....	40
6.2.1. Određivanje čvrstoće na pritisak ispitivanih uzoraka .....	41
6.2.2. Određivanje specifične površine i poroznosti sorbenta.....	41

6.3. Ispitivanje mehanizma i kinetike sorpcije jona bakra i olova na geopolimernom sorbentu..	42
6.3.1. Ispitivanje mehanizma sorpcije .....	43
6.3.2. Kinetika sorpcije.....	44
7. REZULTATI I DISKUSIJA .....	45
7.1. Čvrstoća na pritisak .....	45
7.3. XRD analiza geopolimera .....	47
7.4. DRIFT analiza geopolimera .....	48
7.5. SEM analiza geopolimera.....	49
7.6. Sorpcija jona teških metala na geopolimernom sorbentu .....	51
7.6.1. Sorpcija jona bakra .....	51
7.6.2. Izoterme sorpcije jona bakra na geopolimernom sorbentu.....	53
7.6.3. Sorpcija jona olova .....	55
7.6.4. Izoterme sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu.....	57
7.7. Kinetika sorpcije jona bakra i olova na geopolimernom sorbentu .....	60
7.7.1. Kinetika sorpcije jona bakra .....	60
7.7.2. Kinetika sorpcije jona olova.....	63
ZAKLJUČAK .....	66
LITERATURA.....	68



## UVOD

Otpadne vode koje ispuštaju razne industrije sadrže hemijske agense, kao što su teški metali i organski zagađivači. Teški metali na taj način dospijevaju u vodene ekosisteme i dolazi do njihovog kruženja, kao i akumulacije. Da bi se teški metali uklonili iz otpadnih voda potrebno je primijeniti određene tehnike, kao što su hemijska koagulacija, jonska izmjena, ekstrakcija hemijskim rastvaračima, reversna osmoza i ultrafiltracija. Međutim, kada se teški metali nalaze u otpadnim vodama u malim koncentracijama ove metode nijesu dovoljno efikasne, a pri tom su i jako skupe. Zbog toga je neophodno primijeniti bolji način za prečišćavanje otpadnih voda. Značajno mjesto prilikom rješavanja ovog problema zauzima sorpcija teških metala iz otpadnih voda industrija koja pokazuje visoku selektivnost potencijalnih sorbenta, a takođe i sama njena tehnologija je jednostavna uz korišćenje potrebne opreme za taj proces. Korišćenjem ove tehnike došlo se do zaključka da se njenom primjenom mogu ukloniti i jako male koncentracije teških metala iz kontaminiranih voda. Geopolimerni materijali su se pokazali kao potencijalno dobri sorbenti za uklanjanje jona teških metala iz otpadnih voda.

Geopolimerni materijali su grupa jedinjenja koja najstaje alkalnom aktivacijom materijala koji su bogati silicijumom i aluminijumom, kao što su alumosilikati, kaolin, glina i različiti industrijski otpadi koji su bogati silikatima. Geopolimeri pokazuju značajne prednosti u odnosu na cementne materijale i sve više se koriste kao njihova alternativa u industrijskim procesima i pokazuju sledeće osobine: dobre mehaničke osobine (pritisna čvrstoća), termostabilnost i otpornost na koroziju, bolja hemijska postojanost, ne reaguju sa agresivnim jonima iz okoline, otporni su na dejstvo kiselina, a takođe pokazuju i veoma dobru trajnost i čvrstoću kroz duži vremenski period. Kao glavni nedostaci geopolimera smatraju se poroznost i krtost, koji ograničavaju njihovu primjenu. Međutim ovi nedostaci mogu se i djelimično kontrolisati uslovima sinteze i dodatkom različitih neorganskih i organskih modifikatora mikrostrukture koji bitno utiču na veličinu i raspored pora.

Po svojoj prirodi geopolimeri su slični zeolitima i pokazali su se kao potencijalno dobri sorbenti teških metala iz kontaminiranih voda. Oni takođe imaju niz prednosti u odnosu na sintetičke zeolite, a to su: jednostavna priprema i lakši uslovi sinteze, fleksibilnost, dugotrajnost i niska cijena koštanja.

# 1. GEOPOLIMERNI MATERIJALI

## 1.1. Geopolimeri- naziv i opšte karakteristike

Geopolimeri predstavljaju relativno nov pojam koji pripada grupi alumosilikatnih minerala. To su neorganski polimeri koji nastaju brзом alkalnom aktivacijom materijala koji su bogati silicijumom i aluminijumom u alkalno kontrolisanim uslovima [1]. Geopolimeri se smatraju podgrupom alkalno aktiviranih materijala (AAM), gdje AAM predstavlja najširu klasifikacija koja u svojoj osnovi obuhvata bilo koji sistem veziva koji nastaje reakcijom alkalnog metala koji može biti u čvrstom ili rastvornom obliku i čvrstih silikatnih prahova. Kod geopolimernih materijala ovaj sistem veziva isključivo predstavlja alumosilikat [2].

Naziv „*geopolimeri*“ pojavljuje se polovinom XX vijeka, a prvi predlog da se ovaj naziv koristi za ovu vrstu materijala dao je Joseph Davitovits 1978. godine [3]. Ovim nazivom Davitovits je opisao grupu novih materijala koji nastaju alkalnom aktivacijom alumosilikata i taj proces nosi naziv geopolimerizacija [4]. Naziv potiče od dvije riječi „*geo*“ (grčki „*Geia*“) i „*polimer*“. „*Geia*“ znači zemlja, a razlog zbog kojeg je ova riječ upotrijebljena leži u tome što je zemlja bogata materijalima na bazi silicijuma i aluminijuma, kao što su aluminijum oksid i silicijum oksid koji su neizostavna komponenta svakog geopolimera, a druga riječ „*polimer*“ odnosi se na sličnost ovih materijala sa neorganskim polimerima i njihovom polimerizacijom [5, 6].

O nazivu geopolimeri često se raspravljalo i u akademskoj literaturi često su se koristili i drugi nazivi koji su označavali istu ovu vrstu materijala, a to su: neorganski polimeri, mineralni polimeri, neorgansko-polimerna stakla, hidrokeramika, alkalno-vezana keramika, alkalni pepeo [5], cement iz zemlje, geocement, alkalno aktivirani cement. Vremenom novi naziv „geopolimer“ je postao ustaljen i prihvatili su ga mnogi autori [7].

Kao osnovne karakteristike svakog geopolimernog materijala ističu se sledeće:

### 1. PRIRODA OČVRSLOG MATERIJALA

- amorfan je pri niskim i srednje visokim temperaturama
- kristalan pri temperaturama iznad 500 °C

### 2. PUT SINTEZE

Geopolimerni materijali hemijski mogu da reaguju na dva načina, odnosno imaju dva puta sinteze:

- **u baznom mediju:** (Na, K, Ca) hidroksid i alumosilikati stvaraju poli(silikat)-poli(silokso) tip ili poli(silikataluminat)-poli(sialat) tip geopolimera
- **u kiselom mediju:** fosforna kiselina i alumosilikati stvaraju (fosfo-silokso) i poli(alumo-fosfo) tipove geopolimera [4, 8].

## 1.2. Struktura i klasifikacija geopolimernih materijala

Geopolimeri su neorganski, sintetički alumosilikatni materijali koji nastaju reakcijom alumosilikata sa silikatnim rastvorom uz prisustvo alkalnih uslova u kojima su slobodne tetraderske jedinice  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  povezane tako da grade polimerne prekursore [9]. Sastoje se od lanaca ili mreža mineralnih molekula koji su povezani kovalentnim vezama, a tetraedari su zajednički povezani preko atoma kiseonika. Pošto geopolimerni materijali predstavljaju grupu alumo-silikatnih minerala vrsta veze kod ovih minerala se razlikuje od veze kod silikatnih minerala. Klasifikacija svih vrsta silikata i njihovih kristalnih struktura zasnovana je na jonskoj teoriji Paulinga, sa strukturnoj jedinicom  $\text{SiO}_4$  tetraedra gdje je katjon  $\text{Si}^{4+}$  ili  $\text{Al}^{3+}$  u tetraederskoj kordinaciji sa 4 kiseonika (I Paulingovo pravilo). Kada su u pitanju geopolimerni materijali koncept jonske veze nije primjenljiv na njima, jer ovim materijalima upravlja mehanizam kovalentne veze. Dvostruka tetraederska struktura (kordinacija) dijeli jedan anjon kiseonika  $\text{O}^{2-}$ , a u toj molekularnoj strukturi Si-O-Si kovalentna veza se postiže preko Si i O zajedničkog dijeljenja jednog od njihovih elektrona, što dovodi do stvaranja jače veze unutar strukture [10].

Struktura geopolimera se može predstaviti pomoću empirijske formule [8]:



M- jednovalentni katjon ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ );

n- stepen polikondezacije;

z- odnos  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  koji može biti 1, 2 ili 3 (z iznosi od 3 do 32);

w- količina vode koja se nalazi u šupljinama;

$\text{H}_2\text{O}$ - molekuli vode se kreću slobodno i nijesu povezani sa polimernim lancem [9].

Ovi materijali posjeduju strukturu sličnu zeolita sa polimernim Si-O-Al okvirima [11]. Visoko koncentrovani rastvori alkalnog silikata su uglavnom metastabilni, a rastvorljivi  $\text{SiO}_2$  nije dovoljan za proizvodnju hemijski očvrstlog materijala. Za razliku od njih alumosilikati imaju malu rastvorljivost. Raspodjelom silikatnih i alumosilikatnih veza dolazi do stvaranja -Si-O-Si- i -Si-O-Al-, dok kada su u pitanju veze -Al-O-Al- one ne nastaju, jer nijesu energetski favorizovane. Stoga je odnos Si/Al u geopolimeru minimalan. Međutim, sadržaj aluminijuma u geopolimeru je veoma važan, jer bitno utiče na očvršćavanje geopolimera i na formiranje stabilnije alumosilikatne mreže, pa ga je potrebno obezbjediti u odgovarajućoj količini [12].

Alkalni joni doprinose rastvaranju glinice i  $\text{SiO}_2$  iz alumosilikatnog izvora tako što povećavaju pH rastvora i dovode do visoke koncentracije  $\text{OH}^-$  jona, a takođe imaju i presudnu ulogu kada je u pitanju struktura geopolimera.  $\text{AlO}_4$  tetraedar može da zamjeni  $\text{SiO}_4$  tetraedar u strukturi, ali kada je  $\text{AlO}_4$  tetraedar povezan sa četiri susjedna tetraedra onda on posjeduje negativno naelektrisanje. Takvo negativno naelektrisanje aluminijuma je u ravnoteži sa pozitivnim naelektrisanjem alkalija i zbog toga je alkalija koja se koristi za aktiviranje dio skrukturane mreže geopolimera [12].

Geopolimeri pokazuju mogućnost da u svojoj strukturi značajno zadržavaju Cu, Pb, Zn i Bi, a slabo hemijsko zadržavanje pokazuju prema oksianjonskih metaloida kao što su As, B, Cr, Mo, V, Sb, Se, koji pokazuju visoku mobilnost u visokoalkalnim rastvorima. Takođe, As i V se mogu uklopiti u samu geopolimernu strukturu [13].

Struktura geopolimernih materijala najčešće se može predstaviti kao faza alumosilikatnog gela koji se sastoji od kovalentno vezanih tetraedarskih 3D jedinica aluminata i silikata koji su međusobno povezani preko atoma kiseonika [14]. U zavisnosti od odnosa polaznih oksida, smatra se da postoji nekoliko osnovnih monomernih struktura, odnosno jedinica koji grade geopolimerne materijale. Osnovne strukture jedinice geopolimernih materijala predstavljeni su u tabeli 1 [8].

**Tabela 1.** Osnovne strukturne (monomerne) jedinice geopolimernih materijala [8]

PONAVLJAJUĆA JEDINICA	NAZIV PONAVLJAJUĆE JEDINICE	NAZIV POLIMERA
-Si-O-Si-O-	Silokso	Poli(silokso)
-Si-O-Al-O-	Sialat	Poli(sialat)
-Si-O-Al-O-Si-O-	Sialat-silokso	Poli(sialat-silokso)
-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	Sialat-disilokso	Poli(sialat-disilokso)
-P-O-P-O-	Fosfat	Poli(fosfat)
-P-O-Si-O-P-O-	Fosfo-silokso	Poli(fosfo-silokso)
-P-O-Si-O-Al-O-P-O-	Fosfo-sialat	Poli(fosfo-sialat)
-(R)-Si-O-Si-O-(R)-	Organo-silokso	Poli(organo-silokso)
-Al-O-P-O-	Alumo-silokso	Poli(alumo-fosfo)
-Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O-	Fero-sialat	Poli(fero-sialat)

Na osnovu datih strukturnih jedinica geopolimerni materijali se danas mogu podijeliti u 10 osnovnih klasa , a to su [14]:

- Geopolimeri na bazi vodenog stakla, **poli(siloksonat)**, topljivi silikat, Si:Al = 1:0
- Geopolimeri na bazi kaolinata/soldalit hidrat, **poli(sialat)**, Si:Al = 1:1
- Geopolimeri na bazi metakaolina MK-750, **poli(sialat-silokso)**, Si:Al=2:1
- Geopolimeri na bazi kalcijuma, **(Ca, K, Na)-sialat**, Si:Al = 1, 2, 3
- Geopolimeri na bazi SiO<sub>2</sub>, sialatna veza i silokso veza u **poli(siloksonatu)**, Si:Al >5
- Geopolimeri na bazi letećeg pepela
- Geopolimeri na bazi fero-sialata
- Geopolimeri na bazi prirodnih minerala
- Geopolimeri na bazi fosfata
- Organsko-mineralni geopolimeri [14]

### 1.3. Osobine geopolimernih materijala

Geopolimeri posjeduju: dobra mehanička svojstva i izdržljivost, veliku otpornost na hemijsku koroziju, termičku stabilnost, mogućnost odmrzavanja i smrzavanja, vatrostalnost kao i mogućnost reciklaže [15]. Takođe, geopolimeri kada se pomiješaju sa mineralnim aditivima pokazuju još bolje mehaničke osobine i trajnost u različitim temperaturnim uslovima u odnosu na svoje već dobre osobine u standardnom obliku [16, 17].

Čvrstoća na pritisak i čvrstoća na savijanje zavise od koncentracije pojedinih komponenata u polaznoj smjesi za proizvodnju geopolimera, kao i od vremena „starenja” strukture [13]. Kod mehaničke čvrstoće geopolimera utvrđeno je da sa porastom sadržaja alkalija ili smanjenjem sadržaja silikata dolazi do stvaranja alumosilikatnih mrežnih struktura [18]. Kada je u pitanju vrijeme očvršćavanja ono je veoma kratko, jer već nakon 4h od početka stvrdnjavanja dobija se takva čvrstoća geopolimera koja ima 70% od ukupne konačne pritisne čvrstoće koju će taj geopolimer imati na kraju. Naglo očvršćavanje ima negativan uticaj na svojstva materijala, jer može dovesti do pucanja i stvaranja pukotina, pa se zbog toga vrši duže očvršćavanje kako bi se na taj način poboljšala fizička svojstva materijala [19]. Trajnost geopolimernih materijala je izvanredna i njihova svojstva su ista i nakon 10 godina [11]. Geopolimerni materijali takođe pokazuju i otpornost prema kiselinama, pa se mogu koristiti u agresivnim sredinama, pa su samim tim i duže postojaniji [20].

Geopolimeri se pripremaju pri niskim temperatura, ali se mogu koristiti i u jako velikim temperaturnim opsezima od 1000-1200°C. Za razliku od tradicionalne keramike geopolimeri posjeduju određene prednosti: niska toplotna provodljivost (0,24-0,38 W/mK), mala gustina (2,2-2,7 g/cm<sup>3</sup>), otpornost na toplotu, otpornost na koroziju, otpornost na zračenje, nerastvaranje u organskim rastvaračima. Od prednosti ovih materijala takođe treba istaći i širok spektar izvora polaznih sirovina, niska temperatura, jednostavna tehnologija pripreme, niska potrošnja električne energije, kao i nisko zagađenje životne sredine. Geopolimeri, kao i ostali lomljivi materijali kao što su cement i keramika, imaju određene nedostatke: niske mehaničke performanse, krtost i mogućnost loma. Ovi nedostaci im predstavljaju veliku prepreku i ograničavaju njihovu široku mogućnost primjene. Da bi se prevazišle ove prepreke razvijeni su novi kompoziti sa geopolimernom matricom koji u sebi sadrži prisustvo drugih faza kao što su grafen, nanocev, epoksid, kratka i neprekidna vlakna. Na ovaj način se sprečava mogućnost loma ovih materijala. Kao primjer može se navesti kompozit koji je ojačan čeličnim vlaknima i pokazuje čvrstoću na savijanje koja je 3 puta veća od čvrstoće čistog geopolimera [21]. Poređenje fizičkih svojstava geopolimera sa Portland cementom, staklom, keramikom i legurama alumijuma predstavljeno je u tabeli 2 [22].

**Tabela 2.** Poređenje fizičkih svojstava geopolimera sa Portland cementom, staklom, keramikom i legurama alumijuma [22]

Vrsta	Gustina (g/cm <sup>3</sup> )	Elastični modul (GPa)	Zatezna čvrstoća (MPa)	Čvrstoća na savijanje (MPa)	Rad loma (J/cm <sup>3</sup> )
Geopolimeri	2,2-2,7	50	30-190	40-210	50-1500
Port. cement	2,3	20	1,6-3,3	5-10	20
Staklo	2,5	20	1,6-3,3	5-10	20
Keramika	3,0	200	100	150-200	300
Legure Al	2,7	70	30	150-400	10,000

Takođe, treba istaći da geopolimeri sadrže i nizak sadržaj Ca koji se smatra presudnom karakteristikom za razlikovanje geopolimera od alkalno aktiviranih veziva. Za sintezu geopolimera sa malim sadržajem Ca (ili čak i bez Ca uopšte) kao najčešće korišćeni praškasti materijal koristi se metakaolin [23].

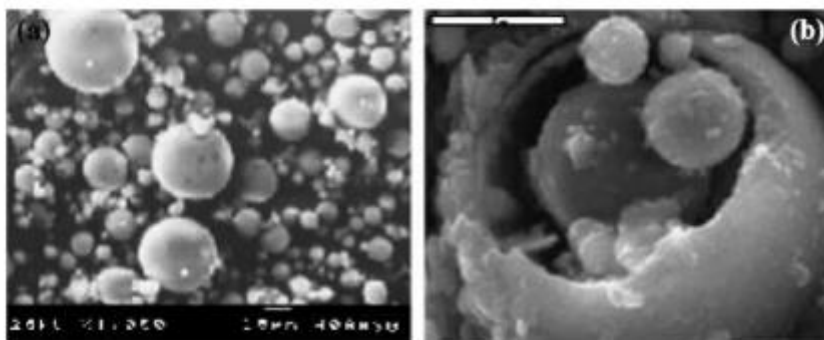
### 1.3.1. Mikrostruktura i poroznost geopolimera

Mikrostrukturna i mehanička svojstva geopolimernog materijala zavise od: izbora sirovina, prirode i koncentracije rastvora za aktiviranje, vremena i temperature očvršćavanja, kao i od relativne vlažnosti [24]. Mikrostrukturni razvoj igra značajnu ulogu u određivanju mehaničkih svojstava geopolimera. Da bi se izvršila potpuna kontrola mikrostrukturnog razvoja potrebno je odrediti tačnu hemijsku prirodu čestica koji ulaze u sastav geopolimernog gela. Molekularna struktura, kao i nanostruktura unutar gel faze proizvodnje geopolimera će u velikoj mjeri odrediti hemijsku i toplotnu stabilnost geopolimernog veziva [25].

Geopolimeri se najčešće sastoje od tri faze [26]:

1. alumosilikatne gel faze, koja se smatra glavnom fazom geopolimera,
2. faze neizreagiranih i nepotpuno izreagiranih čestica
3. faze šupljina s vodom

Kada se sirovini dodaje rastvor aktivatora, počinje rastvaranje primarnih čestica sirovine. Aluminijum ulazi u strukturu  $[\text{SiO}_4]^{2-}$ , a rastvorene čestice se međusobno povezuju i stvaraju oligomere koji zatim polimeriziraju i stvaraju reakcione produkte. Hidroksidni joni iz rastvora ulaze u čestice i pokreću reakciju unutar i van zrna i dovode do nastajanje produkata reakcije što je predstavljeno na slici 1 [27].



**Slika 1.** Mikrostruktura aktiviranog materijala sa NaOH ( primjer letećeg pepela): a) zrna letećeg pepela prije aktivacije; b) zrna letećeg pepela nakon aktivacije [27]

Geopolimerni imaju mikroporozni okvir, pri čemu je prirodna veličina pora određena prirodnom veličinom katjona ili više katjona koji čine rastvor za alkalnu aktivaciju [28]. Geopolimerni materijali sastoje se od nanočestica čija veličina iznosi 5-15nm (50 to 150 Å) koje su razdvojene nanoporama dimenzija od 3 do 10nm. Nanočestice predstavljaju bitnu karakteristiku matrice geopolimernih materijala čije dimenzije određuju veličinu i molekulsku masu geopolimera [10].

Tokom brojnih istraživanja identificirano je da u geopolimeru zasnovanom na letećem pepelu postoje čestice kvarca i mulita koje djeluju kao mikroagregati u završnoj matrici, pri čemu ne dolazi do reakcije staklastih alumosilikata (staklasti materijal se smatra izvorom Si i Al za gel sistem). Prisustvo alumosilikatnih čestica u očvrslom geopolimeru koje su potencijalno reaktivne, ukazuje na to da je očvršćanje završeno prije nego što se sirovina u potpunosti rastvorila [28].

Poroznost geopolimera bitno utiče na njegove mehaničke osobine, propustljivost i trajnost. Pore mogu biti različite veličine (10 $\mu$ m-10nm), a na njihovu veličinu bitno utiče izbor polazne sirovine i proces sinteze. Pore mogu biti otvorene i zatvorene, gel pore- veličine od nekoliko nm do 0,2 $\mu$ m i kapilarne pore- 0,1-1 $\mu$ m [21]. Zbog svoje poroznosti geopolimeri imaju mogućnost da u svojoj strukturi zadržavaju Cu, Pb, Zn i ostale jone teških metala koji imaju veliku mobilnost u visokoalkalnim rastvorima. Nasuprot njima joni As i V se mogu uklopiti u geopolimernu strukturu [29].

## 1.4. Primjena geopolimera

Geopolimerni materijali ne samo da svojom proizvodnjom smanjuju količinu otpadnih materijala i tako štite životnu sredinu, već i zahvaljujući svojim izvanrednim fizičkim i hemijskim osobinama imaju široku primjenu u mnogim industrijskim djelatnostima u kojima se mogu koristiti u čistom obliku, u obliku punjenja ili u funkciji ojačivača (u zavisnosti od grane industrije u kojoj se koriste) [30].

Primarna primjena geopolimernih materijala zabilježena je u brodogradnji u kojoj su se geopolimeri koristili kao alternativa organskim polimerima koji su bili zapaljivi na jako visokim temperaturama od 400-600°C [31,32]. Tokom zadnjih decenija industrijska i komercijalna upotreba ovih alkalno aktiviranih materijala se sve više razvija zbog potrebe za materijalima sa visokim performansama koji će nadoknaditi nedostatke u drugim materijalima kao što je Portland cement, a koji će takođe biti i ekološki prihvatljiviji i u značajnoj mjeri smanjiti zagađenje životne sredine [9]. Ovi materijali su se javili kao potencijalna alternativa Portland cementu i nose naziv „zeleni vezivni materijali“, zbog toga što smanjuju količinu otpada i smanjuju negativan uticaj na životnu sredinu [33].

Geopolimerni materijali predstavljaju i novo vezivo i novi cement za beton. Oni mogu da zamijene vezivo u betonima i na taj način se dobija beton sa izvanrednim osobinama koji ima sve veću primjenu u različitim strukturama građevinske industrije [34]. Geopolimeri su takođe i novi materijali za premaze i lijevke, kao i nova veziva za kompozitna vlakna. Ovi materijali imaju širok spektar mogućih primjena koje obuhvataju: materijale koji su otporni na vatru, artefakte ukrasnog kamena, niskotehnološke građevinske materijale, toplotna izolacija, niskoenergetske keramičke pločice, vatrostalne predmete i materijale otporne na termički udar, cimente, materijale i predmete u livnicama, kompozite za primjenu u infrastrukturi, za izradu unutrašnjosti aviona, automobila [4]. Takođe uključuje i primjenu u montažnim konstrukcijama, betonskim proizvodima i raznim naprednim konstruktivnim alatima [35].

Različite djelatnosti koriste različite vrste geopolimera. Na takvu raspodjelu primjene geopolimera bitno utiče Si/Al odnos u geopolimernom materijalu. U zavisnosti od tog odnosa postoje određene mogućnosti primjene geopolimera što je predstavljeno u tabeli 3 [36].

**Tabela 3.** Primjena geopolimernih materijala u zavisnosti od njihovog Si/Al odnosa [36]

Si/Al odnos	Primjena geopolimera
1	Keramika; opeke; zaštita od vatre
2	Betoni i cementi; imobilizacija radioaktivnog i štetnog otpada
3	Oprema i alati za metaloprerađivačku industriju; oprema i alati za avio industriju i kompoziti otporni na temperature od 200 °C - 1000°C
3 – 20	Izolacijski materijal za industriju otporan na temperature od 200- 600 °C
20 – 35	Vatrostalni kompoziti

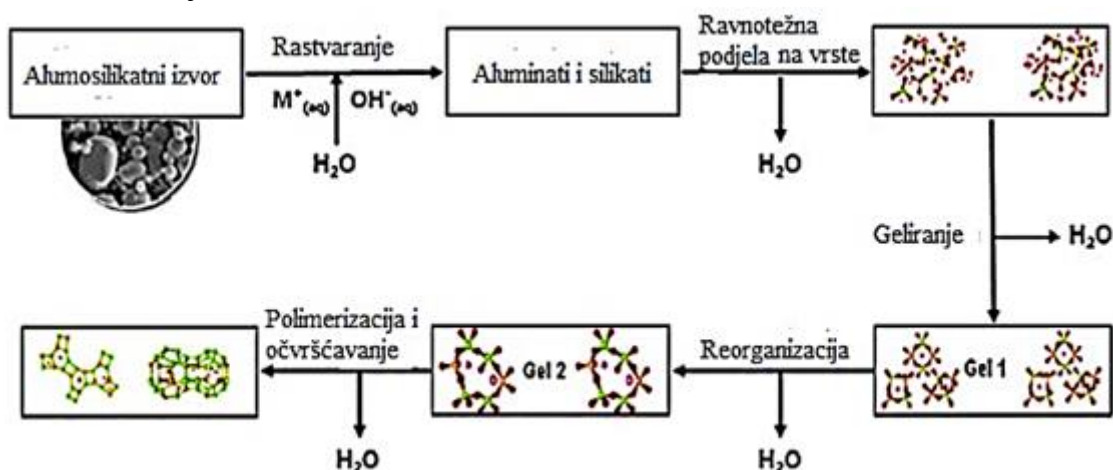


## 2. MEHANIZAM GEOPOLIMERIZACIJE

Geopolimerizacija je egzotermna reakcija koja se odvija na atmosferskom pritisku i sobnoj ili blago povišenoj temperaturi (do 100°C), pri čemu dolazi do formiranja kompaktnih, čvrstih materijala karakterističnih po specifičnoj trodimenzionalnoj polimernoj strukturi [13]. Tačan proces po kojem se odvija mehanizam geopolimerizacije još uvijek nije u potpunosti razvijen, ali su izvršena brojna istraživanja o samim geopolimerima i mehanizmu geopolimerizacije i na taj način se došlo do značajnih saznanja [37].

Opšti model mehanizma za alkalnu aktivaciju aluminosilikatnih materijala prvi put je predložio naučnik Glukhovsky. Po ovom modelu proces geopolimerizacije se dijelio na 3 faze: destrukcija- koagulacija, koagulacija- kondezacija i kondezacija- kristalizacija [38].

Nakon toga predloženi se i drugi modeli geopolimerizacije. Na slici 2 prikazan je model geopolimerizacije u kojem glavni reakcioni mehanizam uključuje rastvaranje, specifična ravnoteža, geliranje, reorganizacija, polimerizacija i očvršćavanje. Ovi procesi su povezani i dešavaju se istovremeno [39].



Slika 2. Model geopolimerizacije [39]

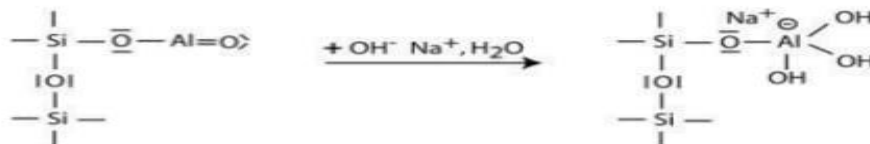
Slika 2. pokazuje reakciju silikata i aluminata, pri čemu se formira aluminosilikatni gel. Na početku gel je bogat aluminijumom, jer je aluminijum reaktivniji pa se samim tim i brže rastvara od silicijuma. U sledećoj fazi, sa povećanjem rastvorljivosti silicijuma, dolazi do reorganizacije gela i stvaranja zeolitnog gela čija stabilnost je veća u odnosu na stabilnost gela u prethovnoj fazi, zbog toga što su veze Si-O jače od veza Al-O. Proces reorganizacije se nastavlja sve do stvaranja kristalizovanog zeolita čiji se gel formira u čvrstu masu sličnu hidrataciji običnog Portland cementa OPC [40].

Tokom procesa rastvaranja, visoka koncentracija  $OH^-$  jona je odgovorna za razgradnju grupa  $-Si-O-Si-$ ,  $-Si-O-Al-$  i  $-Al-O-Al-$ , a ovaj proces nosi naziv alkalna hidroliza. Potom dolazi do formiranja složene smеше aluminatnih, silikatnih i aluminosilikatnih vrsta, monomeri djeluju međusobno i stvaraju dimere, koji potom stupaju u interakciju sa drugim monomerima i tako stvaraju trimere, tetramere itd. Kada dođe do prezasićenja rastvora (zbog brzog

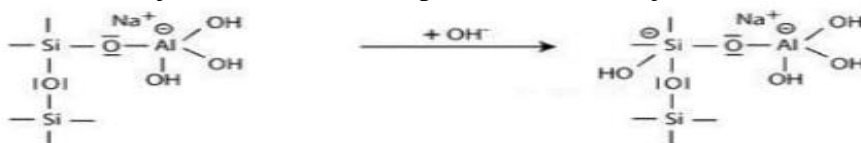
rastvaranja pri visokim pH vrijednostima) tada nastaje gel stanje, jer se oligomeri kondenzuju i tako čine oligomernu mrežu. Gel koji se prvi formira (gel 1- slika 2) bogat je sa aluminijumom, zbog velike koncentracije aluminijuma u rastvoru tokom prvih nekoliko sati. Veze Al-O su slabije od Si-O u reaktivnom alumosilikatnom prahu. Sa daljim tokom reakcije dolazi do povećanja koncentracije Si u rastvoru i u gel 2 fazi (slika 2). Voda (slika 2.) igra ulogu reaktivnog medijuma i boravi u porama gela, odnosno koristi se u procesu rastvaranja, a oslobađa se u procesu geliranja. U procesu reorganizacije sistema dolazi do preuređivanja i reorganizacije, što dovodi do bolje povezanosti mreže gela, a kao rezultat toga nastaje 3D alumosilikatna mreža. Svi ovi koraci od rastvaranja do reorganizacije predstavljaju samo dva prva koraka Glukhovsky-ovog modela geopolimerizacije. Po Glukhovskom završni korak predstavlja polimerizaciju i očvršćavanje dobijene mikrostrukture i raspodjelu pora što je od presudnog značaja za svojstva dobijenog geopolimera [12].

Proces geopolimerizacije se može predstaviti na osnovu 7 koraka [1,30,41]:

**Korak 1:** Formiranje tetravalentnog aluminijuma u grupi sialata  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{Na}^+$



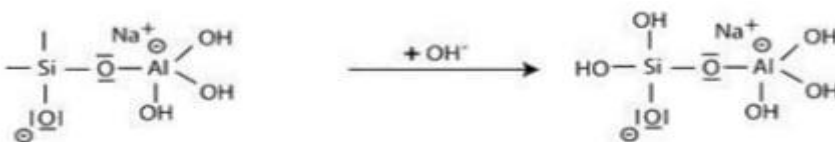
**Korak 2:** Do alkalnog rastvaranja dolazi dolaskom  $\text{OH}^-$  grupe na Si atom, koji na taj način povećava svoju valentnu sferu na peto valentno stanje



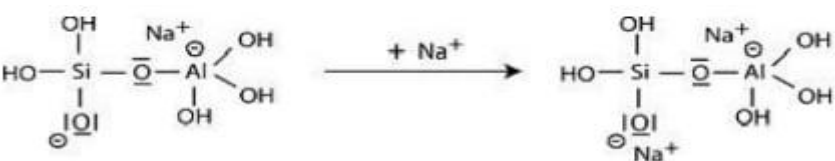
**Korak 3:** Elektroni sa Si prelaze na kiseonik, a to izaziva cijepanje Si-O-Si veze i nastajanje intermedijara sialona Si-OH i bazičnog silokso jedinjenja Si-O



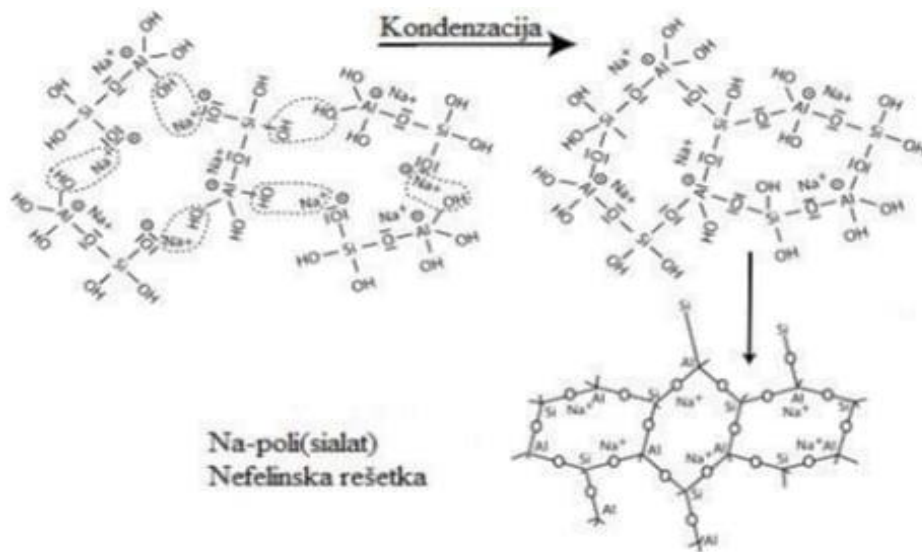
**Korak 4:** Nastaje sialon Si-OH grupa i izolacija molekula orto-sialata koja predstavlja primarnu jedinicu u procesu geopolimerizacije



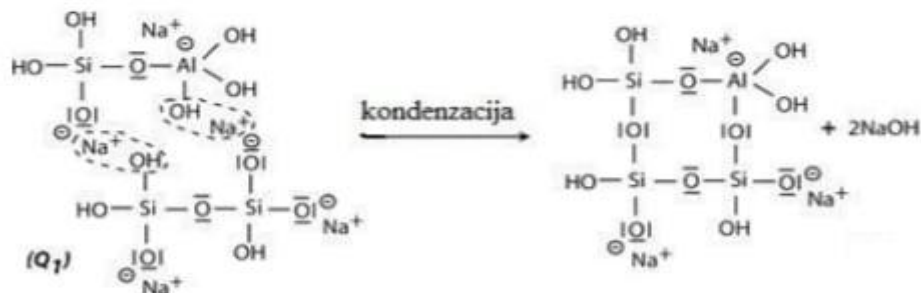
**Korak 5:** Dolazi do reakcije bazičnog silokso jedinjenja Si-O sa katjonom  $\text{Na}^+$  i nastaje Si-O-Na veza



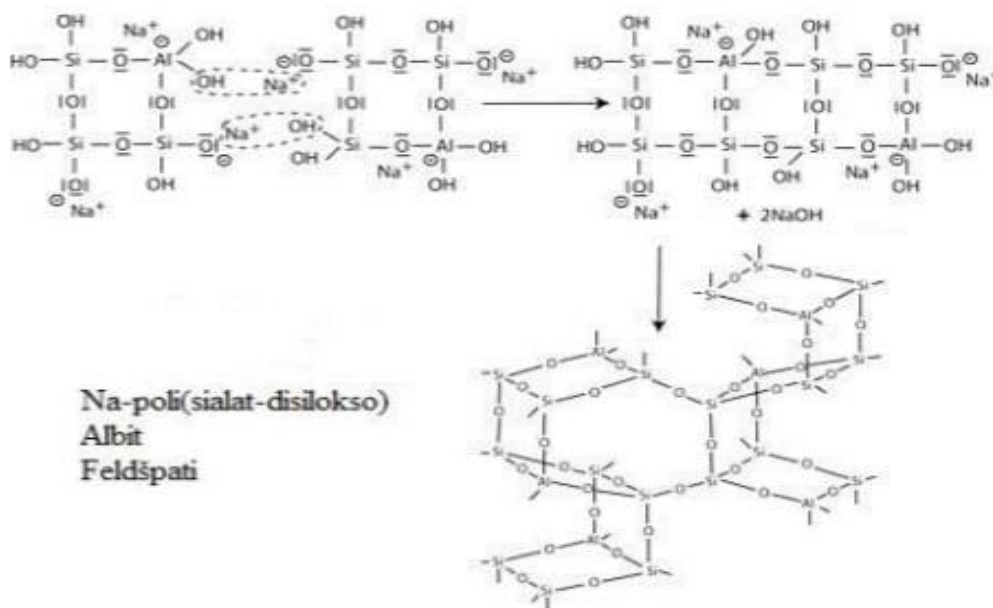
**Korak 6:** Dolazi do kondenzacije molekula orto-silikata, preko reaktivnih grupa Si-O-Na i Al-OH, uz izdvajanje NaOH i stvaranje ciklo-tri-sialatne strukture. NaOH se oslobađa i dalje reaguje iz čega slijedi dalja polikondenzacija u Na-poli(sialat) nefelensku rešetku



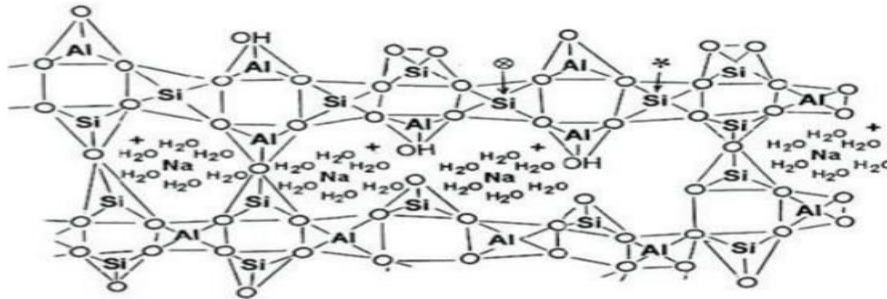
Međutim, u prisustvu vodenog stakla dolazi do kondenzacije između Si-ONa, Si-OH i Al-OH grupa, sa molekulima di-siloksonata i orto-sialata i stvaranja orto-sialat-disilokso ciklične strukture u kojoj se Na oslobađa i ponovno reaguje:



**Korak 7:** Dolazi do polikondenzacije u Na-poli(sialat-disilokso) rešetku albita

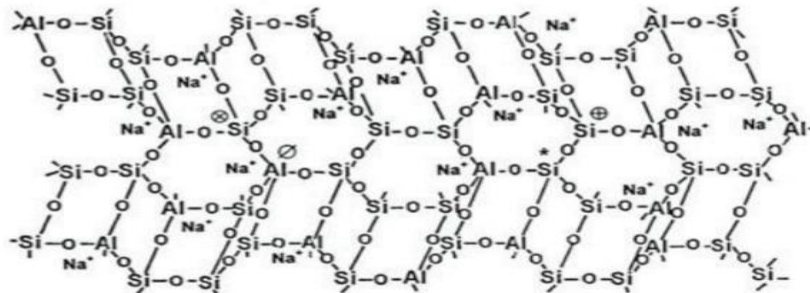


Barbosa i njegovi saradnici su predložili 3D model strukture geopolimera koji podrazumjeva i prisustvo vode u njegovoj strukturi koja je prikazana na slici 3. Oni su pretpostavljali da geopolimeri imaju strukturu koja je slična strukturi aluminosilikatnih stakala [26].



**Slika 3.** Barbosin model 3D strukture geopolimera [26]

Još jedan primjer 3D strukture geopolimera dao je Davidovits (slika 4.) koji je predstavio model strukture geopolimera na bazi metakaolina sa poli(sialat-silokso) monomerima kao osnovnom ponavljajućom jedinicom. I Barbosin i Davidovits-ev model strukture imaju sličnu 3D strukturu aluminosilikatnom staklu i organskih polimera, ali se razlikuju od njih zbog toga što uključuju i prisustvo vode u njihovoj strukturi, za razliku od organskih polimera koji je ne sadrže u svojoj strukturi [41].



**Slika 4.** Davidovits-ev model 3D strukture geopolimera [41]

Kao najkritičnija tačka mehanizma geopolimerizacije smatra se voda koja je prisutna kako bi samo olakšala obradivost i ona je čini dio polimerne strukture. Što znači da voda nije uključena u hemijsku reakciju, već se odvaja u toku procesa očvršćavanja i sušenja geopolimernog materijala. Ukoliko se kod pripreme geopolimera koristi prevelika količina vode, može doći do nastanka raznih problema. U takvim sistemima otopljene čestice ne mogu međusobno reagovati zbog prevelike udaljenosti među njima i može doći do prestanka reakcije. Usled isparavanja vode može doći do smanjenja sadržaja alkalnog rastvora, pa je rastvor prezasićen s alkalijskim solima i one se počinju taložiti. Njihovim taloženjem smanjuje se količina alkalijskih katjona u rastvoru i njihov sadržaj nije dovoljan da se uravnoteže negativna naelektrisanja koja nastaju zbog nepravilno koordiniranog aluminijuma. Alkalni katjoni neće učestvovati u geopolimernom matriksu i konačni produkt neće imati dobra upotrebna svojstva [42].

Reakcija geopolimerizacije je analogna reakciji sinteze zeolita zbog sličnosti hemijskih supstanci koje reaguju, mada su rezultujući proizvodi ipak različiti po sastavu i

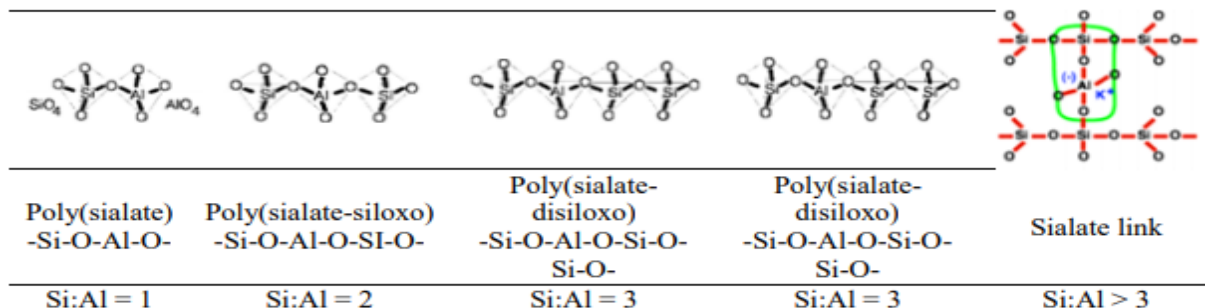
strukturi. Tokom procesa geopolimerizacije, kada se alumosilikatni prah pomješa sa alkalnim aktivatorom dolazi do stvaranja paste koja se jako brzo pretvara u čvrsti geopolimer. Zbog brzom vremena prevodjenja smjese u čvrsti geopolimer, ovaj proces nema dovoljno vremena i prostora da gel pretvori u dobro kristalizacioni oblik i ovo predstavlja osnovnu suštinsku razliku između geopolimera i zeolita [43].

## 2.1. Uloga silicijuma i aluminijuma

Struktura konačnog proizvoda, kao i njegov oblik zavise od odnosa Si/Al u smješi. Ovaj odnos je različit i zavisi od primarnog Si/Al odnosa u sirovini. Tokom miješanja sirovine sa alkalnim aktivatorom mijenja se početni odnos Si/Al koji je bio u sirovini, jer se rastvorom alkalnog aktivatora unose dodatne količine određenih vrsta u sistem. Zato je jako važno odrediti konačan odnos Si/Al za svaku pripremljenu smjesu pojedinih vrsta koje utječu na mehanizam i brzinu odvijanja reakcija [44].

Prema Davidovits-u moguća su tri različita struktura oblika geopolimera zavisno od Si/Al odnosa [3] :

- Poli (sialat) Si:Al = 1, koji ima [-Si-O-Al-O-] kao ponavljajuću jedinicu[
- Poli (sialat-siloxo) Si:Al = 2, koji ima [-Si-O-Al-O-Si-O-] kao ponavljajuću jedinicu.
- Poli (sialate-disiloxo) Si:Al = 3, koji ima [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-] kao ponavljajuću jedinicu (slika 5.)



**Slika 5.** Vrste poli(sialata) zavisno od odnosa Si/Al [11]

Navedene ponavljajuće jedinice kod molarnog odnosa Si:Al =1:1 se zatim umrežavaju stvarajući 3D mrežu, dok kod odnosa Si:Al =2:1, odnosno Si:Al = 3:1 dolazi do nastajanja različitih polimernih struktura. Kod većih odnosa Si:Al koji su između Si:Al=20:1 i Si:Al=35:1 dolazi do nastajanja 2D mreže [14].

Odnos Si/Al takođe utiče i na mehanička svojstva i utvrđeno je da su najbolja mehanička svojstva primijećena u smjesama sa odnosom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0-3,8$  [18]. Takođe je utvrđeno da i sami sadržaj aluminijuma ima značajan uticaj na brzinu vezivanja, dok je silicijum najbitniji za razvoj čvrstoće koja nastaje kasnije [45].

### 3. SINTEZA GEOPOLIMERNIH MATERIJALA

Proizvodnja geopolimera zahtijeva pažljiv izbor polaznih komponenti, upotrebu odgovarajućih agregata, sadržaj vode, ukupan sadržaj alkalija u geopolimeru i dr. Sve ove komponente bitno utiču na strukturu dobijenog geopolimera i njegove osobine, pa je izbor i količina ovih komponenti od veliki važnosti [46, 47].

Kao sirovina može se koristiti bilo koji materijal koji ima visok sadržaj aluminijuma i silicijuma u amorfnom obliku, bez obzira na njegovo porijeklo. Geopolimerni materijali mogu biti pripremljeni od prirodnih materijala, kao i od industrijskih nusproizvoda koji nastaju kao produkti djelatnosti određenih industrija [4]. Prirodni materijali koji se koriste kao prekursori su najčešće kaolin i podmorska glina [48], a od tretiranih minerala koriste se metakaolin i otpadni industrijski materijali (leteći pepeo, građevinski otpadni materijali, otpadna crvena glinena opeka, leteći pepeo i pepeo pirinčanih ljuski, kao i leteći pepeo i zgura iz visokih peći) [49].

Najvažniji parametri od kojih zavisi reaktivnost sirovine su: sadržaj reaktivnog silicijuma, udio amorfne faze, veličina čestica i sadržaj kalcijuma [50].

Sve sirovine koje se mogu uspješno primijeniti u proizvodnji geopolimera mogu se prema hemijskom sastavu i sadržaju kalcijuma svrstati u dvije važne grupe [51]:

1. sirovine s visokim sadržajem kalcijum oksida, kao što je troska visoke peći (kao glavni produkt reakcije nastaju CSH faze)
2. sirovine s relativno visokim sadržajem silicijuma i aluminijuma i niskim sadržajem kalcijuma, gdje kao glavni produkt reakcije nastaje materijal polimernog karaktera sa strukturom sličnom zeolitu koji pokazuje osobine visoke čvrstoće. Sirovine koje pripadaju ovoj kategoriji najčešće se koriste za geopolimerizaciju.

#### 3.1. Elektrofilterski pepeo

Termoelektrane koje koriste ugalj kao izvor energije u toku svog rada proizvode i značajne količine elektrofilterskog pepela kao nusproizvod svog rada [24]. Pepeo se nekad smatrao otpadnim materijalom, ali zahvaljujući sprovedenim istraživanjima došlo se do zaključka da zahvaljujući svojim svojstvima pepeo se svrstava u sekundarnu sirovinu [52], [53]. Količina elektrofilterskog pepela se sve više povećava zbog sve većih zahtjeva za energijom u svijetu. Međutim, u poređenju sa stopom proizvodnje samo 20-30% od ukupne količine elektrofilterskog pepela se iskoristi i reciklira, dok ostatak ostaje kao otpad i skladišti se na deponije [54].

Glavna svojstva elektrofilterskog pepela su poroznost, specifična gustina i raspodjela veličine čestica. Čestice su sfernog obilka i manje su veličine od čestica Portland cementa i

kreča [47]. Njihova veličina može biti od 1-150  $\mu\text{m}$ , a prosječna veličina čestice iznosi 7-12  $\mu\text{m}$  [12]. Sferični oblik čestica pepela povećava pokretljivost i obradljivost betona [13, 55].

Zahvaljujući dobroj finoći čestica elektrofilterskog pepela, ovaj materijal ima veću reaktivnost, pa se samim tim smatra i boljim polaznim materijalom za upotrebu od troske i drugim materijala [14]. Boja elektrofilterskog pepela varira i predstavlja nepouzdan indikator njegovog hemijskog sastava. Pepeo koji se dobija od lignita ili delimično bitumeniziranog uglja obično ima svijetlu ili blijedu mrkožutu boju, a to ukazuje na nisku količinu ugljenika kao i prisustvo kreča ili kalcijuma. Elektrofilterski pepeo od bitumeniziranog uglja je, uglavnom, sive boje, dok svjetlije nijanse sive boje ukazuju na bolji kvalitet pepela, a tamno siva i crna boja se pripisuju povećanom sadržaju nesagorjelog ugljenika [56].

Elektrofilterski pepeo se uglavnom sastoji od oksida:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  i nesagorjelog ugljenika [57, 58]. Okside kalijuma, natrijuma, magnezijuma i sumpora sadrže u malim količinama [47]. Na hemijske osobine elektrofilterskog pepela bitno utiče sadržaj uglja, strategija kontrole zagađenja vazduha u termoelektranama i tehnike koje se koriste za rukovanje i skladištenje [56]. Elektrofilterski pepeo može sadržati i teške metale, kao i metaloide Pb, Zn, Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, As i Se koji mogu dospjeti u zemljište, površinske i podzemne vode i zagađati ih. Pored neorganskih jedinjenja pepeo može da sadrži i polihlorovane bifenile (PCB), policiklične aromatične ugljenike (PAH) kao i radioaktivne elemente [59, 60].

Elektrofilterski pepeo sve više dobija na značaju kao prekursor za proizvodnju geopolimernih materijala. Dodatkom elektrofilterskog pepela u geopolimernu smjesu smanjuje se njegova poroznost i skupljanje, a očvršćavanje dobijenog materijala je brže [13, 55]. Takođe se postiže i zadovoljavajuća zapreminska struktura sa povećanjem njegovog udjela u mješavini, pri čemu se povećava i otpornost na trajne deformacije [61].

Alkalna aktivacija letećeg pepela je hemijski postupak kojim se staklasta faza ovih praškastih materijala pretvara u dobro zbijeni cement, odnosno drugim riječima to je postupak kojim se sivi prah letećeg pepela pomiješa sa određenim rastvorom alkalnog aktivatora, a potom se ta smješa pusti da očvršćava na određenoj temperaturi. Procesom alkalne aktivacije letećeg pepela dobijaju se materijali koji imaju slična svojstva cementu, kao i ona koja karakterišu obični Portland cement [62].

Leteći pepeo koji se može koristiti za pripremu geopolimernih materijala i betona trebao bi da pokazuje sljedeća svojstva [63]:

1. Zajednički udio  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$  trebao bi da iznosi 80% ukupne mase letećeg pepela, a najpoželjniji odnos Si/Al je 2
2. Udio željeznih oksida max 10-20 mas % ukupne mase
3. Udio kalcijum oksida da bude ispod 5 mas %
4. Sadržaj karbonata određenih kao gubitak žarenjem da iznosi manje od 2 %
5. Oko 80 % čestica letećeg pepela da bude veličine manje od 50  $\mu\text{m}$ .

Leteći pepeo se može podijeliti na dvije grupe, a to su leteći pepeo klase C i leteći pepeo klase F.

Leteći pepeo klase C rijetko se koristi zbog svoje relativno visoke pH vrijednosti ( $\text{pH} > 10$ ) i zbog toga dolazi do prodiranja vazduha u njegovu unutrašnjost [64]. Ovaj pepeo nastaje kao rezultat sagorjevanja sub-bitumenskog uglja i sadrži visoku količinu kalcinisanog letećeg pepela (više od 20%) [19].

Leteći pepeo klase F nastaje iz bitumenskog i antracitnog uglja i posjeduje nizak sadržaj kalcinijum [19]. Njegova pH vrijednost je niska, pa se zbog toga često koristi kao geopolimerna sirovina. Leteći pepeo koji ima nizak sadržaj Ca, sastoji se od reaktivnih komponenti, amorfnih  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , što predstavlja glavne katjone za formiranje mreže u procesu geopolimerizacije. Zbog toga za alkalne aktivatore sa ovom klasom elektrofilterskog pepela natrijum-aluminat-silikat-hidrat N-A-S-H ili kalijum-aluminat-silikat-hidrat K-A-S-H pokazuju malu čvrstoću na pritisak i pri tom koriste visoke koncentracije alkalnih aktivatora (4,5 do 16,5 M NaOH, a za natrijum-silikat  $M_s=0,96-1,40$ ) [64].

Elektrofilterski pepeo se može koristiti u građevinarstvu. Međutim, u Crnoj Gori elektrofilterski pepeo nema status građevinskog materijala, pa je zbog toga i njegova primjena za sada ograničena samo na eksperimentalnom nivou [61].

### 3.2. Crveni mulj

Crveni mulj predstavlja toksični nus proizvod procesa rafinacije boksita u aluminijum oksid i glinicu [65]. Pokazao se kao adekvatan prekursorski materijal za geopolimerizaciju, zahvaljujući tome što je vrlo bogat alumosilikatima, a mnoga dosadašnja istraživanja su to i potvrdila [13]. To je industrijski otpad koji nastaje kao ostatak procesa proizvodnje glinice po Bajarovom procesu koji se sastoji od glinice, silicijum-dioksida i oksida gvožđa [66, 67]. Tokom procesa proizvodnje aluminijuma, nastaje jako velika količina crvenog mulja. Za 1 tonu proizvedenog Al nastaju 2 tone crvenog mulja, a količina crvenog mulja koja se opet iskoristi nije velika. Zbog toga što se mala količina crvenog mulja iskoristi, ovaj materijal predstavlja veliki problem za zaštitu životne sredine [11].

Sastav crvenog mulja se bazira na prisustvu hematita, getita, kvarca, kalcita, trikalcijumaluminata, bemitita, cinkovog i magnezijumovog oksida, natrijum hidroksida i drugih komponenti [13]. Crveni mulj ima alkalnu prirodu, a u svojoj osnovi sadrži okside i hidrokside Al, Si i Fe, kao i manje količine CaO i  $\text{TiO}_2$ , pa se može reći da je crveni mulj visoko alkalna suspenzija. Zbog svoje alkalne prirode, visokog sadržaja gvožđa i jako sitne veličine čestica imaju ograničenu primjenu. Odlikuju ga visoka pH vrijednost, visok sadržaj soli i visoka električna provodljivost i kompaktne čestice sa visokom gustinom. Sadržaj čvrste materije u crvenom mulju kreće se od 20–80 mas%, što zavisi od postupka odlaganja, a u prosjeku sadrži oko 70 mas% kristalne faze i 30 mas% amorfne faze [57, 68].



U odnosu na veliku količinu crvenog mulja, koja se svake godine deponuje u životnu sredinu, kao i na njegov sastav i svojstva, crveni mulj se smatra ozbiljnim ekološkim problemom, što proizilazi od njegovog visokog alkaliteta i mogućeg ispiranja teških metala. Alkalitet mulja potiče od slobodnog  $\text{Na}_2\text{O}$ , tzv. kaustične sode i natrijum alumosilikata tzv. permutita [68].

Crveni mulj se pokazao kao adekvatan prekursorski materijal za geopolimerizaciju, budući da je veoma bogat alumosilikatima i reaktivnim silicijum dioksidom. Proizvodnja geopolimera na bazi crvenog mulja je jedan od potencijalnih aspekata njegove valorizacije [13].

### 3.3. Alkalni aktivator

Osim reaktivnog izvora alumosilikata, za reakciju geopolimerizacije potreban je i alkalni aktivator. Alkalna aktivacija je najznačajniji faktor u procesu proizvodnje geopolimera. Alkalni aktivator podstiče precipitaciju i kristalizaciju silikatnih vrsta koje su prisutne u procesu rastvaranja. Joni  $\text{OH}^-$  djeluju kao katalizatori reaktivnosti, a metalni katjon služi za formiranje strukturnog elementa i uravnotežavanje negativnog naelektrisanja aluminijumovog tetraedra [11]. Uz pomoć alkalnog jedinjenja ili njihove smjese ostvaruje se najznačajnija reakcija u procesu geopolimerizacije, a to je polimerizacija [18].

Gluhkovsky je alkalne aktivatore podijelio u 6 grupa [69]:

- Hidroksidi,  $\text{MOH}$ ,
  - Soli slabih kiselina,  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4$ ,
  - Silikati:  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$ ,
  - Aluminati:  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
  - Alumosilikati:  $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$ ,
  - Soli jakih kiselina,  $\text{M}_2\text{SO}_4$ ,
- gdje M predstavlja alkalni katjon.

Visoka alkalnost u procesu alkalne aktivacije geopolimera zahtjeva veću potrošnju energije, kao i veći bezbjedonosni rizik po životnu sredinu, jer može dovesti do stvaranja gasova sa efektom staklene bašte [70].

Pinta je smatrao da alkalni aktivator ima najvažniju ulogu u procesu sinteze geopolimera, odnosno da se reakcija polikondezacije znatno brže i lakše odvijaju u prisustvu rastvorljivog Si, kao i pri visokim pH vrijednostima [71]. Alkalni aktivator ima ključnu ulogu u inicijaciji procesa geopolimerizacije, jer je potreban jak alkalni rastvor da bi se povećala hidroliza površine alumosilikatnih čestica koje su prisutne u početnom materijalu. Kada je u pitanju koncentracija hemijskih sastojaka alkalnog aktivatora može se reći da ona bitno utiče na karakteristike dobijenog geopolimera [14].

Kao alkalni aktivatori koriste se rastvori alkanog hidroksida i alkalni silikati, a kao najčešći alkalni aktivator koriste se NaOH i KOH. Osim ova dva alkalna aktivatora mogu se koristiti LiOH, RbOH i CsOH, međutim oni imaju znatno manju primjenu od NaOH i KOH [12]. Kada se za sintezu geopolimera kao alkalni aktivator koriste NaOH ili KOH, onda se u strukturi geopolimera osim alumosilikatnog gela može javiti i uočiti i prisustvo zeolita i minerala slične prirode, kao sekundarnih proizvoda reakcije alkalne aktivacije. Pojavi nastajanja zeolita u ovakvim uslovima pogoduje povišena temperatura i visok sadržaj vode u reakcionoj mješavini.

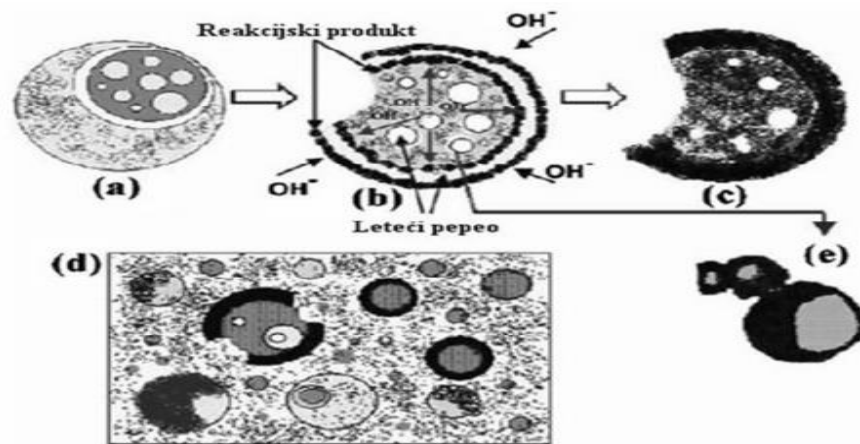
NaOH i KOH se kao alkalni aktivatori razlikuju. NaOH se koristi kao najčešći alkalni aktivator, jer  $\text{Na}^+$  katjoni omogućavaju bolju geopolimerizaciju u poređenju sa  $\text{K}^+$  katjonima, samim tim što  $\text{Na}^+$  katjoni mogu lako da migriraju kroz alumosilikatnu mrežu u gel fazi. Katjoni  $\text{Na}^+$  olakšavaju formiranje zeolita tokom sinteze geopolimera, jer imaju manji jonski radijus i veće specifično naelektrisanje, pa se samim tim i data migracija lakše odvija. Na manji NaOH ima određene nedostatke u odnosu na KOH. Jedna od tih razlika je i promjena rastvorljivosti na određenim temperaturama, jer NaOH sa smanjenjem temperature bilježi pad rastvorljivosti (30 mas% na  $0^\circ\text{C}$  i 50 mas% na  $25^\circ\text{C}$ ), dok rastvorljivost KOH ne zavisi od temperature. Još jedna bitna razlika je i viskoznost pri istim koncentracijama koja je kod NaOH intenzivnija nego kod KOH, odnosno rastvor NaOH je više viskozan od rastvora KOH za iste ili slične koncentracije. Kao posledica ovoga može doći do oštećenja reoloških svojstava svježe smješe [12]. Takođe, kada se posmatra odnos  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  dolazi do usporavanja reakcije i odloženog vezivanja paste [18].

U suštini kao najčešći alkalni aktivator koristi se kombinacija NaOH ili KOH sa  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ili  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Ono što je bitno naglasiti kod njihove kombinacije jeste da se reakcije odvijaju značajno brže kada rastvor sadrži rastvorljivi silicijum u odnosu na čiste rastvore alkalnih hidroksida [14].  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  se najčešće koristi u kombinaciji sa NaOH da bi se na taj način postigao dovoljan potencijal za aktivaciju. Korišćenjem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  povećavaju se svojstva čvrstoće i alkalnosti [11]. Natrijum-silikatni aktivatorom stvaraju se veće pore i manje homogena mikrostruktura u odnosu na kalijum-silikatni aktivator, a kao razlog tome smatra se brzina rastvaranja silicijuma i aluminijuma alkalnim aktivatorom [21, 72].

Palomo sa saradnicima je u svojim istraživanjima utvrdio da upotreba vodenog stakla dovodi do nastajanja proizvoda sa većim sadržajem Si i porastom Si/Al odnosa, a takođe nastaju i geopolimeri sa boljim mehaničkim svojstvima [51]. Dok su naučnici Deventer i Xu tokom svog istraživačkog rada sprovedenog na 15 različitih alumosilikatnih materijala utvrdili da veliki broj alumosilikata na početku procesa geopolimerizacije ne posjeduju dovoljnu količinu Si da bi taj proces otpočeo, pa se potrebna količina Si dodaje u obliku vodenog stakla i na taj način se ubrzava proces rastvaranja polaznog materijala [73].

Model alkalne aktivacije može se predstaviti na primjeru čestice elektrofilterskog pepela (slika 6.). Na slici pod (a) prikazana je čestica elektrofilterskog pepela prije aktivacije. Prilikom kontakta alkalnog aktivatora sa česticom elektrofilterskog pepela proces aktivacije počinje da se odvija na površini čestice (b). Na površini i unutrašnjosti čestice nastaje produkt reakcije što je predstavljeno na slici (c), dok je pod (d) prikazana morfologije

nastalog produkta sa neizreagovanim česticama, napadnutih čestica koje i dalje imaju sferni oblik, reakcionih produkata i drugih. Pod (e) prikazan je nastavak procesa, koji je kontrolisan difuzijom kroz sloj nastalih produkata reakcije aktivacije [74].



**Slika 6.** Model alkalne aktivacije na primjeru čestice elektrofilterski pepeo [74]

Istraživanja sprovedena na bazi uticaja koncentracije hidroksida na reakciju geopolimerizacije pokazala su da pri visokim koncentracijama hidroksida ( $10 \text{ mol/dm}^3$ ) omogućava se rastvaranje silicijuma iz sirovine. S druge strane, pri visokim pH vrijednostima će biti spriječeno rastvaranje  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i stvaranje hidratisanog kalcijum silikata (skraćena CSH). U tim situacijama se neće odvijati reakcija koja je paralelna geopolimerizaciji i koja omogućava stvaranje CSH gela koji popunjava pore i smanjuje poroznost. Pri niskim pH, stvara se CSH gel, jer nizak alkalitet pospešuje stvaranje CSH gela i popunjavanje pora [75].

Molarnost alkalnog aktivatora, njegova koncentracija i pH vrijednost bitno utiču na osobine konačnog proizvoda. Veće koncentracije NaOH u početku reakcije obezbjeđuju veću čvrstoću uzorka. Međutim, sa dužim čuvanjem uzoraka čvrstoća je ugrožena jer je prisutna velika količina  $\text{OH}^-$  jona u rastvoru. Kao posledica velike količine  $\text{OH}^-$  jona u rastvoru dolazi do pojave nepovoljnih morfoloških osobina, kao i stvaranja finalnog proizvoda sa neujednačenim osobinama. Kada je u pitanju pH vrijednost alkalnog aktivatora uočeno je da što je pH vrijednost alkalnog aktivatora veća znatno je veća i čvrstoća dobijenog uzorka, pa je pH vrijednost 13 i 14 smatrana najboljom za sintezu geopolimera koji će imati odličnu mehaničku čvrstoću [76].

## 4. SORPCIJA TEŠKIH METALA

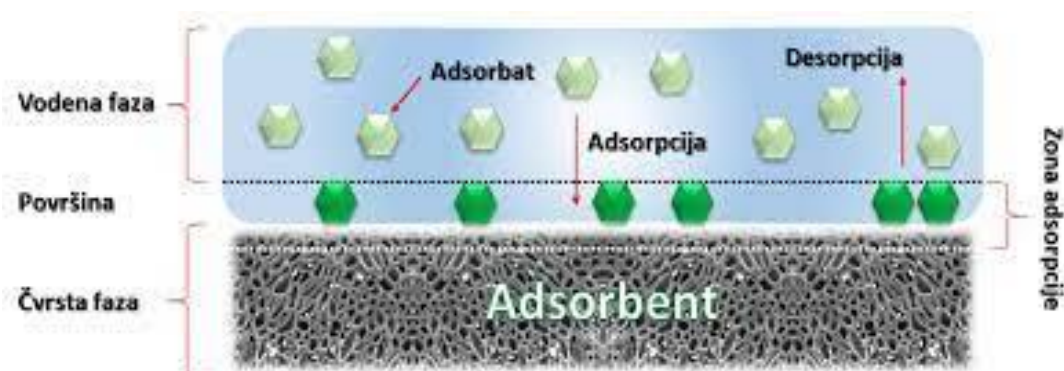
Teški metali su elementi koji imaju relativnu atomsku masu između 63,5 i 200,6, a specifična težina im je veća od 5. Brzim razvojem industrijskih postrojenja (postrojenja za galvanizaciju, rudarstvo, štavljenje, industrije za proizvodnju đubriva, baterija, papira i pesticida) dolazi do akumulacije sve veće količine teških metala u vodenim ekosistemima. Iz industrijskih postrojenja se svakim danom u sve većim količinama direktno ili indirektno ispuštaju otpadne vode koje sadrže teške metale [77].

Ispuštanje teških, toksičnih metala u vodene ekosisteme predstavlja ozbiljan problem zagađenja životne sredine koji zbog svoje toksičnosti i bioakumulativnog efekta utiče na kvalitet voda, a samim tim stvaraju i direktnu opasnost po zdravlje ljudi, zbog čega je neophodno izvršiti njihovo uklanjanje iz otpadnih voda [78, 79].

Kao savremeni postupci prečišćavanja voda smatraju se: ozonizacija [80], flotacija [81] i aeracija [82], a kao najstarije tehnike koriste se elektrohemijske metode kao što su: elektrokoagulacija [83], elektroflotacija [84], elektrooksidacija [85], zračenje  $\gamma$  i x zracima [86], elektrodijaliza i destilovanje [86], reversna osmoza [87], biosorpcija [88], sorpcija [89], jonska izmjena [90] i membranske tehnologije [91].

Međutim sve ove tehnike posjeduju određene nedostatke u pogledu uklanjanja jona teških metala [92]. Neki od ovih procesa su isplativi, dok drugi, iako su veoma bitni, ipak imaju velike kapitalne troškove i tzv. „ostatak koji se mora deponovati“ [77]. Od velikog broja tehnika koje služe za uklanjanje jona teških metala koji su prisutni u industrijskim otpadnim vodama i zemljištu najveću primjenu ima sorpcija [93].

Sorpcija predstavlja efikasnu i ekonomski prihvatljivu metodu za prečišćavanje otpadnih voda i uklanjanje jona teških metala. Pošto reakcije sorpcije može da bude povratna, sorbenti se mogu obnoviti primjenom odgovarajućeg procesa desorpcije. To je postupak razdvajanja pomoću kojeg se rastvorena supstanca uklanja iz rastvora (sorbat) tako što se pričvršćuje za površinu čvrstog zrnastog materijala-sorbenta (slika 7.) [77, 95].



Slika 7. Grafički prikaz sorpcije [94]

Proces po kojem se odvija sorpcija zasniva se na međučestičnoj interakciji, jer priroda međučestičnih interakcija u čvrstom tijelu uslovljava postojanje specifičnog energetskog polja

na njegovoj površini. Na graničnoj površini između dvije faze djeluje neuravnoteženo i nezasićeno polje sila što se manifestuje težnjom čvrstog tijela da privlači i zadržava čestice koje iz susjedne faze dolaze u kontakt sa njima. Prilikom kontakta između ove dvije faze, koncentracija čestica na površini čvrste faze raste, a proces „nadogradnje“ površine ovim putem je uopšteno poznat pod terminom sorpcija [95].

Molekuli rastvarača i rastvorene supstance na površini rastvora su pod stalnim uticajem privlačnih sila molekula koje dolaze iz dubine rastvora. Rezultanta ovih sila naziva se sila površinskog napona i ona teži ka tome da smanji tu površinu i uslovljava postojanje površinske energije kao razlike energija potrebnih da bi se 1 mol neke supstance ugradio u unutrašnjost tečne faze ili u površinu čvrstog tela. Sam sistem će favorizovati molekule koji obezbeđuju najmanju površinsku energiju [95].

Sorpcioni procesi, kao i svi drugi procesi, imaju određene prednosti i nedostatke. Prednosti sorpcije su: visoka efikasnost uklanjanja polutanata (posebno organskih), dostupnosti velikog broja sorbenata, jednostavna instalacija i održavanje, mogućnost da se izvrši regeneracije sorbovane materije, mogućnost potpunog automatskog upravljanja. Nedostaci su: gubljenje sorpcionog kapacitet tokom vremena, regeneraciju je veoma skupa, može doći do spaljivanja nekih organskih jedinjenja prilikom procesuiranja, a takođe zahtijevaju i velika materijalna ulaganja za pravljenje postrojenja baziranog na sorpcionim procesima [95].

Proces sorpcija je zasnovan na prirodi i vrstama interakcija između sorbenta i čestica sorbata. U zavisnosti od vrsti interakcija, sorpcija se može podijeliti na dvije grupe [52, 95]:

- **Fizisorpcija ili fizička sorpcija-** Fizisorpcija je uopšten fenomen sa niskim stepenom specifičnosti, a fizisorbovane čestice su prisutne u više sorpcionih slojeva. Proces sorpcije je baziran na van der Wallsovim silama, a fizisorbovane čestice zadržavaju svoj hemijski identitet, odnosno, početnu hemijsku strukturu pa se desorpcijom mogu vratiti u svoje originalno stanje u rastvoru, što znači da je to reverzibilan proces.
- **Hemisorpcija ili hemijska sorpcija-** Hemisorpcija je bazirana na hemijskoj reakciji između sorbenta i sorbata iz rastvora, a hemisorbovane čestice su vezane za reaktivna mjesta na površini sorbenta (pretežno u monosloju). U ovom procesa sorpcije dolazi do interakcije elektronskih oblaka uz preraspodjelu naelektrisanja i uspostavljanje hemijskih veza, a hemisorbovane čestice su pretrpjele hemijsku promjenu (hemijska reakcija ili disocijacija) čime gube svoj hemijski identitet i ne mogu se vratiti u rastvor prostom desorpcijom.

Da li će tokom procesa sorpcije preovladati fizisorpcija ili hemisorpcija zavisi od prirode sorbata i sorbenta i temperature sistema. Kada nam nije poznato koji se od ovih procesa odvija tokom procesa sorpcije ili kada se oba odvijaju u značajnoj mjeri, koristi se termin sorpcija [96].

Količina supstance koja se sorbuje po jedinici mase sorbenta iz rastvora izračunava se po jednačini [94]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m_{ads}} \quad (1)$$

gdje je:

$q_e$  - ravnotežni sorpcioni kapacitet sorbata (mg/g),

$c_o$  i  $c_e$  - inicijalna koncentracija sorbata i koncentracija sorbata u ravnoteži respektivno ( $\text{mg/dm}^3$ )

$V$  - zapremina rastvora sorbata ( $\text{cm}^3$ )

$m_{ads}$  - masa sorbenta (g).

Efikasnost sorpcije, odnosno stepen uklanjanja sorbata može se izračunati primjenom sledeće formule [94]:

$$Re(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

gdje  $c_o$  i  $c_e$  imaju isto značenje kao i u jednačini (1).

Stepen uklanjanja može imati vrednosti od 0 do 100%, a u okviru kinetike sorpcije stepen uklanjanja neke vrste iz rastvora u jedinici vremena se grafički predstavlja kao efikasnost uklanjanja [95].

#### 4.1. Sorpciona ravnoteža

Pri kontaktu rastvora i čvrste faze, rastvorene čestice iz rastvora u početku procesa su usmjerene prema površini čvrste faze, neke se odmah sorbuju, a neke dolaze u kontakt sa površinom i potom difunduju nazad u rastvor, ali je izvjesno da vremenom koncentracija sorbata na površini čvrste faze raste. Paralelno sa procesom sorpcije, odvija se i proces desorpcije koji podrazumijeva da se primarno sorbovane čestice vraćaju natrag u tečnu fazu, a ova pojava dobija na intenzitetu u fazi kada je vezivanje sorbata već dostiglo značajne razmjere. U određenom trenutku postiže se termodinamička ravnoteža kada se brzine sorpcije i desorpcije izjednačavaju [95].

Sorpcione izoterme definišu raspodjelu sorbenata pri ravnoteži, odnosno zavisnost količine sorbovane supstance na sorbentu od ravnotežne koncentracije u rastvoru koji je u kontaktu sa sorbentom pri temperaturi koja je konstantna [97]. Ravnotežna količina sorbovanih čestica je u funkciji temperature i pritiska. Kada je pritisak sistema konstantan, a temperatura promjenjiva, takav proces se opisuje sorpcionim izobarama. Međutim, kada je temperatura sistema konstantna tada se ravnoteža opisuje sorpcionim izotermama koje daju značajne informacije o sorbentu, sorbatu i samom mehanizmu procesa. Najpoznatije sorpciono-desorpcione izoterme koje se koriste u analizama su Lengmirova, Frojndlihova, Temkinova, Dubininova i Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) izoterma. Prve tri izoterme su zastupljene u interpretaciji fizičke i hemijske sorpcije, dok se Dubininova i BET izoterma

uglavnom koriste pri opisivanju sorpcije gasova i para na poroznim ugljeničnim materijalima [52].

#### 4.1.1. Lengmirova sorpciona izoterma

Lengmir je prvi postavio temelje analize ravnotežnih sorpcionih procesa. Lengmirova sorpciona izoterma je prvobitno služila za opisivanje sorpcije gasova na čvrstim površinama, a zatim je našla i veliku primjenu i za sorpciju iz tečnih rastvora na čvrstim sorbentima (98).

Lengmirova izoterma bazirana je na teorijskoj pretpostavci da se sorpcija odvija tako dugo dok površinu sorbenta potpuno ne prekrije monomolekularni sloj sorbovane materije. Ova izoterma predstavlja monoslojnu sorpciju, jer postoji određeni broj mjesta na površini sorbenta na koja mogu da se vežu molekuli sorbata, a svi aktivni centri na površini asorbenta su energetski jednaki, nema interakcije između sorbovanih molekula, a čestice sorbata se ne mogu kretati po površini sorbenta. Sorbent posjeduje određeni sorpcioni kapacitet za sorbat i u trenutku kada se uspostavi ravnoteža proces sorpcije je završen. Da bi Lengmirova jednadžina bila primjenjiva, potrebno je da postoje odgovarajući uslovi: ograničena površina sorpcije, sorpcija sorbata vrši se u monomolekularnom sloju, sorpcija je reverzibilna i rastvor mora biti u ravnotežnom stanju.

Lengmirova sorpciona izoterma predstavljena je sledećom jednačinom:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Kada se izraz prevede u lineran oblik dobijamo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

gdje je:

$c_e$ - ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ),

$q_e$  - ravnotežni sorpcioni kapacitet za dati sorbat ( $\text{mg}/\text{g}$ ),

$K_L$ - Lengmirova ravnotežna konstanta ( $\text{l}/\text{mg}$ ),

$q_{max}$ - teorijski monoslojni saturacioni kapacitet ili teorijski maksimalni sorpcioni kapacitet ( $\text{mg}/\text{g}$ ) [98].

Grafički prikaz  $c_e/q_e$  u funkciji  $c_e$  ima pravolinijsku zavisnost sa nagibom i presjekom na ordinati. Parametar  $q_{max}$  se računa iz nagiba, a  $K_L$  iz odsječka na ordinati pomenute linearne zavisnosti [99]. Značajna karakteristika Lengmirove sorpcione izoterme je bezdimenziona ravnotežna konstanta, odnosno separacioni faktor  $R_L$  definisan sledećom jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (5)$$

U zavisnosti od vrijednost konstante  $R_L$  određuje se kakav će biti oblik sorpcione izoterme. Ako je  $R_L=0$  sorpcija je ireverzibilna (izotermna kriva je horizontalna)  $R_L>1$  sorpcija je nefavorizovana (konveksna izotermna kriva),  $R_L=1$  sorpcija je linearna (linearna izotermna kriva) i  $0<R_L<1$  sorpcija je favorizovana (izoterma kriva je konkavna) [98, 100].

#### 4.1.2. Frojndliхова sorpciona izoterma

Frojndliхов model izoterme je empirijski model i dobro opisuje višeslojnu sorpciju, kao i sorpciju na heterogenim površinama. Ovaj model je zasnovan na postojanju energetski heterogenih sorpcionih centara na površini sorbenta, a njegova jednačina je predstavljena u sledećem obliku:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Frojndliхова izoterma se može predstaviti i u lineranom obliku prema sledećoj jednačini:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

gdje je:

$K_F$  - Frojndliхова konstanta (mg/g)

$n$  - Frojndliхов eksponent (pokazuje koliko je sorpcija favorizovana) ( $\text{g/dm}^3$ ).

Na osnovu grafičkog prikaza  $\log q_e$  prema  $\log C_e$  vrijednost  $K_F$  se određuje iz odsječka na ordinati  $-\ln K_F$ , a  $1/n$  je nagib ove pravolinijske zavisnosti. Na osnovu Frojndliхove konstante može se odrediti povoljnost sorpcije ovog sorpcionog modela. Kada  $K_F$  ima veće vrijednosti tada su i vrijednosti adsorpcionih kapaciteta veće. Kada je  $n>1$  tada je favorizovana sorpcija sorbata na sorbentu, a kada je  $n<1$  proces sorpcije je hemijske prirode [95, 99].



## 4.2. Parametri koji utiču na proces sorpcije

Na efikasnost procesa sorpcije utiče više faktora: interakcija sorbent- sorbat, površina sorbenta, veličina čestica sorbenta, odnos količine sorbenta i sorbata u sistemu, pH rastvora, temperatura odvijanja procesa, kao i vrijeme i dinamika njegovog trajanja. Uvijek treba uzeti u obzir i ispitati uticaje svih ovih parametara, radi uspješne primjene procesa sorpcije za izdvajanje neke supstance iz vodenog rastvora [99].

Uticaj pH vrijednosti rastvora je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na efikasnost procesa sorpcije, prije svega na sorpcioni kapacitet jonskih vrsta sorbentom. Sa promjenom pH vrijednosti rastvora dolazi do variranja površinskih svojstava sorbenta i stepena jonizacije molekula koji se sorbuje. Sa porastom pH vrijednosti, kisele aktivne grupe sorbenta (karboksilne, hidroksilne, i druge) disosuju, a površina sorbenta postaje negativno naelektrisana i omogućava sorpciju katjonskih vrsta, dok će se u suprotnom slučaju, sorbovati anjonske vrste [99]. Odnosno, povećanjem pH vrijednosti dolazi do formiranja kompleksnih jona i taloženja jona metala u vidu hidroksida, karbonata i oksida, dok sa smanjenjem pH vrijednosti dolazi do rastvaranja karbonata, sulfida, alumosilikata i hidroksida i povećava se desorpcija metalnih katjona kroz zamjenu sa  $H^+$  jonima [52].

Količina sorbenta je veoma bitan faktor kada se utvrđuje sorpcioni kapacitet sorbenta za određenu količinu sorbenta pri odgovarajućim uslovima rada. Sa porastom količine sorbenta raste procenat izdvajanja sorbata što je veoma bitno sa ekonomske strane kada se koriste skupi sorbenti (komercijalni i sintetički) [99]. Najboljim sorbentom se smatra sorbent koji je sfernog oblika, a vrijeme kontakta sorbenta i sorbata utiče na efikasnost procesa sorpcije. Kod brže faze sorpcije primjetan je veći broj aktivnih centara na sorbentu, dok kod sporije faze sorpcija postaje manje efikasna, jer dolazi do postepenog popunjavanja aktivnih centara [52].

### 4.3. Kinetika procesa sorpcije

Sorpciona ravnoteža se u realnim sistemima ne uspostavlja trenutno, a prenos mase iz rastvora do aktivnih centara čestica sorbenta je ograničen sa otporima transporta mase, koji određuju vrijeme za koje će se uspostaviti ravnoteža. Vrijeme napredovanja procesa sorpcije određuje kinetika sorpcije, a ona je neophodna radi utvrđivanja mehanizma limitirajućeg stadijuma transporta mase, odnosno onog koji kontroliše brzinu procesa i određivanja karakterističnih parametara transporta. Sorpciona kinetika zavisi od više faktora: procesnih parametara, karakteristika sorbenta i sorbata, pH vrijednosti sredine, temperaturnih i hidrodinamičkih uslova [98, 100].

Sorpciona kinetika definiše uticaj vremena na proces sorpcije. Prilikom povećanja kontaktnog vremena sorbenta i sorbata raste i količina sorbovanog sorbata iz rastvora, a smanjuje se koncentracija sorbata u rastvoru. Sorpcioni kinetički modeli se primenjuju kako bi se interpretirali eksperimentalni podaci. Na ovaj način vrši se određivanje kontrolnih mehanizama sorpcije datog sorbata iz vodenog rastvora korišćenim sorbentom. Sorpcionom kinetikom se određuje brzina izdvajanja sorbata i način na koji brzina kontroliše vrijeme boravka sorbata u rastvoru [101].

#### 4.3.1. Model pseudo-prvog reda

Lagergreenov model pseudo- prvog reda je najstariji i najpoznatiji model koji služi za opisivanje kinetike sorpcije na osnovu kapaciteta sorpcije i većinom se koristi za opisivanje sorpcije malih koncentracija sorbata. On najbolje opisuje početnu fazu sorpcije, jer sa pojavom zasićenja aktivnih centara na površini sorbenta, kao i pri promjeni koncentracije jona u rastvoru ovaj model ne opisuje adekvatno proces sorpcije [98].

Model pseudo- prvog reda može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

gdje su:

$k_1$  - konstanta brzine sorpcije modela pseudo-prvog reda ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

$t$  – vrijeme kontakta rastvora i sorbenta (min)

Kada se izvrši integracija sa graničnim uslovima od  $t=0$  do  $t=t$  i  $q=0$  i  $q=q_t$  prethodna jednačina dobija oblik:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Data jednačina se može prevesti u linearni oblik i kao takva se najčešće upotrebljava za analizu kinetičkih parametara:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Konstanta brzine sorpcije  $k_1$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) izračunava se iz nagiba zavisnosti  $\ln(q_e - q_t)$  u funkciji vremena  $t$  [102].

#### 4.3.2. Model pseudo- drugog reda

Model kinetike pseudo- drugog reda je zasnovan na pretpostavci da sorpcija prati hemisorpciju drugog reda [98].

Model pseudo- drugog reda se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Kada se izvrši integracija sa graničnim uslovima od  $t=0$  do  $t=t$  i  $q=0$  i  $q=q_t$  prethodna jednačina dobija oblik:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (12)$$

Preuređivanjem prethodne jednačine dobija se:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (13)$$

Prevođenjem data jednačine u linerani oblik dobija se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Vrijednost  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) je ravnotežna brzina sorpcije pseudo- drugog reda i ona se dobija iz odsjeka grafičke zavisnosti  $t/q_t$  u  $f(t)$ . Takođe iz date grafičke linearne zavisnosti može se izračunati i  $q_e$  iz nagiba date funkcije [95, 103].

#### 4.3.3. Elovichev kinetički model

Elovichev model sorpcije se prvenstveno koristio za izračunavanje hemisorpcije gasova na čvrstoj podlozi, a nakon toga je ustanovljeno da se ovaj model može koristiti i za opisivanje hemisorpcije za sisteme tečne i čvrste faze.

Elovicheva jednačina se može predstaviti u sledećem obliku:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (15)$$

Kada se izvrši integracija sa graničnim uslovima od  $t=0$  do  $t=t$  i  $q=0$  i  $q=q_t$  prethodna jednačina dobija oblik:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (16)$$

gdje je:

$\alpha$  - početna sorpciona brzina ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$\beta$  - opseg pokrivenosti površine i aktivacione energije hemisorpcije ( $\text{g mg}^{-1}$ )

$q_t$  - sorpcioni kapacitet nakon vremena  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) [104].

#### 4.3.4. Model međučestične difuzije

Model međučestične difuzije se primjenjuje kada je difuzija čestica sorbata u strukturi sorbenta korak koji ograničava brzinu sorpcije.

Model međučestične difuzije može se predstaviti jednačinom:

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (17)$$

gdje je:

$q_t$  - sorpcioni kapacitet nakon vremena  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) je konstanta brzine međučestične difuzije koja se dobija iz nagiba zavisnosti  $q_t$  u  $f=(t^{1/2})$  [95].

#### 4.4. Upotreba geopolimera kao sorbenta teških metala iz otpadnih voda

Geopolimerni materijali se smatraju novom strategijom u rješavanje problema dekontaminacije metalnih jona iz otpadnih voda [79]. Tokom poslednjih decenija primjena geopolimera i procesa geopolimerizacije pojavila se kao jedno od mogućih rješenja za efikasnu stabilizaciju i imobilizaciju toksičnih supstanci [105]. Geopolimeri predstavljaju materijale sa visokom sorpcionom efikasnošću uklanjanja jona teških metala [106, 107]. Uklanjanje jona pomoću geopolimera je izvodljivo zahvaljujući njegovoj trodimenzionalnoj polimernoj strukturi i dobrom očvršćavanju, jer na taj način geopolimeri dobro sorbuje jone teških metala iz otpadnih voda [108].

Zahvaljujući svojoj strukturi ovi materijali su pogodni za uklanjanje štetnih materija iz voda. Sprovedena su brojna istraživanja na ovu temu i utvrđeno je da geopolimeri služe kao dobri sorbensi  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $As^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  jona iz rastvora [14].

Geopolimeri prilikom sorpcije funkcionišu slično zeolitima i „zaključavaju“ jone teških metala u svoju trodimenzionalnu strukturu i pore nastale kondenzacijom alumosilikatnog mineralnog praha [109]. Oni se takođe lako sintetišu, jeftini su, koriste većinom industrijske nusproizvode, ekološki su prihvatljiviji pa su samim tim i pogodni za primjenu u sorpciji jona teških metala [110].

Na osnovu do sada pregledane literature može se zaključiti da su geopolimeri sintetisani iz različitih prirodnih i otpadnih materijala korišćeni za ispitivanje sorpcije jona teških metala iz vodenih rastvora. Većina istraživača je otkrila da geopolimeri pokazuju različitu selektivnost za različite jone metala. Tako, geopolimer na bazi metakaolina [79, 108, 109] pokazuje porast efikasnosti sorpcije jona teških metala po sledećem redosljedu:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$ , a geopolimer na bazi zeolita [93] u nizu:  $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ .

Li i saradnici [92] proučavali su sorpciju metilensko-plavog na geopolimernim sorbentima sintetisanim na bazi elektrofilterskog (letećeg) pepela. Tokom svojih istraživanja došli su do zaključka da geopolimer sintetisan na bazi letećeg pepela ima mnogo veći sorpcioni kapacitet prema MB metilensko-plavom.

Al- Harahsheh i saradnici ispitivali su sorpciju bakra pomoću pepela i ustanovili su da uklanjanje Cu svežim pepelom je 25,15 % (12,6 mg/g), a geopolimerom 87,7 % (43,9 mg/g). Efikasnost sorpcije se povećavala sa porastom pH vrijednosti, jer je više aktivnih mjesta za sorpciju jona Cu kada je prisutna manja količina  $H^+$  jona. Optimalna doza sorbenta je iznosila 2 g/dm<sup>3</sup>, a do zasićenja je došlo pri početnoj koncentraciji bakra većoj od 140 mg/dm<sup>3</sup>. Optimalna pH vrijednost je iznosila pH=6, a najveći kapacitet uklanjanja je bio 152,0 mg/g, pri temperaturi od T=45 °C, pH = 6. Sorpcija je praćena Lengmirovim modelom sorpcione izoterme, što ukazuje na to da je sorpcija bila monoslojna, a kada je u pitanju kinetika reakcije ustanovljen je model pseudo-drugog reda, proces je spontan i endoterman [106].

Wang i njegovi saradnici [111] su proučavali amorfnu aluminosilikatnu geopolimer koji je nastao kao rezultat konverzije letećeg pepela u čvrstom stanju i utvrđeno je da taj

geopolimer ima veći sorpcioni kapacitet prema  $\text{Cu}^{2+}$  jonima (1.4 mmol Cu/g sorbenta) u odnosu na leteći pepeo ( $1.6 \times 10^{-3}$  mmol Cu/g sorbent). Kapacitet sorpcije je iznosio je 92 mg/g, što je znatno veća vrijednost od one za letećeg pepeo i prirodni zeolit kao sorbent.

F. M. Maingi i koautori [78] su koristili geopolimere na bazi gline i otpada od rižine ljuske kao odlične sorbente  $\text{Pb}^{2+}$  jona. Lopez Guzman i Francisco Javier [77] su u svojoj studiji pokazali da odnos Si/Al pri sintezi geopolimera na bazi metakaolina i geopolimera na bazi kombinacije metakaolina i pepela rižine ljuske kao otpadnog materijala, kao i dobijena poroznost utiču bitno na mogućnost vezivanja  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cs}^+$  jona teških metala na određenim mjestima u strukturnoj mreži geopolimera.

Uticaj različitih parametara (pH vrijednosti, vremena kontakta, doze sorbenta, početne koncentracije jona teškog metala) na mehanizam sorpcije, termodinamiku i kinetiku sorpcionog procesa na različitim geopolimernim materijalima izučavali su mnogi autori. Najveći broj radova se odnosi na geopolimere na bazi metakaolina. T.W. Cheng i saradnici [109] su ispitali sorpciju različitih teških metala ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ ) iz vodenih rastvora na geopolimeru na bazi metakaolina, pri čemu su optimalnu sorpciju ustanovili za  $\text{Pb}^{2+}$  jone, eksperimentalni rezultati odgovaraju kinetičkom modelu pseudo- drugog reda i Lengmirovom jednačini. Reakciju prvog reda i sorpcioni proces opisan Lengmirovom izotermom pri uklanjanju toksičnih  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Cs}^+$  jona na geopolimeru dobijenom iz metakaolina ustanovili su Yi-Lan Chen i saradnici [112].

Yuanyuan Ge i saradnici [113] su detaljno istražili uticaj pH, doziranje geopolimera na bazi metakaolina u obliku poroznih geopolimernih sfera, kontaktno vrijeme i početnu koncentraciju  $\text{Cu}^{2+}$  na sorpcioni kapacitet. Maksimalni sorpcioni kapacitet izračunat iz Lengmirovog izoternog modela iznosio je 52,63 mg/g i sorpcija je objašnjena kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Najbolja efikasnost sorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona postignuta je na geopolimeru na bazi metakaolina dobijenom korišćenjem  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH (84,1%) pri  $\text{pH} > 6$  u eksperimentalnim uslovima: sobna temperatura, vrijeme kontakta 60 min, doza sorbenta  $1 \text{ g/dm}^3$  [110]. Veća efikasnost sorpcije olovnih jona (97,5%) na geopolimeru na bazi metakaolina je dobijena pri  $\text{pH} = 4$  u poredjenju sa onom na metakaolinu kao sorbentu (92%) pri  $\text{pH} = 5,5$  [114]. BET analiza u ovom radu je pokazala da uzorak geopolimera ima mikro i mezoporoznost, dok metakaolin ima samo mezopore. Kinetika sorpcije može se predstaviti jednačinom pseudo- drugog reda, a eksperimentalni rezultati sorpcije olovnih jona najbolje odgovaraju Frojndlihovoj sorpcionoj izotermi za oba ispitivana sorbenta.

Sorpcioni kapacitet  $\text{Cu}^{2+}$  jona na geopolimerima na bazi letećeg pepela je takodje bio predmet istraživanja [74, 115]. Ustanovljeno je da je sorpcioni kapacitet  $\text{Cu}^{2+}$  jona na letećem pepelu aktiviranom sa NaOH veći (30,21 mg/g) u poredjenju sa onim na letećem pepelu aktiviranom sa KOH (16,89 mg/g). Sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$  jona na ovom asorbentu slijedi kinetiku brzine pseudo- drugog reda, a sorpcioni mehanizam je fizički proces zbog elektrostatičke interakcije između jona  $\text{Cu}^{2+}$  i sorbenta [115].

U eksperimentima ispitivanja sorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona iz vodenog rastvora korišćen je geopolimer na bazi zeolita sintetisan iz ugljeničnog letećeg pepela, koji je specifičnom reakcijom u čvrstom stanju uz NaOH kao alkalni aktivator preveden u amorfno stanje.

Optimalni uslovi sorpcije su: doza sorbenta 0,08g sa vremenom kontakta 7h i pH=5. Prikupljeni kinetički podaci pokazali su da jednačine pseudo- drugog reda najbolje opisuju proces sorpcije, kao i Lengmirova sorpciona izoterma u odnosu na Frojndlihovu, D-R i Tempkinovu izotermu [116].

Kamel All-Zboon i drugi [117] u svojim ispitivanjima su postigli bolju efikasnost uklanjanja  $\text{Cr}^{3+}$  jona iz vodenih rastvora na geopolimeru sintetisanom iz vulkanskog tufa (96%) u odnosu na čisti vulkanski tuf (70%). Efikasnost uklanjanja povećavala se sa porastom pH do 5, doziranjem geopolimera, kontaktnim vremenom do 30 minuta, temperaturom i sa smanjenjem početne koncentracije  $\text{Cr}^{3+}$  jona. Postupak sorpcije je endoterman, monoslojni, fizički i opisan najbolje Lengmirovom sorpcionom izotermom i kinetičkim modelom drugog reda.

Ispitivanjem sorpcije jona kadmijuma iz otpadnih voda na geopolimeru sintetisanom na bazi metakaolina kao prekursora i alkalnog aktivatora sa molarnim koncentracijama 2M, 4M, 6M i 8M NaOH u kombinaciji sa  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zaključeno je da efikasnost sorpcije jona kadmijuma raste sa porastom pH vrijednosti rastvora, dok sa povećanjem početne koncentracije kadmijuma raste sorpcioni kapacitet [97].

Najbolja efikasnost sorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona postignuta je na geopolimeru na bazi metakaolina dobijenom korišćenjem  $6 \text{ mol/dm}^3$  NaOH (84,1%) pri  $\text{pH} > 6$  u eksperimentalnim uslovima: sobna temperatura, vrijeme kontakta 60 min, doza sorbenta  $1 \text{ g/dm}^3$  [110]. Veća efikasnost sorpcije olovnih jona (97,5%) na geopolimeru na bazi metakaolina je dobijena pri  $\text{pH}=4$  u poredjenju sa onom na metakaolinu kao sorbentu (92%) pri  $\text{pH}=5,5$  [114]. BET analiza u ovom radu je pokazala da uzorak geopolimera ima mikro- i mezoporoznost, dok metakaolin ima samo mezopore. Kinetika sorpcije može se predstaviti jednačinom pseudo- drugog reda, a eksperimentalni rezultati sorpcije olovnih jona najbolje odgovaraju Frojndlihovoj sorpcionoj izotermi za oba ispitivana sorbenta.

Pregledom novije literature je ustanovljeno da je sorpcija jona teških metala na geopolimernim materijalima veoma aktuelna i još nedovoljno istražena, posebno na onim materijalima sintetisanim samo na bazi otpadnih materijala iz industrije (crveni mulj, elektrofilterski pepeo, različite vrste troski itd.) što je predmet ovih istraživanja.

## 5. CILJ ISTRAŽIVANJA

Svrha ovog istraživanja je dobijanje pogodnog sorbenta teških metala bakra i olova iz vodenih rastvora, tj. geopolimera sintetisanog korišćenjem prekursora na bazi industrijskih otpada: crvenog mulja iz KAP-a i elektrofilterskog pepela iz Termoelektrane Pljevlja, postupkom alkalne aktivacije. Karakterizacija dobijenih geopolimernih materijala u pogledu njihovog mineraloškog sastava, strukture i mehaničkih osobina, a posebno definisanje mezo i mikro poroznosti, kao i specifične površine neophodne za efikasnu sorpciju je jedan od ciljeva ovog istraživanja.

Na proces sorpcije utiče veliki broj parametara: pH vrijednost, vrijeme kontakta sorbenta i rastvora jona teškog metala, inicijalna koncentracija jona i količina sorbenta, tako da je definisanje optimalnih vrijednosti ovih parametara još jedan cilj ovih ispitivanja. Od ovih parametara zavisi i sorpciona kinetika, u okviru koje će se ustanoviti red reakcije i najpogodniji kinetički model.

Analizirane su sorpcione izoterme, u cilju pronalaženja one koja najbolje opisuje proces sorpcije različitih teških metala, a dobijeni rezultati su korišćeni za određivanje ključnih termodinamičkih parametara procesa sorpcije. U tom pravcu, cilj je da dobijeni rezultati efikasnosti sorpcije definišu maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta i omoguće upoređivanje kapaciteta sorpcije za bakar i olovo.

Istraživanja u ovom radu su usmjerena u sledećim pravcima:

- karakterizacija crvenog mulja i elektrofilterskog pepela
- sinteza i karakterizacija geopolimernog materijala na bazi crvenog mulja i elektrofilterskog pepela
- ispitivanje uticaja različitih parametara (pH, kontaktno vrijeme, početna koncentracija teškog metala i količina sorbenta) na mehanizam sorpcije teških metala
- definisanje vrste sorpcionog procesa, izoterme i kinetičkog modela koji najbolje opisuju date procese.



## 6. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio magistarskog rada je urađen u laboratoriji Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici, Građevinskom fakultetu u Podgorici, Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ u Beogradu, Univerzitetu „Partenope“ u Napulju- Italija.

Eksperimentalna istraživanja se mogu podijeliti na tri faze:

1. Sinteza geopolimera na bazi crvenog mulja i elektrofilterskog pepela uz korišćenje alkalnog aktivatora ( kombinacija  $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  i  $6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ );
2. Karakterizacija: a) crvenog mulja kao polaznog prekursora sinteze geopolimera, b) letećeg pepela kao polaznog prekursora sinteze geopolimera, c) dobijenog geopolimernog uzorka, d) geopolimernog uzorka nakon adsorpcije;
3. Ispitivanje mehanizma i adsorpcije teških metala na geopolimerne uzorke.

U cilju karakterizacije polaznih sirovina i karakterizacije sintetisanog geopolimera će se koristiti različite metode kao što su:

- XRD analiza
- DRIFT analiza
- SEM analiza
- Granulometrijska analiza polaznih sirovina
- Odredjivanje čvrstoće na pritisak sintetisanih geopolimera
- BET metoda za odredjivanje poroznosti i specifične površine sorbenta

Rendgenostruktorna analiza (XRD) je korišćena u cilju detektovanja različitih mineralnih faza u crvenom mulju i elektrofilterskom pepelu kao prekursorima za sintezu geopolimera, kao i za identifikaciju kristalnih i amorfnih faza u sintetisanom geopolimeru. XRD analiza je urađena na PHILIPS PW 1050 generatoru uz korišćenje Cu-zračenja (35kV, 20 mA) koje je formirano pomoću monohromata AMR- ADVANCE METALS RESEARCH CORPORATION.

Infracrvenom spektroskopijom sa difuzno refleksionom Furijeovom transformacijom (DRIFT spektroskopijom) je izvršena dodatna identifikacija sintetizovanih produkata. Ova metoda predstavlja brzi, jeftin i adekvatan način procjene mineralnih produkata. Uređaj na kojem je izvršena DRIFT analiza je PERKIN-ELMER-FTIR spektrofotometar koji je opremljen sa triglicin sulfatnim detektorom (TGS).

Skening elektronska mikroskopija (SEM analiza) je sprovedena korišćenjem skening elektronskog mikroskopa sa EDS sistemom za detekciju masenog procenta odgovarajućih oksida i elemenata prisutnih u polaznim sirovinama i geopolimeru. SEM analiza je veoma pouzdana metoda kojom se može utvrditi oblik i veličina čestica, prisutne pore i eventualno aglomerati čestica u nastaloj strukturi geopolimera tj. mikrostruktura korišćenog sorbenta.

Ispitivanje čvrstoće na pritisak sintetisanih geopolimera je uradjeno na mehaničkoj presi tipa HPN400 u laboratoriji Građevinskog fakulteta u Podgorici.

Specifična površina je određena BET (Brunauer, Emmett, Teller) metodom iz sorpcijskih i desorpcijskih izoterma azota korištenjem instrumenta Micromeritics ASAP 2020. Raspodjela veličine čestica i zapremina mikro- i mezopora je procjenjena primjenom BJH (Barrett, Joyner i Halenda) metode na desorpcionoj grani izoterme.

U cilju mjerenja koncentracije jona teških metala u filtratu nakon korišćena je metoda atomske apsorpcione spektroskopije (AAS- *Atomic Absorption Spectrometer- Perkin Elmer PinAAcle 900F*). To je analitička metoda koja se koristi za određivanje elemenata prisutnih u uzorku na osnovu sorpcije elektromagnetne energije određene talasne dužine, obično u UV ili vidljivoj oblasti, od strane slobodnih atoma u gasovitom stanju.

## 6.1. Karakterizacija prekursora za sintezu geopolimernih materijala

Za sintezu geopolimernih uzoraka korišćeni su crveni mulj iz KAP-a i elektrofilterski pepeo iz Termoelektrane Pljevlja postupkom alikalne aktivacije.

Karakterizacija polaznih sirovina je uradjena pomoću sledećih metoda:

1. Određivanje hemijski sastav crvenog mulja i elektrofilterskog pepela pomoću metode indukovano spregnute plazme- na optički emisionom spektrofotometru IPC 6300 Duo proizvođača Thermo
2. Granulometrijski sastav crvenog mulja i elektrofilterskog pepela koja je uradjena na instrumentu "Mastersizer 2000".
3. XRD analiza crvenog mulja i elektrofilterskog pepela
4. SEM analiza crvenog mulja i elektrofilterskog pepela

### 6.1.1. Karakterizacija crvenog mulja

Crveni mulj kao polazni prekursor za sintezu geopolimera dobijen je kao nusproizvod u Bayerovom procesu dobijanja aluminijuma u Kombinat aluminijuma- Podgorica.

#### 6.1.1.1. Određivanje hemijskog sastava crvenog mulja

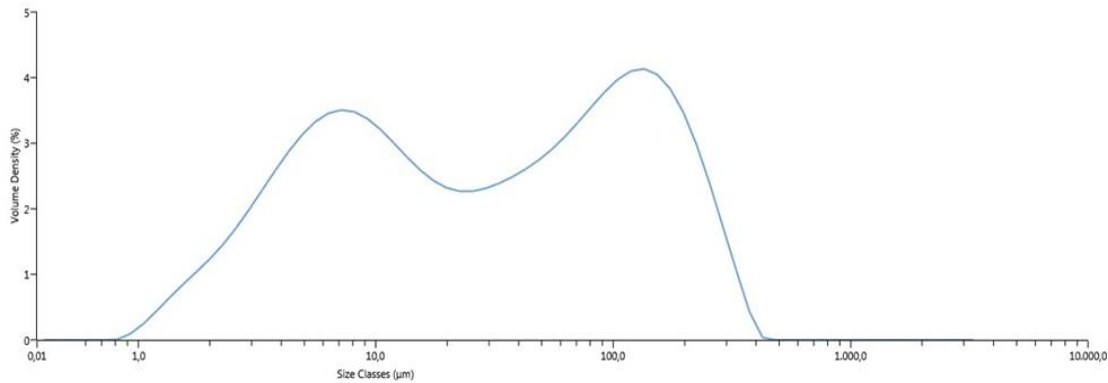
Kvalitativna analiza hemijskog sastava crvenog mulja prikazana u tabeli 4. ukazuje na dominantno prisustvo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (44,95 mas%), zatim prisustvo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  neophodnih za proces geopolimerizacije i manju količinu oksida Na, Ti, Mg, Ca i K.

**Tabela 4. Hemijski sastav crvenog mulja**

Oksid	Sadržaj oksida (mas%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	44.95
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23.97
$\text{Na}_2\text{O}$	8.12
$\text{SiO}_2$	15.47
$\text{TiO}_2$	5.39
$\text{MgO}$	0.95
$\text{CaO}$	0.83
$\text{K}_2\text{O}$	0.33

### 6.1.1.2. Granulometrijska analiza crvenog mulja

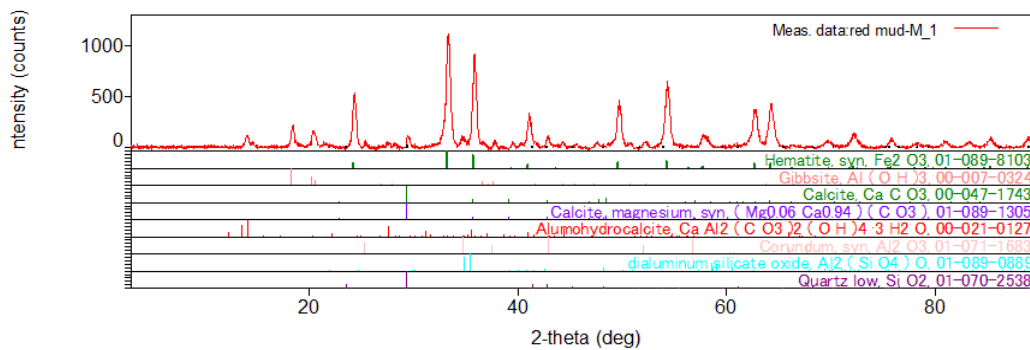
Na osnovu granulometrijskog profila (slika 8.) možemo zaključiti da crveni mulj ima bimodalni raspored. Analiza pokazuje da je udio čestica prečnika 3,55  $\mu\text{m}$  **10%** u ukupnoj masi frakcije, **50%** su čestice prečnika 29,5  $\mu\text{m}$  i **90 %** je udio čestica prečnika 186  $\mu\text{m}$ .



Slika 8. Granulometrijska analiza profila frakcija crvenog mulja

### 6.1.1.3. XRD analiza crvenog mulja

Na slici 9 prikazana je XRD analiza kristalnih faza crvenog mulja:

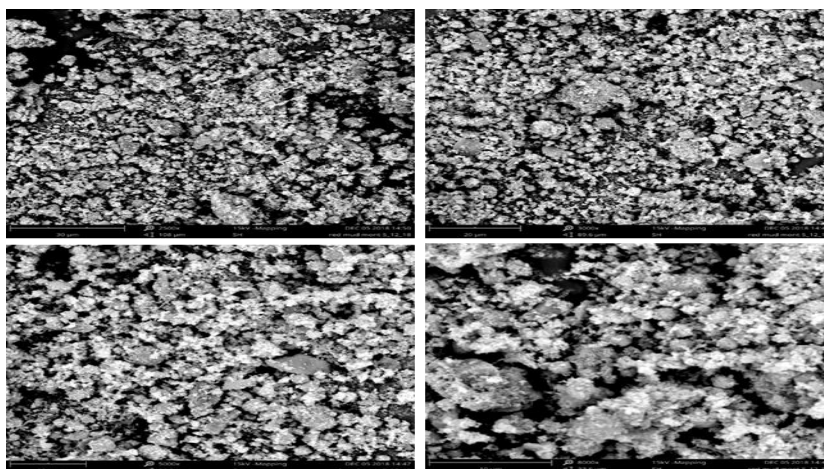


Slika 9. XRD analiza kristalnih faza crvenog mulja

XRD analiza crvenog mulja pokazuje polimineralan, kristalni materijal koji sadrži: hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), gipsit  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), magnezijum kalcit  $[(\text{Mg}0.06\text{Ca}0.94)(\text{CO}_3)]$ , hidroalumokalcit  $[\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), alumosilikat  $[(\text{Al}_2(\text{SiO}_4)]$ , kvarc ( $\text{SiO}_2$ ).

#### 6.1.1.4. SEM analiza crvenog mulja

Na slici 10. su prikazane SEM mikrofotografije crvenog mulja.



Slika 10. SEM mikrofotografije crvenog mulja

Na osnovu SEM mikro analize crvenog mulja potvrđuje se prisustvo nesferičnih čestica nepravilnog i izduženog oblika.

#### 6.1.2. Karakterizacija elektrofilterskog pepela

Elektrofilterski pepeo korišćen u ovom radu je dobijen procesom sagorijevanja uglja u Termoelektrani Pljevlja.

##### 6.1.2.1. Određivanje hemijskog sastava elektrofilterskog pepela

Kvalitativna analiza hemijskog sastava elektrofilterskog pepela prikazana je u tabeli 5:

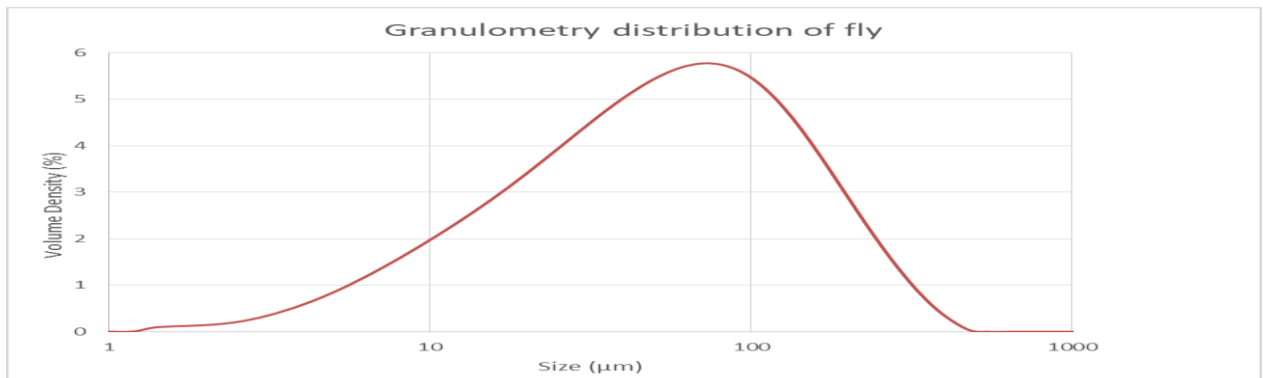
Tabela 5. Hemijski sastav elektrofilterskog pepela

Oksid	Sadržaj oksida (mas%)
SiO <sub>2</sub>	47,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,50
CaO	9,83
C	5,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,33
K <sub>2</sub> O	2,99
MgO	2,20
SO <sub>3</sub>	1,32
Na <sub>2</sub> O	0,69
TiO <sub>2</sub>	0,57

Hemijska analiza elektrofilterskog pepela pokazuje značajno veće prisustvo  $\text{SiO}_2$  u poredjenju sa crvenim muljem (tabela 4.), približno isti procenat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (>20 mas %) i malu količinu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kao i prisustvo C (5,55 mas%).

#### 6.1.2.2. Granulometrijska analiza elektrofilterskog pepela

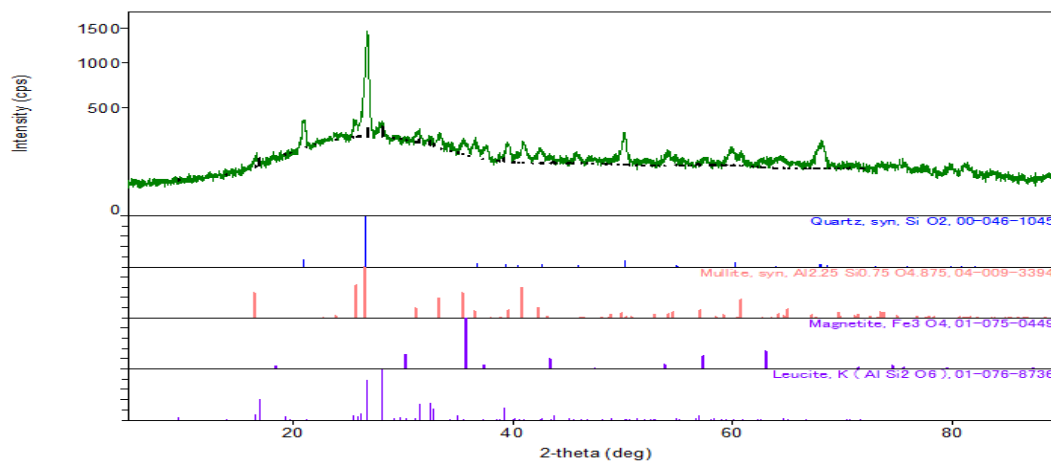
Na osnovu granulometrijskog profila (slika 11.) možemo zaključiti da je u elektrofilterskom pepelu **10%** čestica prečnika 10,6  $\mu\text{m}$ , udio čestica prečnika 52,1  $\mu\text{m}$  je 50% i čestica prečnika 169  $\mu\text{m}$  je **90%** u ukupnoj masi frakcije.



Slika 11. Granulometrijska analiza elektrofilterskog pepela

#### 6.1.2.3. XRD analiza elektrofilterskog pepela

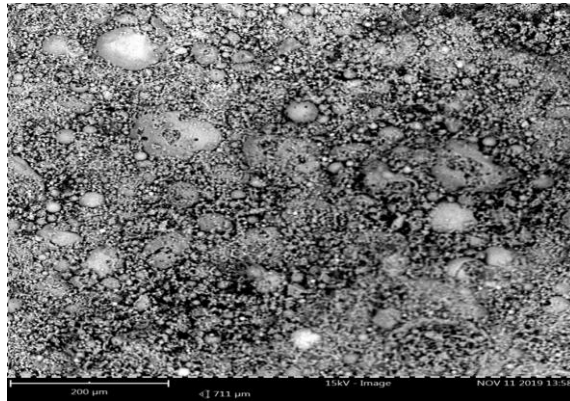
Na slici 12. prikazana je XRD analiza kristalnih faza elektrofilterskog pepela:



Slika 12. XRD analiza kristalnih faza elektrofilterskog pepela

XRD analiza pokazuje prisustvo kvarca ( $\text{SiO}_2$ ), mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) i leucita  $\text{KAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ .

#### 6.1.2.4. SEM analiza elektrofilterskog pepela



**Slika 13.** SEM analiza elektrofilterskog pepela

SEM analizom elektrofilterskog pepela (slika 13.) uočene su različite sferne čestice nepravilnog oblika i različite veličine.

## 6.2. Sinteza geopolimera

Crveni mulj i elektrofilterski pepeo su sušeni u vakuum sušnici tipa HEAREUS VT 6060M na temperaturi 105°C oko 18h, a zatim sprášeni u avanu sa tučkom i na kraju prosijani kroz sito prečnika otvora  $\varphi = 100 \mu\text{m}$ .

Kao alkalni aktivator korišćena je kombinacija  $10 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH i  $6 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  u sledećem odnosu:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{NaOH} = 2,5$ . Rastvor alkalnog aktivatora je pripremljen miješanjem ove dvije komponente 48h prije sinteze geopolimera.

Proces sinteze geopolimera na bazi crvenog mulja i elektrofilterskog pepela uz dodatak alkalnog aktivatora izvršen je kroz sledeće faze:

- Ručno miješanje crvenog mulja i elektrofilterskog pepela u različitim odnosima (20:80, 50:50 i 60:40)
- Ručno miješanje čvrste i tečne faze
- Prenošnje mase u kalup oblika valjka prečnika 4cm i visine 10cm
- Treskanje kalupa sa uzorcima na treskalici u periodu od 15 minuta
- Sušenje uzoraka u sušnici u zatvorenim kalupima po principu dva tretmana:
  - I tretman: sušenje zatvorenih kalupa 48h na temperatura od 75°C
  - II tretman: sušenje zatvorenih kalupa 12h na temperaturi od 80°C, a potom otvorenog kalupa 12h na temperaturi 200°C
- Stajanje uzoraka 21 dana na vazduhu pri sobnoj temperaturi

Za sintezu geopolimernih uzoraka upotrijebljene su različite količine crvenog mulja i elektrofilterskog pepela, kako bi se na taj način odredilo koji geopolimer od datih uzoraka ima najbolju mehaničku čvrstoću. Prilikom miješanja čvrste (Č) i tečne faze (T) upotrijebljen je različit odnos Č/T za svaki uzorak, kako bi se na taj način dobila kompaktna masa uzorka. Način sinteze geopolimera i utrošene količine čvrste i tečne faze predstavljen je u tabeli 6.

**Tabela 6.** Sinteza geopolimernih uzoraka

	ODNOS CM:EF	ODNOS ČVRSTE I TEČNE FAZE	NAČIN PRIPREME GEOPOLIMERA
<b>I TRETMAN</b>	20:80	2,20	sušenje 48h na temperatura od 75°C
	50:50	2,33	
	60:40	2,35	
<b>II TRETMAN</b>	20:80	2,20	sušenje 12h na temperaturi od 80°C, a potom 12h na temperaturi 200°C
	50:50	2,33	
	60:40	2,35	



### 6.2.1. Određivanje čvrstoće na pritisak ispitivanih uzoraka

Čvrstoća na pritisak ispitivanih uzoraka je određivana nakon 28 dana stajanja na vazduhu pri sobnoj temperaturi. Ispitivanje čvrstoće na pritisak izvršeno je na presi tipa HPN400 (proizvođača ZRMK-Ljubljana) u laboratoriji Građevinskog fakulteta u Podgorici (slika 14.).



**Slika 14.** Presa tipa HPN400, Laboratorija Građevinskog fakulteta u Podgorici

Čvrstoća na pritisak je određivana prema jednačini:

$$f_0 = P/A \quad (18)$$

gdje je:

$f_0$  – čvrstoća na pritisak (MPa)

$P$  – sila opterećenja (KN)

$A$  – površina izložena dejstvu opterećenja ( $m^2$ )

### 6.2.2. Određivanje specifične površine i poroznosti sorbenta

Sorpciono-desorpcione izoterme azota urađene su upotrebom instrumenta Micromeritics ASAP 2020. Uzorci su degazirani na 150°C tokom 10 sati pod smanjenim pritiskom. Specifična površina geopolimera sa najvećom vrijednošću čvrstoće na pritisak, koji je u daljim ispitivanjima korišćen kao sorbent, izračunata je prema metodi Brunauer, Emmett, Teller (BET) iz linalnog dijela izoterme sorpcije azota. Ukupna zapremina pora  $V_{tot}$  data je pri  $p/p_0 = 0.998$ , a zapremina mezopora je izračunata prema metodi the Barrett, Joyner i Halenda iz desorpcione grane izoterme. Zapremina mikropora izračuna je iz alfa S-grafikona.

### 6.3. Ispitivanje mehanizma i kinetike sorpcije jona bakra i olova na geopolimernom sorbentu

Za ispitivanje procesa sorpcije i kinetike korišćeni su rastvori teških metala bakra Cu i olova Pb. Rastvor Cu jona pripremljen je rastvaranjem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u dejonizovanoj vodi, dok je rastvor Pb jona pripremljen rastvaranjem  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u dejonizovanoj vodi. Ispitivan je uticaj pH vrijednosti, kontaktnog vremena, količine sorbenta i inicijalne koncentracije metala, a ispitivanje je vršeno na sobnoj temperaturi. Geopolimerni materijal koji je korišćen za proces sorpcije je prethodno slomljen, zatim je usitnjen i homogenizovan u avanu sa tučkom i mlinu, kako bi se na taj način dobio što ujednačeniji sistem čestica. Rastvori za ispitivanje sorpcije su snimljeni na atomskom apsorpcionom spektroskopu AAS (*Atomic Absorption Spectrometer- Perkin Elmer PinAAcle 900F*).



**Slika 15.** AAS- Atomic Absorption Spectrometer- Perkin Elmer PinAAcle 900F

Ispitivan je uticaj različitih parametara na sorpciju Cu (II) i Pb (II) jona iz vodenog rastvora na geopolimernom sorbentu:

#### 1. Ispitivanje uticaja pH vrijednosti

50 cm<sup>3</sup> rastvora metala koncentracije 50mg/dm<sup>3</sup> pomiješan se sa 1g geopolimernog praha (sorbenta) i ispitivan je pri različitim pH vrijednostima (pH=3,4,5,6 i 8) u cilju optimizacije pH vrijednosti ispitivanog sorpcionog procesa. Sorpcija se vrši na magnetnoj miješalici u period od 2h. Podešavanje pH rastvora na željenu vrijednost je izvršena dodavanjem HCl ili NaOH.

#### 2. Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena

50 cm<sup>3</sup> rastvora metala koncentracije 50 mg/dm<sup>3</sup> pomiješa se sa 1g sorbenta, a potom se izvrši podešavanje pH vrijednosti tog rastvora na onu vrijednost koju smo odabrali u prethodnom koraku kao najbolju pH vrijednost za proces sorpcije. Koncentracija jona metala nakon sorpcije je određivana za različita kontaktna vremena rastvora

teškog metala i sorbenta (od 10 min do 4h) i izabrano je najbolje kontaktno vrijeme (vrijeme uspostavljanja ravnoteže) sorpcije koje se koristi u daljem toku istraživanja.

### **3. Ispitivanje uticaja količine sorbenta**

50 cm<sup>3</sup> rastvora metala koncentracije 50 mg/dm<sup>3</sup> pri izabranoj pH vrijednosti i kontaktnom vremenu je pomiješan sa različitim količina sorbenta (od 0,1g do 4g). Ona količina sorbenta pri kojoj je sorpcija teškog metala najbolja i pri kojoj se uspostavlja ravnoteža je izabrana za ispitivanje u sledećem koraku.

### **4. Ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije teškog metala**

Rastvor teškog metala različitih koncentracija (od 10 do 120 mg/dm<sup>3</sup>) pomiješan je sa odgovarajućom količinom sorbenta uz prilagođavanje na izabranu pH vrijednost i miješanje na uzabranom kontaktnom vremenu.

#### **6.3.1. Ispitivanje mehanizma sorpcije**

Ispitivanje sorpcije jona bakra i olova na odabranom geopolimernom sorbentu vršeno je za različite početne koncentracije rastvora metala. Za bakar su korišćene koncentracije rastvora metala 20, 40, 60, 80, 100 i 120 mg/dm<sup>3</sup>, a za olovo 10, 20, 30, 40, 50 i 60 mg/dm<sup>3</sup>. Geopolimerni prah mase 1 g, koja je precizno odmjerena na elektronskoj analitičkoj vagi, je u svim probama kontaktiran sa 50 cm<sup>3</sup> rastvora bakra i olova miješanjem na magnetnim miješalicama brzinom od 300 rpm. Nakon 20 min za Cu i 15 min za Pb, koliko je prethodno utvrđeno kao dovoljno za uspostavljanje dinamičke ravnoteže sorpcije, suspenzije su profiltrirane kroz filter papir i filtrati su čuvani u dobro zatvorenim plastičnim bočicama do momenta snimanja na AAS.

U radu su korišćeni Lengmirov i Frojndlihov sorpcioni model, čiji će rezultati biti prikazani u daljem toku rada.

### 6.3.2. Kinetika sorpcije

Da bi se proučavala kinetika sorpcije, određena zapremina jona bakra i olova se dovodi u kontakt sa određenom masom sorbenta (geopolimera) za različita kontaktna vremena, pri čemu se mjeri koncentracija jona metala u rastvoru nakon sorpcije.

Za proces kinetike ispitivanje je vršeno za određene koncentracije teškog metala:

- Cu: 20 mg/dm<sup>3</sup>, 50 mg/dm<sup>3</sup> i 100 mg/dm<sup>3</sup>
- Pb: 50 mg/dm<sup>3</sup>, 100 mg/dm<sup>3</sup> i 500 mg/dm<sup>3</sup>,

uz prilagođavanje na odgovarajuću pH vrijednost i masu sorbenta (koje su određene u prethodnim koracima), a ispitivanja su vršena za različite vrijednosti kontaktnog vremena rastvora teškog metala i sorbenta.

Na osnovu dobijenih rezultata nacrtane su kinetičke krive, sa ciljem utvrđivanja koji kinetički model najbolje opisuje datu sorpciju. Eksperimentalni podaci su obrađeni modelima: pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda, Elovichevim modelom i modelom međučestične difuzije.

## 7. REZULTATI I DISKUSIJA

### 7.1. Čvrstoća na pritisak

U tabeli 7. su prikazane vrijednosti čvrstoće na pritisak uzoraka sintetisanih geopolimera sa različitim odnosom polaznih komponenti i pri različitom tretmanu sinteze.

**Tabela 7.** Čvrstoća na pritisak geopolimera G1-G6

	Sastav geopolimera	Čvrstoća na pritisak(MPa)
I TRETMAN	G <sub>1</sub> (20% crvenog mulja i 80% elektrofilterskog pepela; Č:T=2.20)	29.54
	G <sub>2</sub> (50% crvenog mulja i 50% elektrofilterskog pepela; Č:T=2.33)	24.24
	G <sub>3</sub> (60% crvenog mulja i 40% elektrofilterskog pepela; Č:T=2.35)	12.11
II TRETMAN	G <sub>4</sub> (20% crvenog mulja i 80% elektrofilterskog pepela; Č:T=2.20)	22.73
	G <sub>5</sub> (50% crvenog mulja i 50% elektrofilterskog pepela; Č:T=2.33)	20.07
	G <sub>6</sub> (60% crvenog mulja i 40% elektrofilterskog pepela; Č:T=2.35)	18.17

Najveću vrijednost pritisne čvrstoće ima uzorak **G<sub>1</sub>** (29.54 MPa), koji je nastao sintezom 20% crvenog mulja i 80% elektrofilterskog pepela uz alkalnu aktivaciju sa odnosu čvrsto/ tečno Č:T =2.20. Poredeći geopolimere sintetisane i I i II tretmanom uočava se da u oba tretmana najveću vrijednost imaju geopolimeri **G<sub>1</sub>** i **G<sub>4</sub>** koji su sintetisani sa 20% crvenog mulja i 80% elektrofilterskog pepela, dok najmanje vrijednosti pritisne čvrstoće imaju geopolimeri **G<sub>3</sub>** i **G<sub>6</sub>** dobijeni sintezom 60% crvenog mulja i 40% elektrofilterskog pepela, uz odnos Si/Al=2.35, što znači da se najveća pritisna čvrstoća ostvaruje pri odnosima Č:T=2.20, a najmanja pri vrijednosti Č:T od 2.35.

Upoređivanjem uzoraka možemo zaključiti da pritisnu čvrstoću najveći uticaj ima količina elektrofilterskog pepela koja ulazi u sastav geopolimera. Čvrstoća na pritisak raste sa povećanjem sadržaja elektrofilterskog pepela u geopolimeru.

Za dalja istraživanja u ovom radu uzet je geopolimer koji je imao najveću vrijednost pritisne čvrstoće, a to je geopolimer **G<sub>1</sub>** (29.54 MPa).

## 7.2. Specifična površina – BET metoda

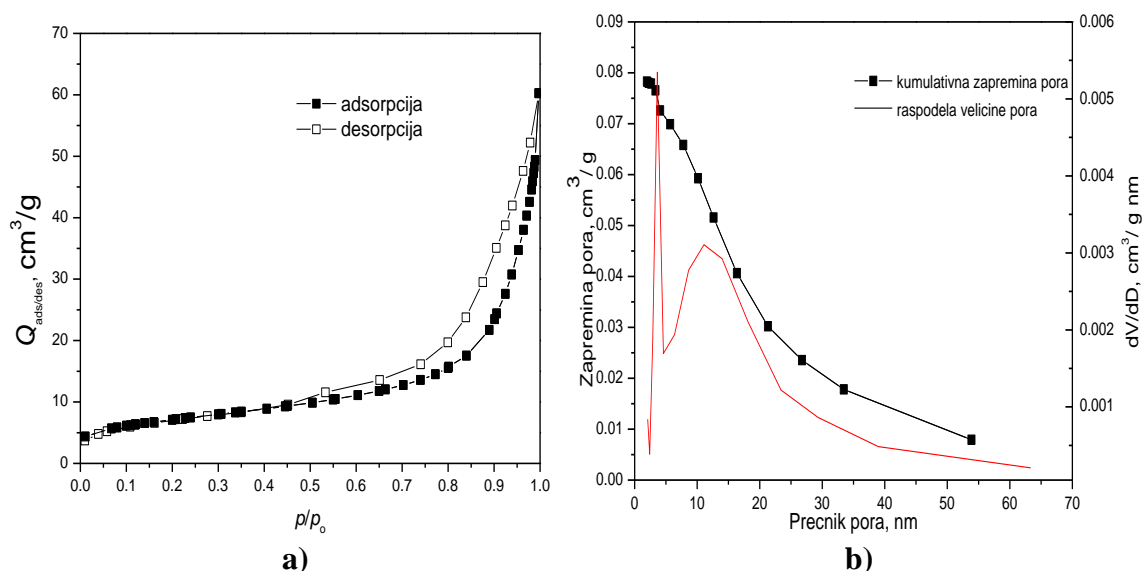
U tabeli 8. prikazane su vrijednosti specifične površine, zapremine i veličine pora za izabrani geopolimer.

**Tabela 8.** Specifična površina, zapremina i veličina pora geopolimernog sorbenta po BET metodi

Specifična površina geopolimera	
Specifična površina $S_p$ ( $m^2/g$ )	24,7
Ukupna zapremina pora $V_{total}$ ( $cm^3/g$ )	0,0808
Zapremina mezopora, pore između 2-300nm $V_{meso}$ ( $cm^3/g$ )	0,0783
Zapremina mikropora $V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	0,0082
Srednji prečnik pora $D_{sr}$ (nm)	11,8
Prečnik pora koje zauzimaju najveći dio zapremine $D_{max}$ (nm)	3,55*

Specifična površina sorbenta (**24,7  $m^2/g$** ) i ukupna zapremina pora (**0,0808  $cm^3/g$** ) ukazuju na dobru dostupnost površinski aktivnih mjesta na sorbentu. Prečnik pora koje zauzimaju najveći deo zapremine iznosi **3,55 nm** (Tabela 8.).

Na slici 16. prikazana je adsorpciono-desorpciona izoterma, zapremina i raspodjela veličine pora geopolimernog sorbenta. Značajan dio zapremine zauzimaju i pore prečnika 11.07 nm što se jasno vidi iz grafika raspodjele veličine pora i zapremine za dati uzorak (slika 16-b).

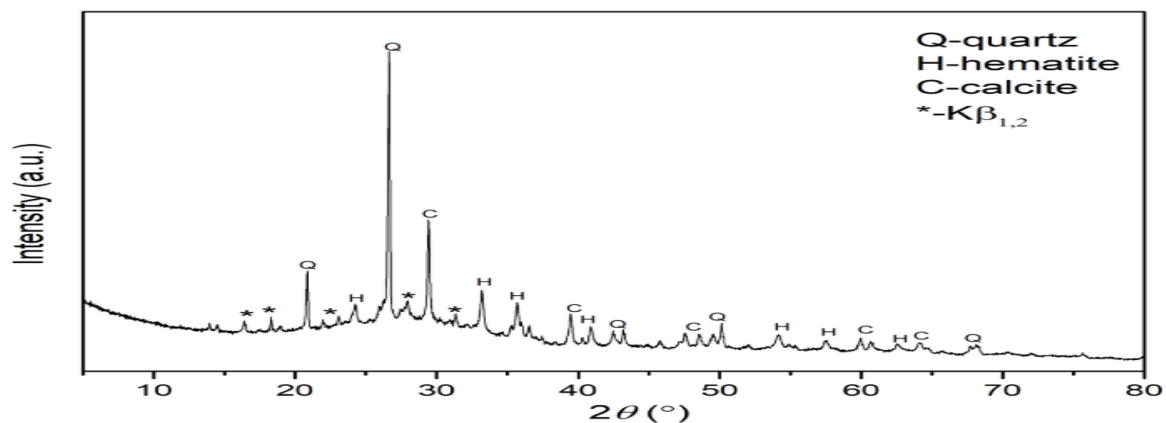


**Slika 16.** a) Adsorpciono-desorpciona izoterma geopolimernog uzorka; b) Zapremina i raspodjela veličine pora po Barrett, Joyner i Halenda metodi

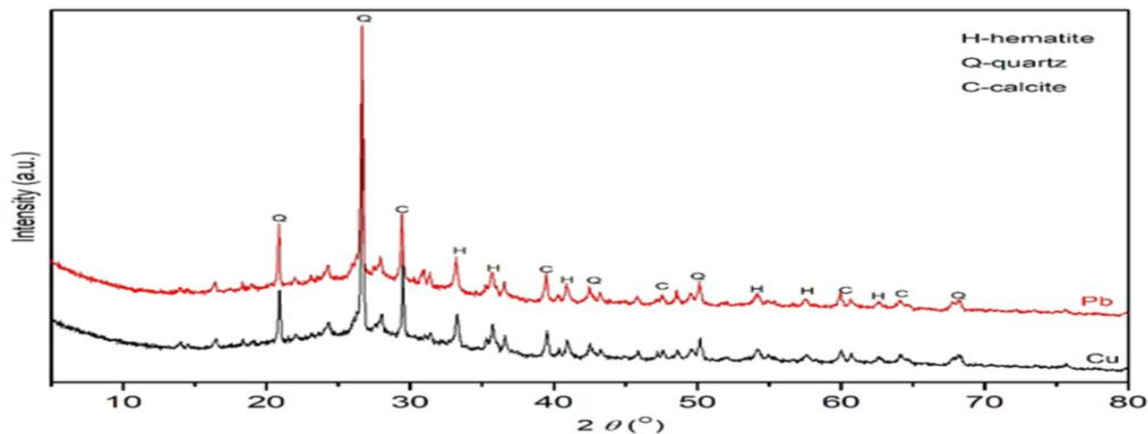
Mezopore su karakteristične pore između geopolimernih faza, dok mikropore postoje unutar mreže geopolimernog gela [118]. Formiranje kapilarnih pora karakteristično je za cementne sastave, dok je njihovo stvaranje u geopolimeru manje izrazito, jer gel zauzima veći dio prostora [119].

### 7.3. XRD analiza geopolimera

Svi prahovi su okarakterisani na sobnoj temperaturi rendgenskom difrakcijom praha (X-ray powder diffraction XRPD) koristeći Ultima IV Rigaku difraktometar, opremljen  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  zračenjem, koristeći napon generatora (40,0 kV) i struju generatora (40,0 mA). Opseg od  $5\text{-}80^\circ 2\theta$  korišćen je za sve prahove u režimu kontinuiranog skeniranja sa korakom skeniranja od  $0,02^\circ$  i brzinom skeniranja od  $5^\circ/\text{min}$ , koristeći D/TeX Ultra brzi detektor. Za analizu uzorka korišćen je monokristalni nosač uzorka Si. Budući da uređaj nije opremljen monohromatorom, beta linije su označene zvezdicom. Za procjenu faznog sastava i identifikacije korišćen je softver The PDXL2 (Ver. 2.8.4.0), a svi dobijeni prahovi su identifikovani pomoću baze podataka ICDD (International Crystallographical Database (2012)- USA).



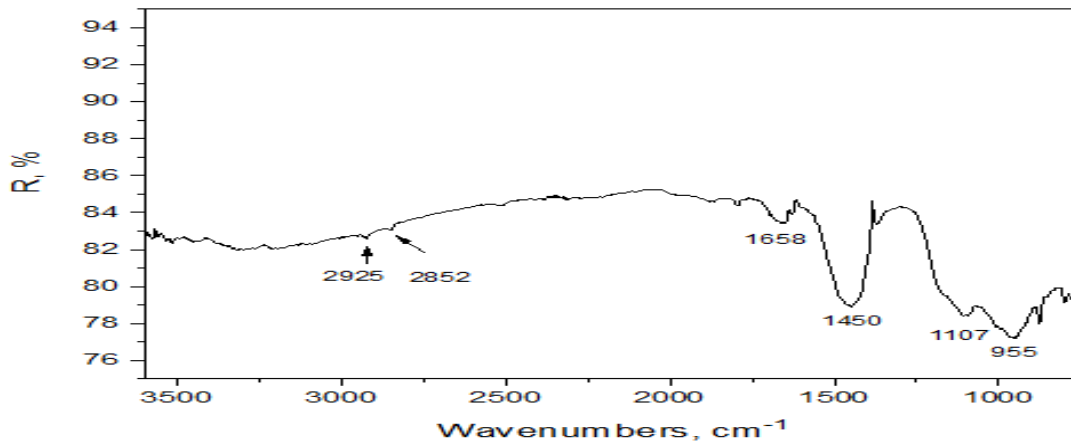
Slika 17. XRD analiza geopolimera prije sorpcije



Slika 18. XRD analiza geopolimera modifikovanog sa Cu i Pb ( nakon sorpcije)

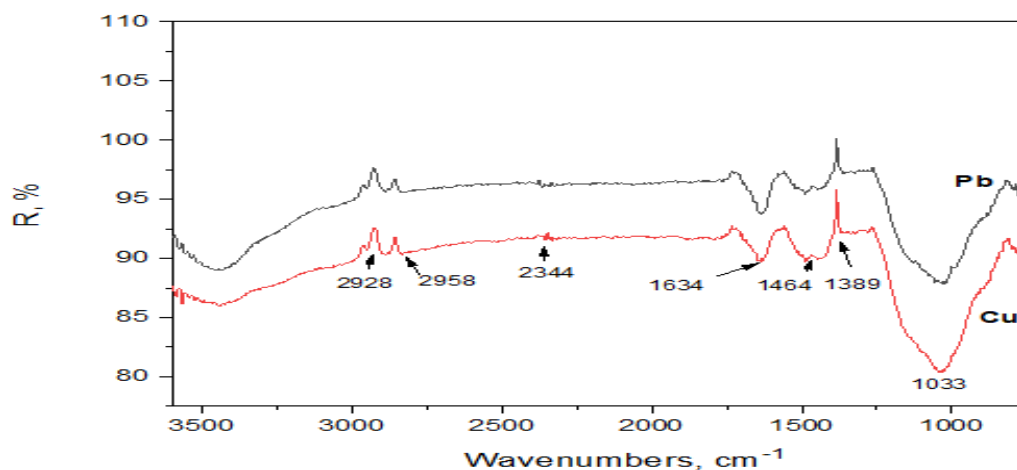
Ispitivani uzorak geopolimera prije i nakon sorpcije (slike 17. i 18.) sastoji se od tri faze: hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kalcita  $\text{CaCO}_3$  i kvarca. Uočeno je da se XRD analiza geopolimera nakon sorpcije sa Cu i Pb podudara sa XRD analizom prije sorpcije. Pikovi većeg inteziteta mogu se zapaziti u oblasti od  $20$  do  $35^\circ$ . Najzastupljenija mineralna faza je kvarc sa pikom inteziteta  $26^\circ$  (slika 17. i 18.) što je pokazatelj amorfности uzoraka prije i nakon sorpcije.

## 7.4. DRIFT analiza geopolimera



Slika 19. DRIFT analiza geopolimera prije sorpcije

Dodatna analiza uzorka je izvršena primjenom DRIFT metode. Iz dobijene analize može se uočiti jako proširena sorpciona traka sa najznačajnijim pikovima koji su označeni na slici 19.



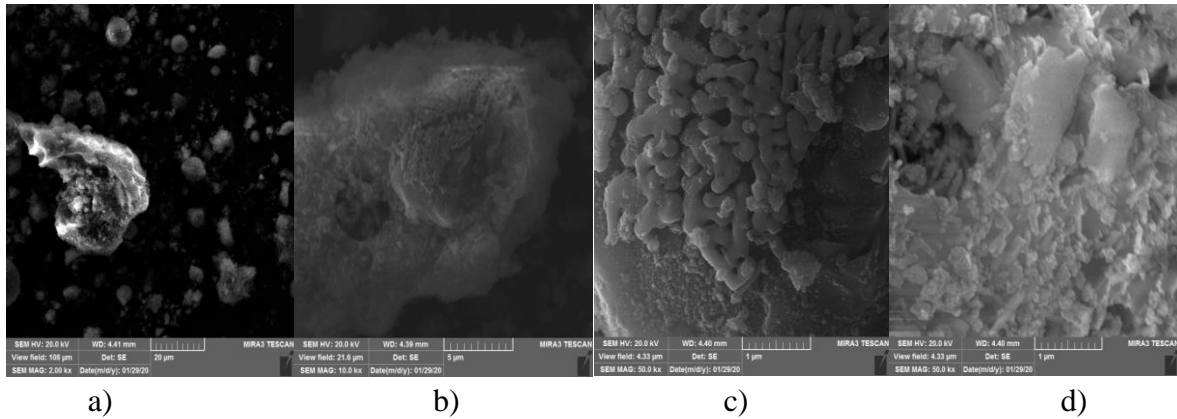
Slika 20. DRIFT analiza geopolimera modificovanog sa Cu i Pb (analiza nakon sorpcije)

Registrovane trake na  $2925\text{ cm}^{-1}$  i  $2852\text{ cm}^{-1}$  kod uzorka geopolimera prije sorpcije (slika 19.) ukazuju na simetrična i asimetrična istezanja i savijanja veze u grupi  $-\text{CH}_2$  [92]. Iste trake na sličnim vrijednostima talasnog broja ( $2928\text{ cm}^{-1}$  i  $2958\text{ cm}^{-1}$ ) se zapažaju i na spektru uzorka geopolimera nakon sorpcije. Glavne trake u opsegu od  $955$  i  $1107\text{ cm}^{-1}$ , koje odgovaraju vibracijama Si-O i Al-O u geopolimeru (slika 19) nakon sorpcije Cu i Pb jona na geopolimeru preklapaju se u jednu traku pomjerenu na  $1033\text{ cm}^{-1}$  usled ugradnje jona u Si-O-Si mrežu geopolimera (slika 20). Trake u opsegu od  $3400$  do  $3500\text{ cm}^{-1}$  pripisane su intezivnim vibracijama O-H veza. Vrh na  $1658\text{ cm}^{-1}$  (slika 19.), odnosno  $1634\text{ cm}^{-1}$  (slika 20.) odgovara vibracijama savijanja H-O-H iz sorbovanog molekula vode. Vibracija istezanja C=O nalaze se u opsegu od  $1450$  i  $1464\text{ cm}^{-1}$  što potvrđuje prisustvo karbonatnih grupa [14].



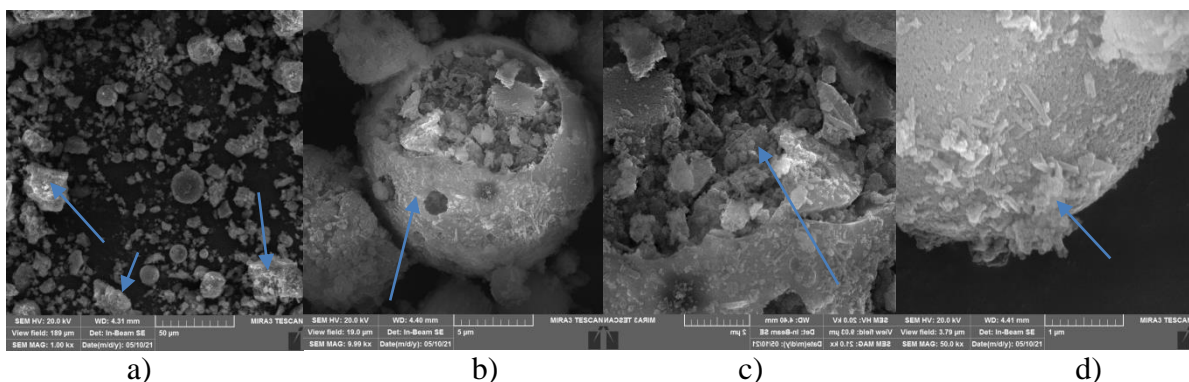
## 7.5. SEM analiza geopolimera

Skenirajuća elektronska mikroskopija SEM je korišćena za određivanje oblika i veličine čestica geopolimera. Mikrostruktura geopolimera prije sorpcije, geopolimera nakon sorpcije jona bakra i nakon sorpcije jona olova predstavljena je na slikama 21, 22 i 23 respektivno.

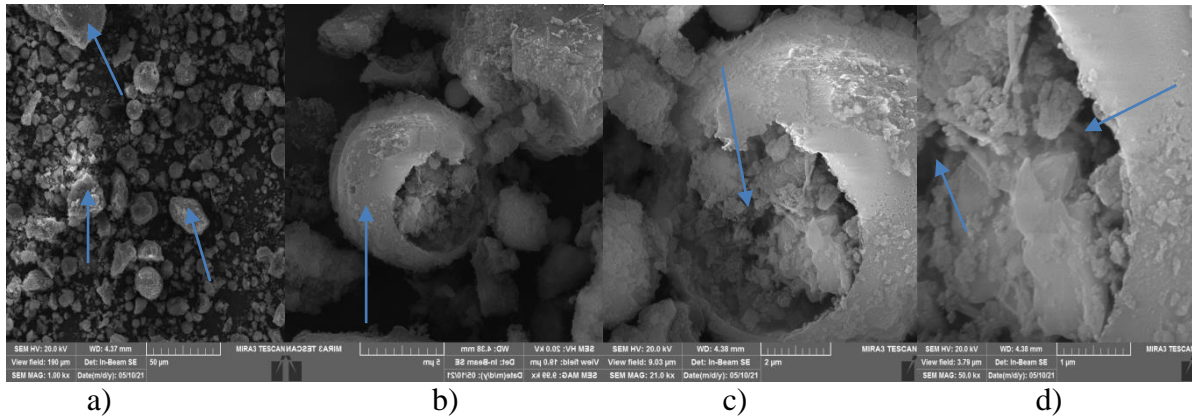


**Slika 21.** SEM analiza površine geopolimernog uzorka prikazana na različitim uvećanjima: a) uvećanje 2.0 kx; b) uvećanje 10.0 kx; c) i d) uvećanje 50.0 kx

Na **slici 21.-a** je predstavljena SEM mikrofotografija reprezentativne čestice geopolimernog uzorka prije sorpcije pri uvećanju 2000 x. Može se uočiti primjetna nehomogena struktura na površini čestice sa većim brojem prikazanih čestica. Ova pojava se jasnije uočava na većim uvećanjima (**slika 21.-b, -c i -d**). Na slici pod **b**) prikazano je uvećanje najveće čestice sa slike pod a). Sa porastom uvećanja na velikom broju mjesta uočava se haotična i nepravilna gradnja čestica manjih dimenzija i prisustvo praznina u materijalu. (**slika 21.-c**) Sa daljim uvećanjem primjećuje se još sitnija forma čestica koja takođe u određenoj mjeri ima puno praznina, kanala i pora. Otvor tih kanala se može zapaziti jedino na površini čestica, upravo kako je prikazano na **slikama 21.-c i 21.-d** [14, 95].



**Slika 22.** SEM analiza površine geopolimernog uzorka modifikovana sa Cu: a) uvećanje 1.0 kx; b) uvećanje 10.0 kx; c) uvećanje 21.0 kx i d) uvećanje 50.0 kx



**Slika 23.** SEM analiza površine geopolimernog uzorka modifikovanog sa Pb: a) uvećanje 1.0 kx; b) uvećanje 10.0 kx; c) uvećanje 21.0 kx i d) uvećanje 50.0 kx

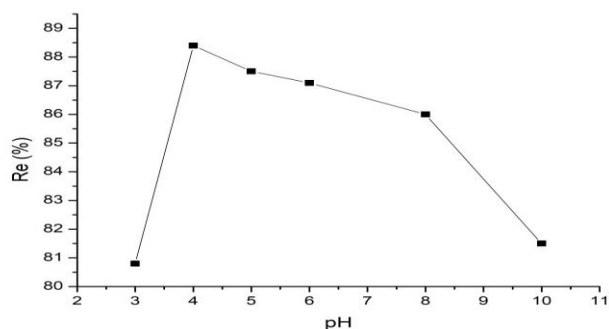
SEM analiza geopolimera nakon sorpcije pokazuje prisustvo glavne faze geopolimera (slike 22-c i 23-c -označeno plavim strelicama) i određenu količinu neizreagovanih ili nepotpuno reagovanih sfernih čestica letećeg pepela (plave strelice na slikama 22-b i 23-b). Čestice kvarca su nepravilnog oblika (slike 22-a i 23-a -označeno plavim strelicama). Prisustvo mikropukotina (slike 22-d i 23-d -plave strelice) ukazuje na promjenu ukupne zapremine uzorka ili zapremine određenih produkata reakcije koje se događaju tokom starenja [14].

## 7.6. Sorpcija jona teških metala na geopolimernom sorbentu

### 7.6.1. Sorpcija jona bakra

#### 7.6.1.1. Uticaj pH vrijednosti

Grafik zavisnosti efikasnosti sorpcije, izračunate po jednačini (2), od pH vrijednosti rastvora Cu (II) jona (pH = 3-10) prikazan je na slici 24.

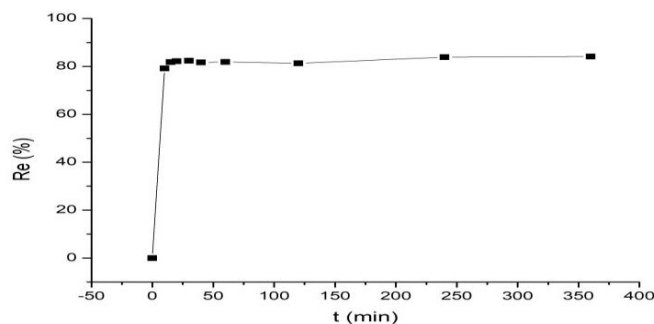


**Slika 24.** Efikasnost sorpcije Cu jona u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora ( $c_0=50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $t=2\text{h}$ )

Pri nižim pH vrijednostima (pH=3),  $\text{H}^+$  joni se takmiče sa Cu(II) jonima za zauzimanje aktivnih mjesta na površini sorbenta, pa je efikasnost sorpcije niža. Sa porastom pH vrijednosti, u rastvoru su dominantni Cu(II) joni i njihova koncentracija predstavlja pogonsku silu za sorpciju na geopolimeru [97,113] i efikasnost sorpcije je najveća (88,5%) pri pH=4. Nakon postizanja najveće efikasnosti sorpcije dolazi do njenog opadanja sa porastom pH vrijednosti iznad 4. Pri  $\text{pH} > 7$ , može doći do precipitacije hidroksida Cu, što nije zapaženo, jer nakon postizanja maksimalne efikasnosti sorpcije pH=4, koncentracija Cu(II) jona u rastvoru je preniska da bi se stvorili hidroksidni joni, pa je i njihovo taloženje onemogućeno [109].

#### 7.6.1.2. Uticaj kontaktnog vremena

Rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije jona bakra na geopolimernom uzorku prikazan je na slici 25.

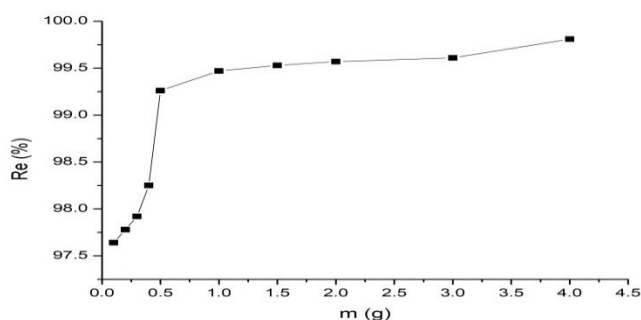


**Slika 25.** Efikasnost sorpcije Cu jona u zavisnosti od kontaktnog vremena (pH=4,  $c_0=50 \text{ mg/dm}^3$ )

Ispitivanje je vršeno za različite vrijednosti kontaktnog vremena u intervalu od 0 do 360 min. Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da proces sorpcije započinje brzo. Već nakon 20 min postiže se sorpciona ravnoteža, pa je za dalje ispitivanje odabrano kontaktno vrijeme od 20 min. Ovaj početni korak brze sorpcije je povezan sa razmjenom jona u mikroporama i mezoporama na površini sorbenta (slika 16-b) Nakon početnog koraka sorpcija ostaje spora zbog sporije difuzije jona u kanale geopolimerne mreže [114].

### 7.6.1.3. Uticaj mase sorbenta

Uticaj mase sorbenta na efikasnost sorpcije bakra, ispitana je korišćenjem različitih masa sorbenta od 0,1 do 4 g u 50 cm<sup>3</sup> rastvora teškog metala.

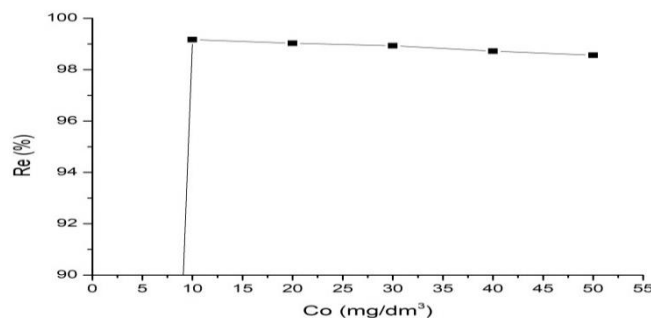


**Slika 26.** Efikasnost sorpcije Cu jona u zavisnosti od mase sorbenta (pH=4, t=20 min i c<sub>0</sub>=50 mg/dm<sup>3</sup>)

Sa slike 26. se vidi da sa porastom mase sorbenta raste i efikasnost procesa sorpcije, zbog povećanja broja mjesta dostupnih za sorpciju jona na sorbentu. Efikasnost sorpcije postaje skoro konstantna nakon mase od 1g, pa je za sledeći korak upotrijebljena masa sorbenta od 1 g.

### 7.6.1.4. Uticaj inicijalne koncentracije metala

Uticaj početne koncentracije bakra na efikasnost sorpcije geopolimera ispitivana je korišćenjem rastvora Cu različitih početnih koncentracija od 10 mg/dm<sup>3</sup>, 20 mg/dm<sup>3</sup>, 30 mg/dm<sup>3</sup>, 40 mg/dm<sup>3</sup> i 50 mg/dm<sup>3</sup>. Zavisnost efikasnosti sorpcije od početne koncentracije bakra prikazana je na slici 27.

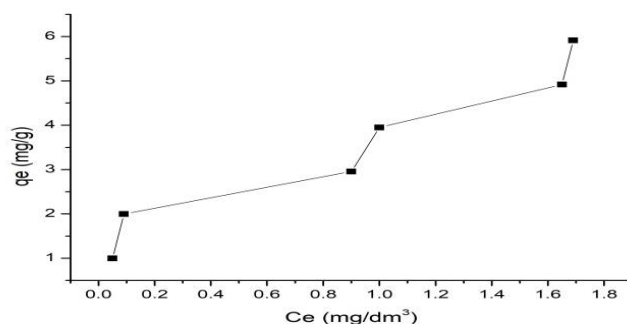


**Slika 27.** Efikasnost sorpcije geopolimera u zavisnosti od početne koncentracije bakra (pH=4, t=20 min i m=1g)

Može se uočiti da sa porastom početne koncentracije jona bakra opada efikasnost sorpcije. Veća koncentracija metala u rastvoru dovodi do zasićenja sorbenta i smanjenja aktivne dodirne površine sorbenta uzrokujući nešto nižu efikasnost. Najveći sorpcioni kapacitet nastaje pri početnoj koncentraciji od  $10 \text{ mg/dm}^3$  i iznosi 99,17%, dok se minimalni sorpcioni kapacitet postignut pri koncentraciji rastvora od  $50 \text{ mg/dm}^3$  i iznosi 98,56 %.

## 7.6.2. Izoterme sorpcije jona bakra na geopolimernom sorbentu

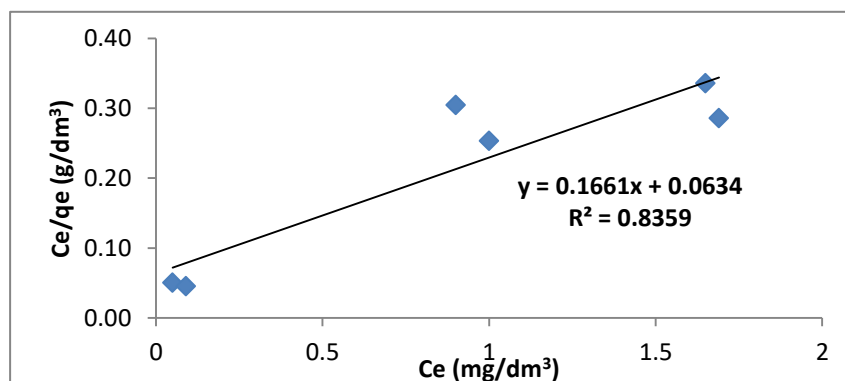
Sorpcija Cu jona kao sorbata na geopolimeru kao sorbentu se opisuje linearizovanim sorpcionim izotermama radi utvrđivanja po kom teorijskom modelu se proces sorpcije odvija. Ispitivanje sorpcije Cu (II) jona na geopolimeru pri različitim inicijalnim koncentracijama sorbata ( $0,2$  do  $1,8 \text{ mg dm}^{-3}$ ) je predstavljeno sorpcionom izotermom baziranom na maksimalnom sorpcionom kapacitetu geopolimera (slika 28.)



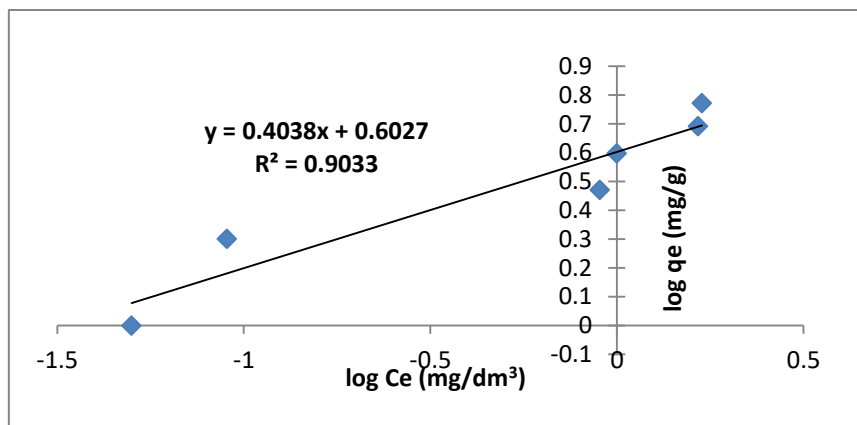
**Slika 28.** Sorpciona izoterma Cu (II) jona na geopolimernom sorbentu na  $25^{\circ}\text{C}$  i  $\text{pH}=4$

Na osnovu slike 28. se može uočiti kako ravnotežna količina bakrovih jona,  $q_e$  raste sa porastom početne koncentracije bakrovih jona u rastvoru do postizanja stalne vrijednosti. Ta vrijednost predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije bakra na geopolimernom sorbentu i iznosi  $q_e = 5,92 \text{ mg/g}$ .

Za fitovanje eksperimentalnih rezultata korišćene su Lengmirova (slika 29.) i Frojndlihova sorpciona izoterma (slika 30.)



**Slika 29.** Lengmirova izoterma sorpcije jona bakra na geopolimernom sorbentu (20% crvenog mulja i 80 % elektrofilterskog pepela)



**Slika 30.** Frojndliхова izoterma sorpcije jona bakra na geopolimernom sorbentu (20% crvenog mulja i 80 % elektrofilterskog pepela)

Sve tačke na konstruisanim graficima su linearno „fitovane“, s obzirom na činjenicu da su oba sorpciona modela data u formi linearne jednačine  $y = a + bx$ . Na osnovu parametara fitovanja koje softver automatski pruža, dobijaju se vrijednosti nagiba krive i odsječka na ordinati, odnosno vrijednosti parametara  $a$  i  $b$  u linearnoj jednačini. Iz ovih vrijednosti moguće je izračunati i odgovarajuće konstante, maksimalni sorpcioni kapacitet i efikasnost sorpcije. Poklapanje linearnog fitovanja krive sa idealnom pravom koja prolazi kroz sve tačke na grafiku, definisano je vrijednošću koeficijenta korelacije  $R^2$ . Što je vrijednost koeficijenta korelacije veća, to je i poklapanje bolje. U skladu sa tim se može govoriti o najboljem slaganju sa određenim teorijskim modelom, odnosno, može se reći da se sorpcija u datom slučaju pokorava teorijskom modelu sa najvišim koeficijentom korelacije, čime se mogu donositi izvesni zaključci i o mehanizmu sorpcije. Izračunate vrijednosti parametara karakterističnih za Lengmirovu i Frojndliховu izotermu sorpcije jona bakra na geopolimernom sorbentu, prema jednačinama (4) i (6) datim u teorijskom dijelu respektivno, date su u tabeli 9.

**Tabela 9.** Vrijednosti parametara za Lengmirovu i Frojndliховu izotermu sorpcije jona bakra na geopolimernom sorbentu

BAKAR	LENGMIROVA IZOTERMA			FROJNDLIHOVA IZOTERMA		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	N	$K_F$	$R^2$
	6,02	2,57	0,8359	2,50	3,96	0,9033

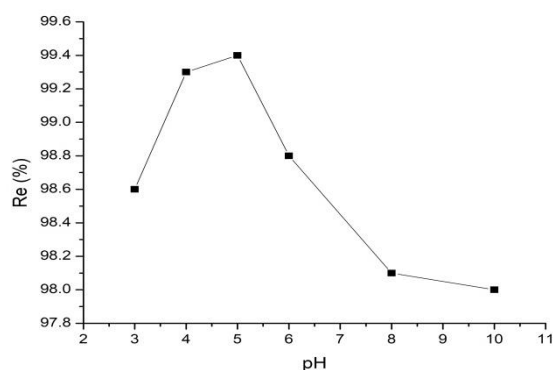
Uz grafičko slaganje modela s eksperimentalno dobijenim podacima, za procjenu kvaliteta slaganja izotermnih modela u obzir treba uzeti i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije sa maksimalnim kapacitetom sorpcije. Teorijski maksimalni sorpcioni kapacitet određen prema Lengmirovom modelu iznosi 6.02 mg/g. Maksimalni kapacitet dobijen eksperimentalnim putem iznosi 5.92 mg/g i odgovara polaznoj koncentraciji jona bakra od 120 mg/dm<sup>3</sup>. Teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni sorpcioni kapaciteti imaju bliske vrijednosti.

Koeficijent korelacije Cu jona prema Lengmirovoj izotermi iznosi 0,8359, dok kod Frojndlihove izoterme iznosi 0,9033. Na osnovu toga, može se zaključiti da Frojndlihova izoterma najbolje opisuje sorpciju bakrovih jona iz vodenih rastvora. Vrijednost konstante  $n=2,5$ , tj. faktora heterogenosti koji je  $>1$ , ukazuje da se sorpcija odvija na heterogenoj površini i da je nefavorizovana [52].

### 7.6.3. Sorpcija jona olova

#### 7.6.3.1. Uticaj pH vrijednosti

Uticaj pH vrijednosti rastvora na sorpciju Pb (II) jona na ispitivanom uzorku praćeno je podešavanjem pH vrijednosti u intervalu od 3 do 10, dodavanjem hlorovodonične kiseline. Zavisnost efikasnosti sorpcije od pH vrijednosti rastvora pri početnoj koncentraciji jona olova  $c_0=50 \text{ mg/dm}^3$  prikazana je na slici 31.

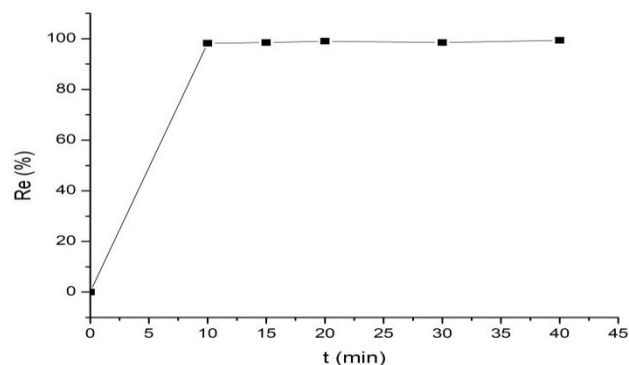


**Slika 31.** Efikasnost sorpcije Pb jona u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora ( $c_0=50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $t=2\text{h}$ )

Sa porastom pH vrijednosti dolazi do povećanja efikasnosti sorpcije i postizanja njenog maksimuma na  $\text{pH}=5$ , a nakon čega dolazi do njenog postepenog opadanja, pa se može zaključiti da optimalna pH vrijednost za sorpciju Pb (II) jona iznosi 5. Pri višem pH, sa smanjenjem koncentracije  $\text{H}^+$  jona, konkurencija između  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  jona za raspoložive položaje na negativno naelektrisanj površini sorbenta je manja. Joni olova imaju prednost, a efikasnost je velika. Za vrijednosti pH iznad 6,0 počinje se stvarati olovni hidroksid što rezultuje smanjenjem sorpcije Pb (II). Pri višim pH vrijednostima, površina sorbenta je negativno naelektrisana kao rezultat deprotoniranja, a elektrostatička odbojnost opada s porastom pH [114].

#### 7.6.3.2. Uticaj kontaktnog vremena

Rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena ( $t=0, 10, 15, 20, 30$  i  $40 \text{ min}$ ) na efikasnost procesa sorpcije Pb(II) jona pri početnoj koncentraciji jona olova u rastvoru od  $50 \text{ mg/dm}^3$  na geopolimernom uzorku prikazan je na slici 32.

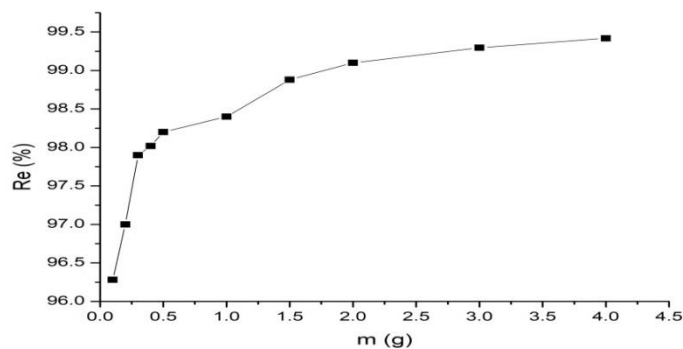


**Slika 32.** Efikasnost sorpcije Pb jona u zavisnosti od kontaktnog vremena ( $\text{pH}=5, c_0=50\text{mg/dm}^3$ )

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da je proces sorpcije Pb(II) jona brži nego u slučaju sorpcije Cu(II) jona (slika 25). Nakon 15 min postiže se sorpciona ravnoteža, koja se tokom daljeg vremena bitno ne mijenja, pa je za dalje ispitivanje odabrano optimalno kontaktno vrijeme od 15 min.

#### 7.6.3.3. Uticaj mase sorbenta

Uticaj mase sorbenta na efikasnost sorpcije olova ispitana je korišćenjem različitih masa sorbenta (od 0,1 do 4 g) u  $50\text{ cm}^3$  rastvora teškog metala. Zavisnost efikasnosti sorpcije od mase sorbenta data je na slici 33.



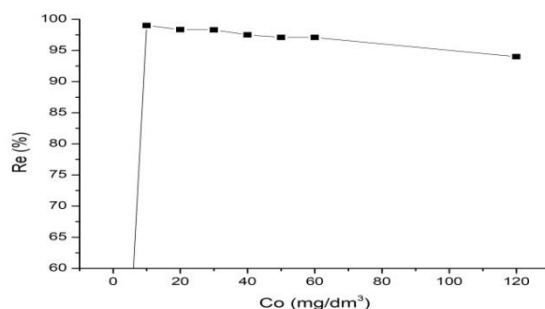
**Slika 33.** Efikasnost sorpcije Pb jona u zavisnosti od mase sorbenta ( $\text{pH}=5, t=15\text{ min i } c_0=50\text{ mg/dm}^3$ )

Sa slike 33. se vidi da sa porastom mase sorbenta raste i efikasnost procesa sorpcije. Ravnoteža se uspostavlja već nakon mase od 1g, pa se za sledeći korak upotrebljena masa sorbenta od 1 g.

#### 7.6.3.4. Uticaj inicijalne koncentracije metala

Uticaj početne koncentracije Pb na efikasnost sorpcije geopolimera ispitivana je korišćenjem rastvora Pb različitih početnih koncentracija od  $10\text{ mg/dm}^3$ ,  $20\text{ mg/dm}^3$ ,  $30\text{ mg/dm}^3$ ,  $40\text{ mg/dm}^3$ ,  $50\text{ mg/dm}^3$ ,  $60\text{ mg/dm}^3$  i  $120\text{ mg/dm}^3$ . Zavisnost efikasnosti sorpcije od početne koncentracije jona olova prikazana je na slici 34.





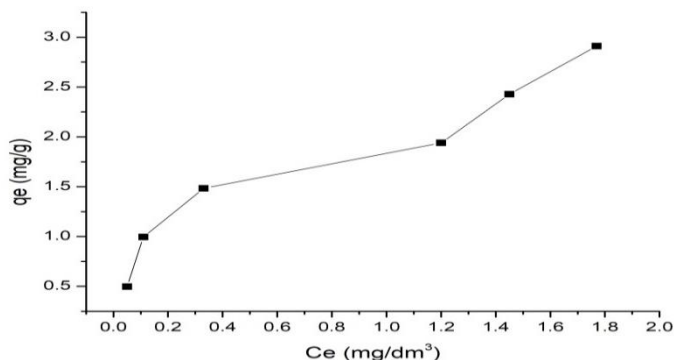
**Slika 34.** Efikasnost sorpcije geopolimera u zavisnosti od početne koncentracije Pb (pH=5, t=15 min i m=1g)

Može se uočiti da sa povećanjem početne koncentracije rastvora, opada i efikasnost sorpcije olovnih jona, pa se najveća efikasnost sorpcije (99.01%) postiže pri što manjim koncentracijama jona metala, što je zapaženo i kod sorpcije jona bakra.

Generalno, sa porastom koncentracije metalnih jona sorpcija se smanjuje. Ovo je ponašanje povezano s konkurentskim postupkom difuzije metalnih jona kroz mikrokanal i pore u geopolimerima. Ova konkurencija zaključava ulaz kanala na površinu i sprečava prolazak metalnih jona unutar geopolimera, pa se sorpcija događa samo na površini [78].

#### 7.6.4. Izoterme sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu

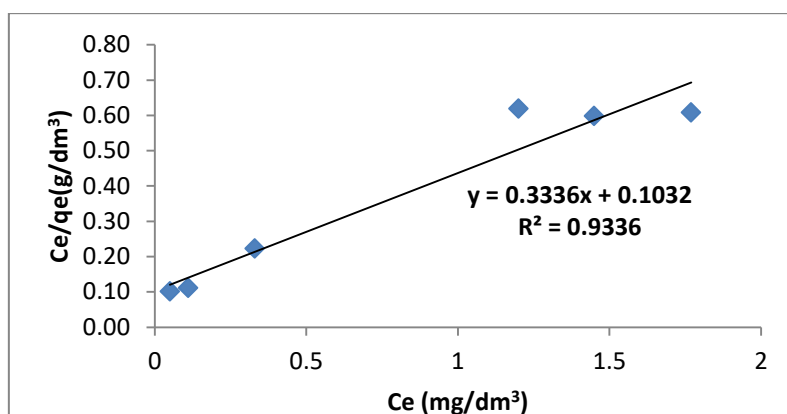
Sorpcija Pb jona kao sorbata na geopolimeru kao sorbentu se opisuje linearizovanim sorpcionim izotermama radi utvrđivanja po kom teorijskom modelu se proces sorpcije odvija. Ispitivanje sorpcije Pb (II) jona na geopolimeru pri različitim inicijalnim koncentracijama sorbata (0,2 do 2,0 mg/dm<sup>3</sup>) je predstavljeno sorpcionom izotermom baziranom na maksimalnom sorpcionom kapacitetu geopolimera (slika 35.)



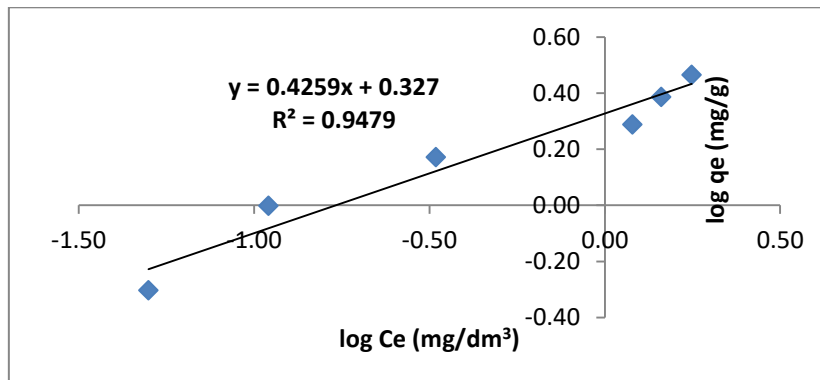
**Slika 35.** Sorpciona izoterma Pb (II) jona na geopolimernom sorbentu na 25°C i pH=4

Na osnovu slike 35. se može uočiti kako ravnotežna količina jona olova  $q_e$  raste sa porastom početne koncentracije jona olova u rastvoru do postizanja stalne vrijednosti. Ta vrijednost predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije olova na geopolimernom sorbentu i iznosi  $q_e = 2,91$  mg/g.

Lengmirova i Frojndliхова izoterma sorpcije Pb(II) jona na geopolimernom sorbentu su prikazane na slikama 36. i 37. respektivno.



**Slika 36.** Lengmirova izoterma za sorpciju jona olova na geopolimernom sorbentu (20% crvenog mulja i 80 % elektrofilterskog pepela)



**Slika 37.** Frojndliхова izoterma za sorpciju jona olova na geopolimernom sorbentu (20% crvenog mulja i 80 % elektrofilterskog pepela)

U tabeli 10. prikazane su vrijednosti parametara Lengmirove i Frojndliховe izoterme za Pb.

**Tabela 10.** Vrijednosti parametara Lengmirove i Frojndliховe izoterme za Pb

OLOVO	LANGMIROVA IZOTERMA			FROJNDLIHOVA IZOTERMA		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	N	$K_F$	$R^2$
	2.97	3.26	0.9336	2.35	2.12	0.9479

Uz grafičko slaganje modela s eksperimentalno dobijenim podacima, za procjenu kvaliteta slaganja izotermnih modela u obzir treba uzeti i slaganje izračunatih ravnotežnih kapaciteta sorpcije sa maksimalnim kapacitetom sorpcije. Teorijski maksimalni sorpcioni kapacitet određen prema Langmuirovom modelu iznosi 2,97 mg/g. Maksimalni kapacitet dobijen eksperimentalnim putem iznosi 2,91 mg/g i odgovara polaznoj koncentraciji jona bakra od 120 mg/dm<sup>3</sup>. Teorijski i eksperimentalno dobijeni maksimalni sorpcioni kapaciteti imaju bliske vrijednosti.

Koeficijent korelacije Cu jona prema Lengmirovoj izotermi iznosi 0,9336, dok kod Frojndlihove izoterme iznosi 0,9479. Na osnovu toga, može se zaključiti kako Frojndlihova izoterma najbolje opisuje sorpciju bakrovih jona iz vodenih rastvora, odnosno da se sorpcija odvija na heterogenoj površini i po tipu hemisorpcije [52].

## 7.7. Kinetika sorpcije jona bakra i olova na geopolimernom sorbentu

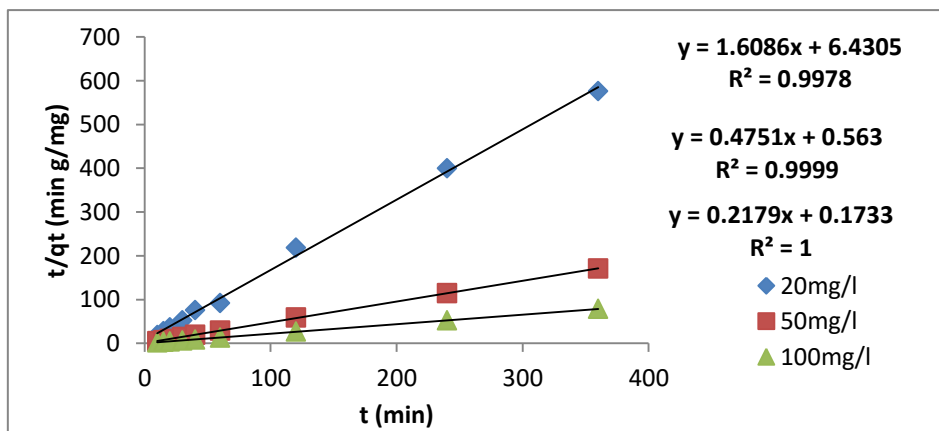
### 7.7.1. Kinetika sorpcije jona bakra

#### 7.7.1.1. Kinetički model pseudo I reda

Kinetički model pseudo I reda se predstavlja grafičkom zavisnošću  $\ln(q_e - q_t)$  u  $f(t)$ . Model pseudo-prvog reda najbolje opisuje rane faze sorpcionih procesa, tipično do efikasnosti sorpcije 20-30% početne koncentracije sorbata. Za veća opterećenja površine sorbenta ovaj model se pokazao neprimjenljivim [120]. Pošto se u našim ispitivanjima, odmah postizala visoka efikasnost sorpcije (za bakar > 85%), a samim tim i veliko opterećenje površine sorbenta, ovaj model se nije mogao uzeti u razmatranje za opisivanje kinetike sorpcionog procesa, pa su razmatrani kinetički model pseudo II reda, Elovichev kinetički model i kinetički model međučestične difuzije.

#### 7.7.1.2. Kinetički model pseudo II reda

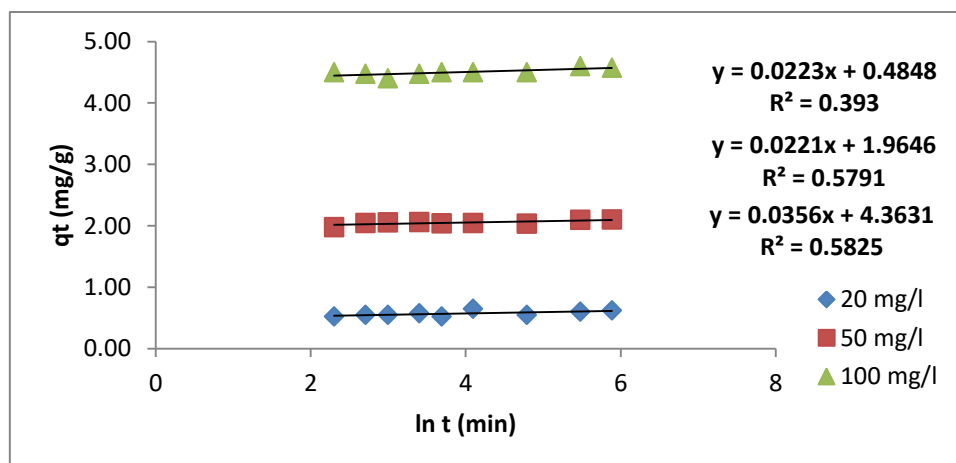
Na slici 38. predstavljen je kinetički model pseudo-drudog reda za adsorpciju jona Cu na geopolimeru za različite koncentracije bakra ( $20 \text{ mg/dm}^3$ ,  $50 \text{ mg/dm}^3$  i  $100 \text{ mg/dm}^3$ ), izračunat na osnovu jednačine (14).



**Slika 38.** Kinetički model pseudo-drudog reda za sorpciju jona Cu na geopolimeru za različite koncentracije bakra ( $20 \text{ mg/dm}^3$ ,  $50 \text{ mg/dm}^3$  i  $100 \text{ mg/dm}^3$ )

### 7.7.1.3. Elovichev kinetički model

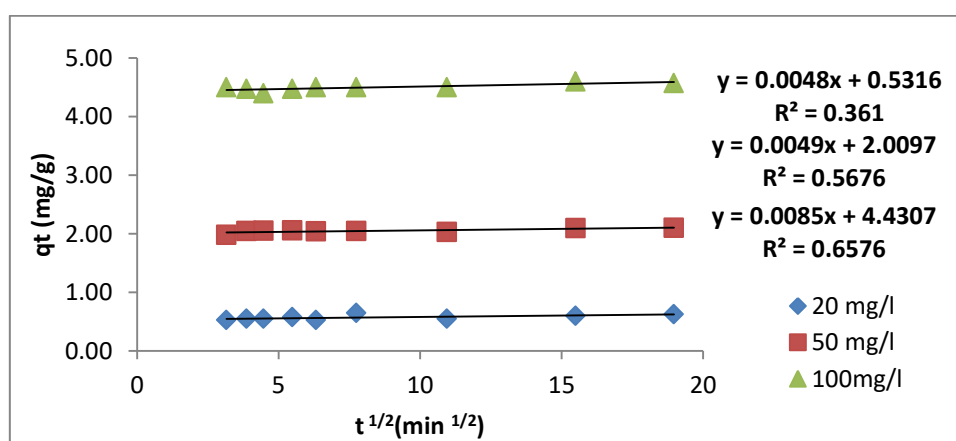
Na slici 39. predstavljen je Elovichev kinetički model za sorpciju jona Cu na geopolimeru za različite koncentracije bakra (20 mg/dm<sup>3</sup>, 50 mg/dm<sup>3</sup> i 100 mg/dm<sup>3</sup>), izračunat na osnovu jednačine (15).



**Slika 39.** Elovichev kinetički model za sorpciju Cu na geopolimeru za različite koncentracije bakra (20 mg/dm<sup>3</sup>, 50 mg/dm<sup>3</sup> i 100 mg/dm<sup>3</sup>)

### 7.7.1.4. Kinetički model međučestične difuzije za sorpciju jona bakra

Na slici 40. predstavljen je kinetički model međučestične difuzije za sorpciju jona bakra na geopolimeru za različite koncentracije bakra (20 mg/dm<sup>3</sup>, 50 mg/dm<sup>3</sup> i 100 mg/dm<sup>3</sup>), izračunat na osnovu jednačine (17).



**Slika 40.** Model međučestične difuzije za sorpciju jona bakra pri različitim koncentracijama bakra (20 mg/dm<sup>3</sup>, 50 mg/dm<sup>3</sup> i 100 mg/dm<sup>3</sup>)

Vrijednosti kinetičkih parametara za sorpciju jona bakra pomoću geopolimera data su u tabeli 11.

**Tabela 11.** Vrijednosti kinetičkih parametara za sorpciju jona bakra pomoću geopolimera

KINETIČKI MODELI ZA BAKAR							
	Pseudo II red		Elovichev model			Međučestična difuzije	
	$k_2$ $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	$R^2$	$\alpha$ $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$	$\beta$ $g\ mg^{-1}$	$R^2$	$k_i$ $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	$R^2$
<b>20 mg/dm<sup>3</sup></b>	0.4045	0,9978	-	-	0,5393	-	0,361
<b>50 mg/dm<sup>3</sup></b>	0.4027	0,9999	-	-	0,8009	-	0,5676
<b>100 mg/dm<sup>3</sup></b>	0.2740	1	-	-	0,4217	-	0,6576

Na osnovu analiziranih kinetičkih modela dolazimo do zaključka da kinetički model pseudo- drugog reda najbolje opisuje sorpciju bakra za sve tri ispitivane koncentracije sa vrijednostima faktora korelacije 0,9978 za 20 mg/dm<sup>3</sup>, 0,9999 za 50 mg/dm<sup>3</sup> i 1 za 100 mg/dm<sup>3</sup> (tabela 11.). Ovaj model počiva na pretpostavci da se vezivanje čestica sorbata za površinu čvrstog sorbensa dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza [95]. Korelacioni faktori dobijeni pomoću Elovichevog modela i modela međučestične difuzije nijesu bliski 1, pa se iz tog razloga nijesu izračunate vrijednosti  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $k_i$  za ove kinetičke modele u tabeli 11. i ovi modeli nijesu razmatrani. Na osnovu najboljeg slaganja sa modelom pseudo-drugog reda zaključuje se da je proces sorpcije jona bakra odvija po tipu hemisorpcije.

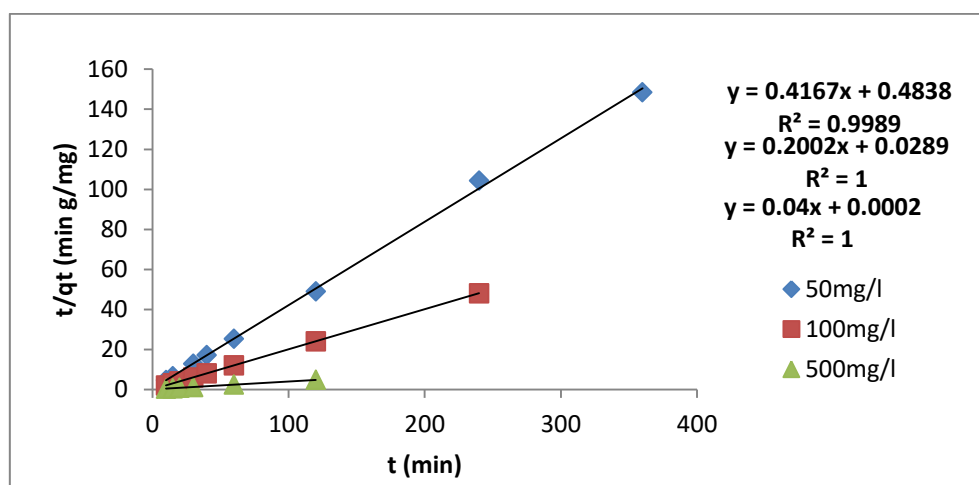
## 7.7.2. Kinetika sorpcije jona olova

### 7.7.2.1. Kinetički model pseudo I reda

Kinetički model pseudo I reda se predstavlja grafičkom zavisnošću  $\ln(q_e - q_t)$  u  $f(t)$ . Ispitivanja sorpcije Pb (II) jona na geopolimernom sorbentu su pokazala brzo postizanje visoke efikasnosti sorpcije (za olovo > 95%), veće od efikasnosti sorpcije Cu (II) jona, a samim tim i veliko opterećenje površine sorbenta, pa se ovaj model i slučaju sorpcije jona olova nije mogao uzeti u razmatranje za opisivanje kinetike sorpcionog procesa. Iz tog razloga razmatrani su kinetički model pseudo II reda, Elovichev kinetički model i kinetički model međučestične difuzije.

### 7.7.2.2. Kinetički model pseudo II reda

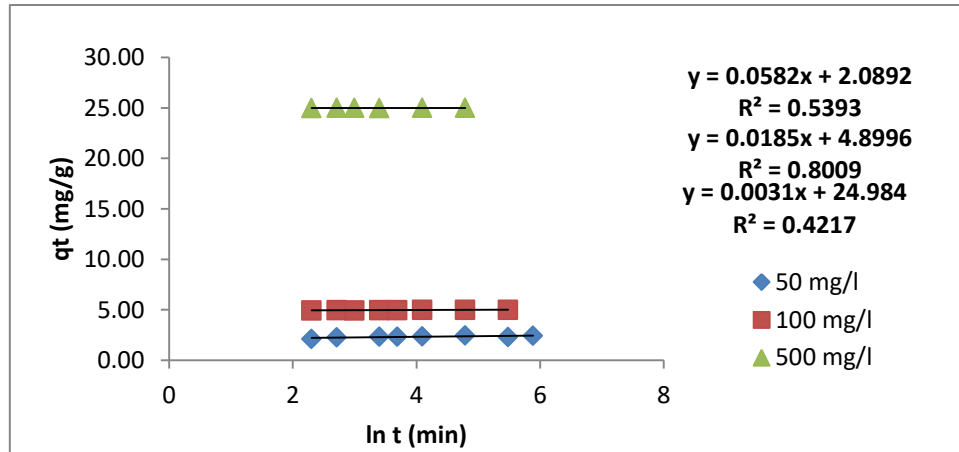
Na slici 41. predstavljen je kinetički model pseudo-drudog reda za sorpciju jona Pb na geopolimeru za različite koncentracije bakra ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $100 \text{ mg/dm}^3$  i  $500 \text{ mg/dm}^3$ ), izračunat na osnovu jednačine (14).



**Slika 41.** Pseudo-drugi red za sorpciju olova pri različitim koncentracijama ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $100 \text{ mg/dm}^3$  i  $500 \text{ mg/dm}^3$ )

### 7.7.2.3. Elovichev kinetički model

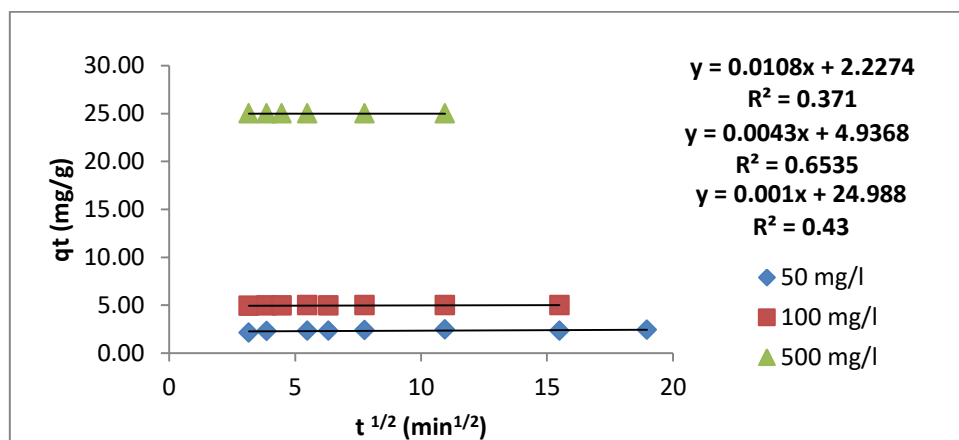
Na slici 42. predstavljen je Elovichev kinetički model za sorpciju jona Pb na geopolimeru za različite koncentracije bakra ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $100 \text{ mg/dm}^3$  i  $500 \text{ mg/dm}^3$ ), izračunat na osnovu jednačine (15).



**Slika 42.** Elovichev kinetički model za sorpciju jona Pb na geopolimeru za različite koncentracije olova ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $100 \text{ mg/dm}^3$  i  $500 \text{ mg/dm}^3$ )

### 7.7.2.4. Kinetički model međučestične difuzije za sorpciju jona olova

Na slici 43. predstavljen je kinetički model međučestične difuzije za sorpciju jona Pb na geopolimeru za različite koncentracije bakra ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $100 \text{ mg/dm}^3$  i  $500 \text{ mg/dm}^3$ ), izračunat na osnovu jednačine (17).



**Slika 43.** Kinetički model međučestične difuzije za sorpciju jona olova pri različitim koncentracijama olova ( $50 \text{ mg/dm}^3$ ,  $100 \text{ mg/dm}^3$  i  $500 \text{ mg/dm}^3$ )



Vrijednosti kinetičkih parametara za sorpciju jona olova pomoću geopolimera dati su u tabeli 12.

**Tabela 12.** Vrijednosti kinetičkih parametara za sorpciju jona olova pomoću geopolimera

KINETIČKI MODELI ZA OLOVO							
	Pseudo II red		Elovichev model			Međučestična difuzije	
	$k_2$ $g\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	$R^2$	$\alpha$ $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$	$\beta$ $g\ mg^{-1}$	$R^2$	$k_i$ $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	$R^2$
50 mg/dm <sup>3</sup>	0.3588	0,9989	-	-	0,5393	-	0,371
100 mg/dm <sup>3</sup>	1.3870	1	-	-	0,8009	-	0,653
500 mg/dm <sup>3</sup>	8	1	-	-	0,4217	-	0,430

Na osnovu analiziranih kinetičkih modela dolazimo do zaključka da kinetički model pseudo-drugi red najbolje opisuje sorpciju olova za sve tri ispitivane koncentracije sa vrijednostima faktora korelacije 0,9989 za 50 mg/dm<sup>3</sup>, 1 za 100 mg/dm<sup>3</sup> i 1 za 500 mg/dm<sup>3</sup>. Ovaj model počiva na pretpostavci da se vezivanje čestica sorbata za površinu čvrstog sorbenta dešava uspostavljanjem određenih hemijskih veza [95]. Korelacioni faktori dobijeni pomoću Elovichevog modela i modela međučestične difuzije nijesu bliski 1, pa se iz tog razloga nijesu izračunate vrijednosti  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $k_i$  za ove kinetičke modele u tabeli 12 i ovi modeli nijesu razmatrani. Na osnovu najboljeg slaganja sa modelom pseudo-drugog reda zaključuje se da je proces sorpcije jona olova odvija po tipu hemisorpcije.

# ZAKLJUČAK

Na osnovu svih sprovedenih istraživanja u eksperimentalnom radu mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Najveću vrijednost čvrstoće na pritisak (29,54 MPa) ima uzorak geopolimera dobijen alkalnom aktivacijom prekursora: 20 mas% crvenog mulja i 80 mas% elektrofilterskog pepela pri odnosu čvrsto:tečno=2,2, koji je i odabran za ispitivanja sorpcije jona teških metala. Povećanje sadržaja crvenog mulja u polaznoj smješi dovodi do pada vrijednosti čvrstoće na pritisak, vjerovatno zbog prisustva oksida Fe i velike koncentracije natrijuma u crvenom mulju.

2. BET analiza je pokazala da je korišćeni geopolimerni sorbent specifične površine 24,7 m<sup>2</sup>/g i ukupne zapremine pora (mezopore i mikropore) 0,0808 cm<sup>3</sup>/g, što pokazuje dobru dostupnost površinski aktivnih mjesta sorbenta za adsorpciju.

3. Optimalne vrijednosti parametara sorpcije Cu(II) jona na geopolimernom sorbentu su: pH=4, kontaktno vrijeme t=20 min i masa sorbenta m=1g. Maksimalna efikasnost sorpcije je iznosila 99,17 % pri početnoj koncentraciji metala 10 mg/dm<sup>3</sup>. Teorijski (5,92 mg/g) i eksperimentalno dobijeni sorpcioni kapacitet jona bakra (6,02 mg/g) imaju bliske vrijednosti.

4. Optimalne vrijednosti parametara sorpcije Pb(II) jona na geopolimernom sorbentu su: pH=5, kontaktno vrijeme t=15 min i masa sorbenta m=1g. Maksimalni sorpcioni kapacitet jona olova dobijen eksperimentalnim putem od 2,91 mg/g pri početnoj koncentraciji jona olova u rastvoru c<sub>0</sub>= 120 mg/dm<sup>3</sup> pokazuje dobro slaganje sa teorijskim kapacitetom sorpcije, izračunatim prema Langmirovom modelu (2,97 mg/g).

5. Frojdlihova sorpcina izoterma najbolje opisuje sorpciju oba ispitivana jona teških metala na odabranom geopolimernom sorbentu. Vrijednosti Frojdlihove konstante tj. faktora heterogenosti (n>1) ukazuje da je sorpcija ispitivanih jona metala nefavorizovana i da se odigrava na heterogenoj površini. Nehomogena struktura sorbenta prije i nakon sorpcije Cu(II) i Pb(II) jona potvrđena je SEM analizom.

6. Na osnovu analiziranih kinetičkih modela utdjeno je da kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisuje sorpciju jona bakra i olova na geopolimeru što znači da je hemisorpcija mogući način vezivanja sorbata na površini geopolimera.

7. XRD analiza geopolimera prije i nakon sorpcije jona bakra i olova pokazuje prisustvo istih mineralnih faza. Najzastupljeniji je kvarc sa izraženim pikom intenziteta na 2θ=26° što ukazuje na amorfnost uzorka prije i nakon sorpcije.

8. DRIFT analiza geopolimera nakon sorpcije Cu(II) i Pb(II) jona pokazuje da se dvije glavne trake koje odgovaraju vibracijama Si-O i Al-O veze u geopolimeru sjedinjavaju u jednu širu

traku pomjerenu na  $1033\text{ cm}^{-1}$  što se može objasniti ugradnjom jona teških metala u Si-O-Si mrežu geopolimera.

9. Poredjenjem SEM mikrofotografija snimljenih pri različitim uvećanjima se ne uočavaju značajnije promjene u površinskoj strukturi sorbenta nastalih nakon sorpcije Cu (II) i Pb (II) jona. Ovim se može zaključiti da sorpcija pomenutih katjona ne utiče na promjenu teksture površine ispitivanog sorbenta.

10. Visoka efikasnost sorpcije, dobra dostupnost korišćenih sirovina za sintezu geopolimera, niska cijena i potrošnja energije tokom sinteze potvrđuju da su geopolimerni materijali pogodni sorbenti jona teških metala iz otpadnih voda. Dobijeni rezultati su dobra osnova za dalje ispitivanje sorpcionih svojstava korišćenih materijala kao sorbenata različitih zagađivača voda.

## LITERATURA

1. Joseph, Davidovits. 1999. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. France: Geopolymer International Conference
2. Provis John, Jan Stephanus and Van Deventer. 1995. Alkali Activated Materials: State of the art report. London: Springer/ State of the art report, Rilem TC 224 AAM
3. Joseph, Davidovits. 2005. Geopolymer, Green chemistry and sustainable development: The poly (sialate) terminology a very useful and simple model for the promotion and understanding of green chemistry. Proceeding of the world congress Geopolymer. Institut Geopolymer
4. Joseph, Davidovits. 2008. Geopolymers- chemistry and applications, 5th edition. Institut Géopolymère, Saint-Quentin,
5. Provis John and Jannie S.J. Van. Deventer. 2009. Geopolymers, structure, processing, properties and industrial applications. Woodhead Publishing Limited and CRC Press State
6. A, Buchwald. 2006. What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for precast industry. Betonwerk und Fertigteil-Technik/Concrete Precasting Plant and Technology
7. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J./ Lukey G.C., Palomo A and J.S.J. van Deventer. 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of material science
8. Mikoč Miroslav, Bjelobrk Ivan i Korajac Josip. 2011. Beton od alkalijski aktiviranog elektrofilterskog pepela. Technical Gazette
9. Joseph, Davidovits. 1992. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis, Vol 37, 1633-1656
10. Joseph, Davidovits. 2017. Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers. Geopolymer Institute, 16 rue Galilee, 02100 Saint-Quentin, France
11. D.D. Burduhos Nergis, M. M. A. B. Abdullah, P. Vizureanu and M. F. M. Tahir. Malaysia. 2018. Geopolymers and Their Uses: Review. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 374
12. Klaartje De Weerd. 2011. Geopolymers – State of the art. SINTEF Building and Infrastructure Klaartje De Weerd COIN Project report 37
13. Ivana Bošković, Mira Vukčević, Zlatičanin Biljana, Milun Krgović, Mileta Ivanović i Radovan Zejak. 2012. Karakteristike geopolimera na bazi crvenog mulja kao komponente sirovinske mješavine. Zastita materijala- UDC:669.712.1.068-03.6.8, Elevir, str. 45

14. Tihomir, Kosor. 2017. Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu. Split
15. Laura Ricciotti, Antonio Jacopo Molino, Valentina Roviello, Elena Chianese, Paola Cennamo and Giuseppina Roviello. 2017. Geopolymer Composites for Potential Applications in. Napoli: MDPI: Environments
16. M.E. Elsayed, M.E. Tarek, A.S. Mostafa, A.E. Basil and A.A. Hamdy. 2019. Surface protection of concrete by new protective coating. *Constr. Build. Mater.* 220, 245–252
17. B.B. Jindal. 2019. Investigations on the properties of geopolymer mortar and concrete with mineral admixtures: A review. *Constr. Build. Mater.* 227, 116644
18. Martin Sisol, Dušan Kudelas, Michal Marcin, Tomáš Holub and Peter Varga. 2019. Statistical Evaluation of Mechanical Properties of Slag Based Alkali-Activated Material. Košice, Slovakia: MDPI, *Journal Sustainability*
19. Hardjito, Djwantoro. 2005. Studies on Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. Faculty of Engineering and Computing
20. Bakharev, T. Victoria. 2005. Resistance of geopolymer materials to acid attack, Australia, Elsevier: *Cement and Concrete Research* 35, 658 – 670
21. Potparić, Bojana. 2018. Uticaj sastava sirovinske mješavine i vrste organskog modifikatora mikrostrukture na osobine hibridnih geopolimera. Podgorica
22. Dechang Jia, Peigang He, Meirong Wang and Shu Yan. 2020. Geopolymer and Geopolymer Matrix Composite. Springer
23. Oliver Vogt, Neven Ukrainczyk, Conrad Ballschmiede and Eddie Koenders. 2019. Reactivity and Microstructure of Metakaolin Based Geopolymers: Effect of Fly Ash and Liquid/Solid Contents. Germany: MDPI: *Materials*
24. Evral Arioz, Omer Arioz and O. Mete Kockar. 2019. An experimental study on the mix design optimization of fly ash-based geopolymers. *Association of the Chemical Engineers of Serbia AChE Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 25 (3) 259–265
25. J. L. Provis, P. Duxson, J. S. J. van Deventer and G. C. Lukey. 2005. The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Victoria, Australia
26. V.F.F. Barbosa, K.J.D. Mackenyie and C. Thaumaturgo. 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium Polysialate Polymers. *Int. J. Inorg. Mater.* 2.309-317
27. Galović, Ana. 2019. Geopolimeri na bazi pepela kao adsorbenski za uklanjanje lantanida iz modelnih otopina. Zagreb

28. Peter Duxson, John L. Provis, Grant C. Lukey, Seth W. Mallicoat, Waltraud M Kriven, Jannie S.J. van Deventer. 2005. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Melbourne: Elsevier, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 269, 47–58
29. M. Izquierdo, X. Querol, C. Phillipart and D. Antenucci. 2009. World of coal ash (WOAC) Conference. USA
30. Joseph, Davidovits. 1994. PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS: Alkaline Cements and Concretes. Kiev: Properties of Geopolymer Cements Joseph Davidovits-Geopolymer Institute
31. Talling B. and Lukey G.C. 2002. Geopolymers give fire safety to cruise ships. Turn Potential info Profit. Melbourne Australia
32. Richard E. Lyon, P. N. Balaguru, Andrew Foden, Usman Sorathia, Joseph Davidovits and Michel Davidovics. 1997. Fire-resistant Aluminosilicate Composites. FIRE AND MATERIALS, VOL. 21, 67—73
33. Chenhui Jiang, Aiyang Wang, Xufan Bao, Zefeng Chen, Tongyuan Ni and Zhangfu Wang. 2020. Protective Geopolymer Coatings Containing Multi-Componential Precursors: Preparation and Basic Properties Characterization. Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China
34. Dali Bondar, Neil B. Milestone and C.J. Lynsdale. 2016. Alkali activated natural pozzolan concrete as a new construction material. ACI Journal Manuscript Submission
35. Kostas Komnitsas and Dimitra Zaharaki. 2007. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. Greece: Elsevier: Minerals Engineering 20, 1261–1277
36. Rangan, D. Hardjito and B. V. Perth. 2005. Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Australia: Curtin- University of Technology
37. Davidovits, Joseph. 1981. The Need to Create a New Technical Language For the Transfer of Basic Scientific Information. Luxemburg: Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information, Proceedings of the symposium
38. V.D. Glukhovsky. 1957. Soil silicates, their properties, technology and manufacturing and fields of application Kiev: Gosstroyizdat
39. Kumar Sanjay and Kumar Rakesh. 2014. Geopolymer : Cement for low carbon economy. Indian Concrete Journal,
40. P.M, T.Ch.Madhavi and Rameshwaran. Geopolymer Concrete- The Eco Friendly Alternate to Concrete. Department of Civil Engineering, SRM Institute of Science and Technology, Ramapuram
41. Joseph, Davidovits. 2001. Geopolymer chemistry and applications 4th edition. San Quentin: Institut Geopolymere

42. Geopolymer Concrete. The Concrete Pavement Technology Program (CPTP)- U.S. Department of Transportation- Federal Highway Administration  
<http://www.fhwa.dot.gov/pavement/concrete>
43. Viviana Conte, Eduardo Sitta Bissari and Adriano Michael Bernardin. GEOPOLYMER OBTAINED FROM COAL ASH. Brazil: Qualicer12- Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University
44. Jelena, Mandić. 2009. Primjea letećeg pepela u prrpravi geopolimera. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet
45. P.De Silva and K. Sagoe. 2007. Kintics of geopolymerisation: Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. s.l. : Cement and Concrete Research, 37, 512-518
46. M. Lahoti, K.H. Tan and E.H. Yang. 2019. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. Constr. Build. Mater, 221, 514–526
47. Rachit Ghosh, Anil Kumar and Sanjay Kumar. 2013. Flyash Geopolymer Concrete as Future Concrete. Jamshedpur : CSIR-National Metallurgical Laboratory
48. Rangan, B.V. Fly ash-based geopolymer concrete. Perth, Australia: Research report GC4, Engineering Faculty, Curtin University of Technology
49. Soyer-Uzun, Kardelen Kaya and Sezen. 2015. Evolution of Structural Characteristics and Compressive Strength in Red Mud-Metakaolin Based Geopolymer Systems. Istanbul, Turkey: Department of Chemical Engineering, Bogazici University, Bebek 34342
50. F.Pacheco-Torgal, J.Castro-Gomes and S. Jalali. 2008. Alkali activated binders, A review. Part 2. About materials and binders manufacture. Constructions and Building Materials, 22, 1315-1322
51. A. Palomo, M.W. Grutzeck and M.T. Blanco. 1999. Alkali-activated fly ashes, a cement for the future. Cement and Concrete Research 29 1233-1329
52. Karanac, Milica. 2018. Primjena elektrofilterkog pepela modifikovanog kalcijum-hidroksidom i oksidima željeza za uklanjanje jona teških metala iz vode. Beograd
53. Aakash Dwivedi. 2014. Fly ash – waste management and overview: A Reviews. Recent Research in Science and Technology 6, 30-35
54. M. Komljenović, Z. Bašćarević i V. Bradić. 2010. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. Belgrade, Serbia: Institute for Multidisciplinary Research, Material Science
55. I, Despotović. 2014. Uticaj različitih mineralnih dodataka na osobine samougrađujućih betona, doktorska diertacija. Niš: Građevinsko-arhitektonski fakultet
56. Uputstvo za korisnike nusproizvoda i upotrebu sekundarnih sirovina u izgradnji puteva. 2010. Projekat za Republiku Srbiju G2G09/SB/5/4 u okviru kratkog G2G programa

57. Anuj Kumar and Sanjay Kumar. 2013. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash. *s.l. : Construction and Building Materials* 38 865-871
58. C., Belviso. 2018. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science* 65
59. Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q. 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Sci. Rev.* 141, 105-121
60. Al-Abed S.R. and Pinto P.G. 2008. Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Jegadeesan. Fuel* 87, 1887-1893
61. Mirković, Katarina. 2019. Primjena elektrofilterskog pepela u asfaltnim mješavinama. Podgorica: Univerzitet Crne Gore Građevinski fakultet
62. A. Palomo and A. Fernandez-Jimenez. 2005. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. Madrid: Elsevier: *Cement and Concrete Research* 35, 1984 – 1992
63. F. Škvara, J. Doležal, P. Svoboda, L. Kopecky, S. Pawlasova, M. Lucuk, K. Dvoraček, M. Beksa, L. Myšková and R. Šulc. Concrete based on fly ash geopolymers: part of the research project (Preparation and research of functional materials and material technological materials and material technologies using micro- and nanoscopic methods. CEZ:MSM 6046137302 and Czech Science
64. Supphatuch Ukritnukun, Pramod Koshy, Aditya Rawal, Arnaud Castel and Charles Christopher Sorrell. 2020. Predictive Model of Setting Times and Compressive, Strengths for Low-Alkali, Ambient-Cured, Fly Ash/Slag-Based Geopolymers. Sydney: MDPI: *Minerals*
65. Tran Huyen Vu and Nadarajah Gowripalan. 2018. Mechanism of heavy metal immobilisation using geopolymerization techniques- A review. Sydney: *Journal of Advanced Concrete Tehnology- Materials, structures and environment*, 124-135
66. W. Hajjaji, S. Andrejkovicova, C. Zanelli, M. Alshaaer, M. Dondi, J.A. Labricha and F. Rocha. 2013. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. *Mater. Des.* 52, 648–654
67. J. He, Y. Jie, J. Zhang, Y. Yu and G. Zhang. 2013. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Cem. Concr. Compos.* 37, 108–118
68. Uticaj hemijskog i mineraloškog sastava crvenog mulja na parametre alkaliteta. Slavko Smiljanić, Gordana Ostojić i Ljubica Vasiljević. Zbornik: ZASTITA MATERIJALA 58, broj 4, 515-528, 2017.
69. Glukhovskiy, V.D., Rostovskaja G.S. and Rumyna G.V. 1980. High strength slag alkaline.
70. Singh N and Middendorf B. 2020. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Constr. Build. Mater.* 237



71. A, Pinto. 2004. Alkali Activated Metakaolin Based Binders. PhD Thesis. University of Minho
72. J.S. J Deventer and J.G.S. Van Jaarsveld. 1999. Effect of the alkali Metal Activator on the properties of Fly Ash-Based Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res*
73. Deventer JSJ and Xu H. 2003. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Mineral Engineering*, Vol. 82
74. Vučenović, Petra. 2016. Ravnoteža sorpcije bakrovih jona na modificiranom geopolimeru. Split
75. Polomo A. and S. Alonso. 2001. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*
76. Khale Diuya and Chaudhary Rubina. Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing Its Development
77. Javier, Lopez Guzman Francisco. 2014. Study of Geopolymer Adsorbents Prepared from Metakaolin and Rice Husk Silica for Targeting to Heavy Metal Capture. Nagaoka, Japan: Energy and Environment Science, Nagaoka University of Technology
78. F. M. Maingia, M. M. Ng'ang'a, H. Mwangi, H. M. Mbuvi and A. Abdulhameed. 2018. Thermodynamic, Kinetic and Equilibrium Studies of Pb (II) Ions Adsorption Using Ordinary Clay/Rice Husk Ash Based Geopolymers. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)* PP 46-54, Kenya, Vol. 11.
79. López, F.J., Sugita, S., Tagaya, M. and Kobayashi, T. 2014. Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2, 16-27
80. B. Langlais, D.A. Reckhow and D.R. Brank. 1991. *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering* s.l.: Lewis publishers, CRC press
81. B.K. Perekh and J.D. Miller. 1999. *Advances in flotation technology*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploring, Littleton
82. C.P.L. Grady, G.T. Daigger, N.G Love and C.D.M. Filipe. 2011. *Biological Wastewater Treatment III* izdanje. The International Water Association
83. Russell, D.L. 2006. *Practical wastewater treatment*. New Jersey: Willey Interscience, 251
84. K. Rajeshwar and J.G. Ibanez. 1997. *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution*. Academic Press str. 410.
85. B. Jefferson and S. Parson. 2006. *Introduction to potable water treatment processes*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford

86. P. Hlavinek, I. Winkler, J. Marsalek and I. Mahrikova. 2010. Advanced water supply and wastewater treatment: A road to safer society and environment. Springer Science, Dordrecht
87. Manual of water supply practices, Reverse osmosis and nanofiltration II. 2007. American Water Works Association
88. Volesky, B. 1990. Biosorption of heavy metals. CRC Press
89. Toth, J. 2001. Adsorption – Theory, modeling and Analysis. New York: Marcel Dekker Inc
90. Harland, C.E. 1994. Ion exchange: Theory and practice II. The Royal Society of Chemistry, UK
91. Hillis, P. 2000. Membrane technology in water and wastewater treatment. Royal Society of Chemistry, UK
92. L. Li, S. Wang and Z. Zhu. 2006. Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 52-59
93. Bassam El-Eswed, Mazen Alshaaer, Rushdi Ibrahim Yousef, Imad Hamadneh and Fawwaz Khalili. 2012. Adsorption of Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II) onto Kaolin/Zeolite Based- Geopolymers. *Jordan: Scientific Research- Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2, 119-125
94. Sekulić, Maja Turk. Dekontaminacija i remedijacija otpadnih voda low-cost and eco-friendly adsorbentima. Erasmus
95. Momčilović, Milan Z. 2012. Kinetički i ravnotežni adsorpcioni procesi pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora. Niš: Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet- Departman za hemiju
96. Bandosz, T.J. 2006. Activated carbon surfaces in environmental remediation. Elsevier
97. Mladenović Nataša, Ivanović Marija, Kljajević Ljiljana, Nenadić Snežana, Gulicovski Jelena, Pavlović Vera i Trivuna Katarina. 2018. Primjena alumosilikatnih polimera na bazi metakaolina u adsorpciji jona kadmijuma iz otpadnih voda. Beograd: Tehnika- Novi materijali 7
98. Pap, Sabolč. 2017. Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase. Novi Sad
99. Buntić, Aneta V. 2017. Primjena agroindustrijskog otpada za izdvajanje katjonkih boja i bioloških molekula uz vodenog rastvora procesom biosorpcije. Beograd
100. Kukić, Dragana. 2016. Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe. Novi Sad

101. M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze and H.M. Ang. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*
102. Y. Bulut and H.A Aydin. 2006. Kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on . *Desalination* 194, 259-267
103. A.E. Ofomaja and Y. Hoa. 2006. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials B129*, 137-142
104. F. Wu, R. Tseng and R. Juang. 2009. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems. *Chemical Engineering Journal* 150, 366-373
105. J.S.J. van Deventer and J.G.S. van Jaarsveld. 1996. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. theory and applications. Melbourne: *Minerals Engineering*, vol 10, no. 7 pp 659-669
106. Al-Harashsheh MS, Zboon KA, Leema Al-Makhadmeh L, Hararah M and Mahasneh M. Fly Ash-based Geopolymer for Heavy Metal Removal: A Case Study on Copper Removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, Vol. 3
107. Mužek MN, Svilović S and Zelić J. 2014. Fly Ash-based Geopolymeric Adsorbent for Copper Ion Removal from Wastewater. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 52
108. Francisco J. López, Satoshi Sugita and Takaomi Kobayashi. 2014. Cesium-adsorbent Geopolymer Foams Based on Silica from Rice Husk and Metakaolin. *The Chemical Society of Japan: Chem. Lett.* 43, 128–130
109. T.W. Cheng, M.L. Lee, M.S.Ko, T.H. Ueng and S.F. Yang. Taiwan. 2012. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. Elsevier: *Applied Clay Science* 56, 90-96
110. Nataša Mladenović, Ljiljana Kljajević, Snežana Nenadović, Marija Ivanović, Bojan Čalija, Jelena Gulicovski i Katarina Trivunac. 2019. The Applications of New Inorganic Polymer for Adsorption Cadmium from Waste Water. Belgrade: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*
111. S. Wang, L. Li and Z.H Zhu. 2007. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. *J. Hazard. Mater. B* 139, 254-259
112. Yi-Lan Chen, Yue-Yu Tong, Rong-Wei Pan and Jie Tang. Nanning 2013. The Research on Adsorption Behaviors and Mechanisms of Geopolymers on  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cs}^{+1,2}$ . China: The College of Material Science and Engineering of Guangxi University
113. Ge Yuanyuan, Cui Xuemin, Kong Yan, Li Zhili, He Yan and Zhou Qianqian. 2014. Porous Geopolymeric Spheres for Removal of Cu (II) from Aqueous Solution: Synthesis and Evaluation China: *Journal of Hazardous Materials*

114. Katarina Trivunac, Ljiljana M. Kljajević, Snežana Nenadović, Jelena Gulicovski, Miljana Mirković, Biljana Babić i Slavica Stevanović. 2016. Microstructural Characterization and Adsorption Properties of Alkali-Activated Materials Based on Metakaolin. *Science of Sintering*, 48, 209-220
115. Lita Darmayanti, Suprihanto Notodarmodjo, Enri Damanhuri, and Rino R Mukti. 2018. Removal of Copper (II) Ions in Aqueous Solutions by Sorption onto Alkali Activated Fly Ash. *MATEC Web of Conferences*, 147, 04007
116. Hamedreza Javadian, Forough Ghorbani, Habib-allah Tayebi and SeyedMostafa Hosseini Asl. 2015. Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 837–849
117. Kamel Al-Zboon, Bashar Al-Smadi, Mohammad Al-Harabsheh and Sajedh Al-Khawaldh. 2019. Adsorption Modeling of Cr<sup>+3</sup> on Volcanic Tuff-Based Geopolymer. *Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences JJEES*, 10(1), 35-45
118. K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki. 1998. *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, 76-77, 320
119. K.S.W. Sing. 1982. *Pure Appl. Chem.*, 54 (2218).
120. Dang V.B.H., doan H.D., Dang-Vu T., Lohi A. 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw, *Bioresource Technology*, 100 (1), 211-219.