



UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO- TEHNOLOŠKI FAKULTET

*Ispitivanje sorpcije jona teških metala na
geopolimernim materijalima*

Master rad

Sanja Bešović

Podgorica, 2023. Godine

PODACI I INFORMACIJE O STUDENTU

Ime i prezime: Sanja Bešović

Datum i mjesto rođenja: 29. 11. 1994. godine u Podgorici

Naziv završenog osnovnog studijskog programa: Specijalista zaštite životne sredine
(Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica)

Godina završetka osnovnih studija: 2018. godine

INFORMACIJE O MASTER RADU

Naziv master studija: Studijski program Zaštita životne sredine

Naziv rada: „Ispitivanje sorpcije jona teških metala na geopolimernim materijalima“

Fakultet: Metalurško- tehnološki fakultet,

Datum prijave master rada: 23. 2. 2022.

Datum sjednice Vijeća na kojoj je prihvaćena tema: 15. 4. 2022. godine

Mentor: prof. dr Ivana Bošković

KOMISIJA ZA OCJENU/ODBRANU RADA

Prof. dr Ivana Bošković, redovni 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:

Datum promocije

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: Sanja Bešović

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 sorpcije jona teških metala na geopolimernim materijalima“ rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2023. godine

Potpis studenta

ZAHVALNICA

Želim da izrazim svoju duboku zahvalnost svima koji su mi pomogli tokom izrade ovog naučno-istraživačkog rada.

Prije svega, želim da se zahvalim mojoj mentorki, prof. dr Ivani Bošković, na neumornom vođenju, podršci i vrijednim savjetima tokom cijelog istraživanja, bez koje realizacija ovog rada ne bi bila moguća.

Zahvaljujem se članovima komisije, mojim dugogodišnjim profesorima dr Veselinki Grudić i dr Miri Vukčević, koje su mi pružile korisne sugestije i podršku tokom ovog istraživanja.

Takođe, želim da se zahvalim mom suprugu, porodici i prijateljima na bezrezervnoj podršci, ljubavi i razumijevanju tokom svih ovih godina.

Ovo zajedničko djelovanje trajno je uticalo na moj obrazovni i profesionalni razvoj.

Vaši kolektivni doprinosi bili su ključni u oblikovanju mog akademskog puta i zaista sam zahvalna na tome.

IZVOD

Materijali nazvani geopolimerima, koji nastaju alkalnom aktivacijom alumosilikatnih sirovina, a po strukturi su slični zeolitima, su se pokazali kao potencijalno dobri sorbenti teških metala iz otpadnih voda. Preliminarna istraživanja na tu temu pokazuju osnovanost njihovog sorpcionog potencijala. Glavne prednosti geopolimera u poredjenju sa sintetskim zeolitima su lakši uslovi sinteze i jednostavnija priprema, niska cijena, fleksibilnost i dugotrajnost.

Svrha ovog istraživanja je dobijanje pogodnog sorbenta jona teških metala iz vodenih rastvora tj. geopolimera sintetisanog korišćenjem prekursora na bazi industrijskog otpada: crvenog mulja i metakaolina, dobijenog iz prirodne sirovine-kaolina žarenjem na 750°C, postupkom alkalne aktivacije. Karakterizacija prekursora, kao i dobijenog geopolimernog sorbenta najveće čvrstoće na pritisak izvršena je primjenom metode rendgenske difrakcije (XRD analiza) i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR).

Definisanje optimalnih uslova sorpcije (pH vrijednost, kontaktno vrijeme, i početna koncentracija jona teških metala) omogućila je izračunavanje efikasnosti uklanjanja i ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta Pb(II) i Zn(II) jona i vremena za postizanje ravnoteže sorpcije za svaki ispitivani jon metala.

Ključne riječi: geopolimeri, sorpcija, XRD, FTIR, čvrstoća na pritisak

ABSTRACT

Materials called geopolymers, synthesized by alkaline activation of aluminosilicate raw materials, and structurally similar to zeolites, have proven to be potentially good sorbents of heavy metals from wastewater. Preliminary researches on that topic show the validity of their sorption potential. The main advantages of geopolymers compared to synthetic zeolites are easier synthesis conditions and simpler preparation, low price, flexibility and durability.

The purpose of this research is to obtain a suitable sorbent of heavy metal ions from aqueous solutions, i.e. geopolymer synthesized using precursors based on industrial waste: red mud and metakaolin, obtained from natural raw material-kaolin by annealing at 750°C, by the alkaline activation process. The characterization of the precursor as well as the obtained geopolymeric sorbent with the highest compressive strength, was performed using the X-ray diffraction method (XRD analysis) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

Defining the optimal sorption conditions (pH value, contact time, amount of sorbent and initial concentration of heavy metal ions) made it possible to calculate the removal efficiency and the equilibrium adsorption capacity of Pb (II) and Zn (II) ions and the time to reach sorption equilibrium for each the investigated metal ion.

Keywords: geopolymers, sorption, XRD, FTIR, compressive strength

SADRŽAJ

UVOD.....	9
1. GEOPOLIMERNI MATERIJALI.....	10
<i>1.1. Opšte karakteristike i klasifikacija geopolimera.....</i>	<i>11</i>
<i>1.2. Struktura geopolimernih materijala.....</i>	<i>14</i>
<i>1.3. Primjena geopolimernih materijala.....</i>	<i>16</i>
<i>1.4. Mehanizam geopolimerizacije.....</i>	<i>18</i>
<i>1.5 Sinteza geopolimernih materijala.....</i>	<i>24</i>
<i>1.5.1. Crveni mulj kao prekursor za sintezu geopolimernog materijala.....</i>	<i>26</i>
<i>1.5.2. Metakaolin kao prekursor za sintezu geopolimernog materijala.....</i>	<i>27</i>
<i>1.5.3. Aktivatori u procesu geopolimerizacije.....</i>	<i>28</i>
2. UTICAJ JONA TEŠKIH METALA NA ŽIVOTNU SREDINU.....	30
<i>2.1. Uticaj jona olova na životnu sredinu.....</i>	<i>31</i>
<i>2.2. Uticaj jona cinka na životnu sredinu.....</i>	<i>32</i>
3. UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA PROCESOM SORPCIJE..	33
<i>3.1. Vrste sorpcionih procesa.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2 Parametri koji utiču na proces sorpcije.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2.1. Uticaj pH vrijednosti rastvora.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2.2. Uticaj kontaktnog vremena.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2.3. Uticaj doze sorbenta.....</i>	<i>37</i>
<i>3.2.4. Uticaj inicijalne koncentracije jona sorbata.....</i>	<i>37</i>
4. GEOPOLIMERNI MATERIJALI KAO SORBENTI RAZLIČITIH POLUTANATA IZ OTPADNIH VODA.....	38
<i>4.1. Sorpcija boja na geopolimernim sorbentima.....</i>	<i>39</i>
<i>4.2. Sorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na geopolimernim sorbentima.....</i>	<i>40</i>
5. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	43

6. EKSPERIMENTALNI DIO	44
6.1. Karakterizacija prekursora za sintezu geopolimernog materijala	45
6.1.1. Karakterizacija crvenog mulja	45
6.1.1.1. Hemijska analiza crvenog mulja	45
6.1.1.2. Rendgenska difrakcija crvenog mulja (XRD analiza).....	46
6.1.2. Karakterizacija metakaolina	47
6.1.2.1. Hemijska analiza metakaolina.....	48
6.1.2.2. Rendgenska difrakcija crvenog mulja (XRD analiza).....	48
6.2. Sinteza geopolimernog materijala	49
6.3. Određivanje čvrstoće na pritisak geopolimernog materijala	50
6.4. Ispitivanje procesa sorpcije jona teških metala na geopolimernom sorbentu	51
6.4.1. Ispitivanje uticaja pH vrijednosti rastvora	52
6.4.2. Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena	52
6.4.3. Ispitivanje uticaja doze sorbenta	52
6.4.4. Ispitivanje uticaja početne koncentracije jona teškog metala	52
7. REZULTATI I DISKUSIJA	53
7.1. Rendgenska difrakcija geopolimernog materijala (XRD)	54
7.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) geopolimernog sorbenta ..	55
7.3. Sorpcija jona olova na geopolimernom sorbentu	57
7.3.1. Uticaj pH vrijednosti rastvora i kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije jona olova	57
7.3.2. Uticaj doze sorbenta i početne koncentracije jona olova na efikasnost sorpcije	59
7.4. Sorpcija jona cinka na geopolimernom sorbentu	62
7.4.1. Uticaj pH vrijednosti rastvora i kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije jona cinka	62
7.4.2. Uticaj doze sorbenta i početne koncentracije jona cinka na efikasnost sorpcije.....	64
8. ZAKLJUČAK	67
9. LITERATURA	69

UVOD

Otpadne vode iz različitih industrija sadrže teške metale i organske zagadivače. Teški metali mogu se ukloniti iz otpadnih voda primjenom velikog broja tehnika, uključujući hemijsku koagulaciju, jonsku izmjenu, ekstrakciju hemijskim rastvaračima, reverznu osmozu i ultrafiltraciju.

Medjutim, ove metode su izuzetno skupe i nedovoljno efikasne kada su teški metali prisutni u malim koncentracijama. Adsorpcija se, usljed jednostavne tehnologije i potrebne opreme, kao i visoke selektivnosti potencijalnih sorbenata, pokazala kao pogodna metoda za uklanjanje i, jako, malih koncentracija teških metala iz kontaminiranih voda.

Materijali nazvani geopolimerima, koji nastaju alkalnom aktivacijom alumosilikatnih sirovina, a po strukturi su slični zeolitima, su se pokazali kao potencijalno dobri sorbenti teških metala iz otpadnih voda. Glavne prednosti geopolimera, u poredjenju sa sintetskim zeolitima, su manje zahtjevni uslovi sinteze i jednostavnija priprema, niska cijena, fleksibilnost i dugotrajnost.

1. GEOPOLIMERNI MATERIJALI

Geopolimer je neorganski polimerni materijal koji se sastoji od alumosilikatne mrežne strukture. Posljednjih godina geopolimeri se nazivaju i alkalno aktivirani cementi, mineralni polimeri, neorganska polimerna stakla, keramika vezana alkalijama, zemljani cementi kao i hidrokemika. Ipak, najčešći termini u literaturi su geopolimeri ili neorganski polimeri [1].

Geopolimeri se mogu dobiti alkalnom aktivacijom različitih prekursora poput gline, letećeg pepela, šljake, sirovog kaolina i metakaolina na temperaturi do 100°C, pri čemu nastaje amorfni polimer koji je hemijski i strukturno sličan prirodnom kamenu. Konačni proizvod smatra se amorfni ekvivalentom feldspata (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), ali sinteza je slična reakciji polimerizacije i organske kondenzacije. Stoga su ovi materijali nazvani geopolimerima [2].

Geopolimeri su privukli pažnju prvenstveno zbog jednostavnog procesa sinteze uz malu ili nultu emisiju gasova sa efektom staklene bašte (CO_2 , SO_2 , NO_x itd.). Činjenica da se mogu sintetisati na ekološki održiv način uz nizak utrošak energije, kao i svojstva poput otpornosti na toplotu, otpornosti na mraz i čvrstoća, čini geopolimere multifunkcionalnim materijalima [3].

Geopolimeri se mogu koristiti kao građevinski materijali, za koje se smatra da će biti ekološki prihvatljiva zamjena u odnosu na konvencionalne materijale, kako zbog njihove trajnosti, tako i mehaničke čvrstoće [4]. Osim toga, s obzirom na činjenicu da koristi minerale geološkog porijekla, kao i otpad koji je nastao kao nusproizvod u različitim tehnološkim postupcima, proces se smatra “zelenim” i ekološki prihvatljivim. Takođe, proizvodnja geopolimera omogućava korišćenje i poljoprivrednog otpada (npr. pirinčane ljuske) [5].

Geopolimeri postaju sve više interesantniji i kao sorbenti, u procesu prečišćavanja otpadnih voda. Utvrđeno je da geopolimer može ukloniti zagađivače iz otpadnih voda procesom sorpcije [1]. Zahvaljujući njihovoj trodimenzionalnoj polimernoj strukturi, ovi materijali su pogodni za uklanjanje štetnih materija iz voda, jer prilikom sorpcije funkcionišu slično zeolitima smještajući jone teških metala u trodimenzionalnu strukturu i pore nastale kondenzacijom alumosilikatnog praha.

Sa stanovišta njihove strukture, poznato je da geopolimeri sadrže polimerne lance i pore koje omogućavaju sorpciju radioaktivnih i teških metala zahvaljujući svojim ukrštenim vezama unutar veoma porozne jedinice -Al-O-Si- koja se ponavlja; pri čemu će ove pore (u nanometrijskoj skali 5-10 nm), dati prostor za ugradnju jona, supstituciju i balansiranje naelektrisanja [6].

Dokazano je da geopolimeri pokazuju sposobnost adsorpcije jona teških metala kao što su Cd (II), Ni (II), Pb (II) i Cu (II), anjona kao što su fosfat, fluorid, i radionuklida Cs ¹³⁷ i Sr ⁹⁰, kao i adsorpciju boja [6].

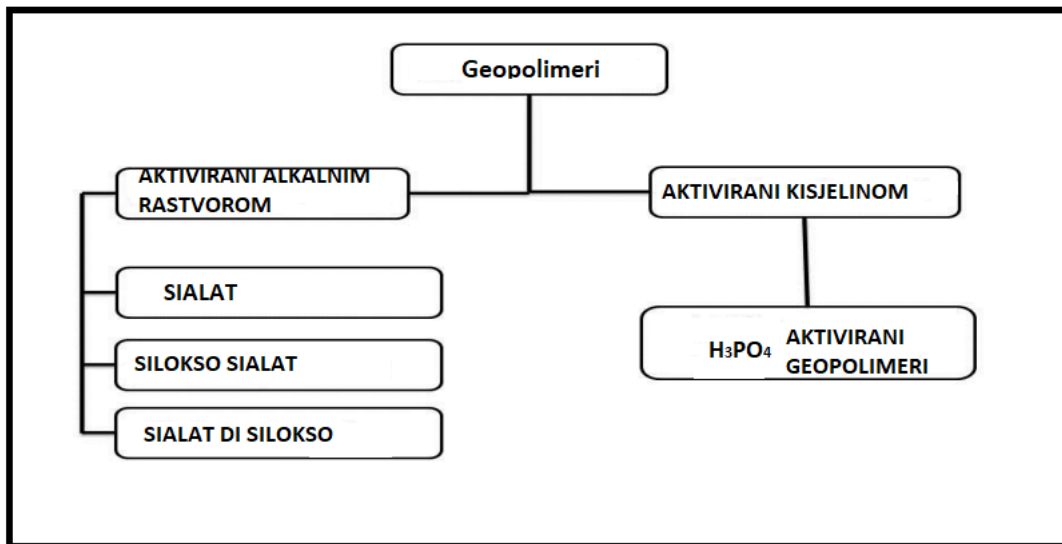
Geopolimeri se već uveliko koriste u različitim komercijalnim aplikacijama, dok njihova fundamentalna površinska hemija i elektronska struktura i dalje pružaju mogućnosti za dalja istraživanja [6].

1.1. Opšte karakteristike i klasifikacija geopolimera

Geopolimeri se klasifikuju kao geopolimeri aktivirani alkalnim rastvorom i geopolimeri aktivirani kiselinom kao što je prikazano na slici 1. [7].

Metakaolin aktiviran fosfornom kiselinom proizvodi 30% veću čvrstoću od alkalno aktiviranog metakaolina. Veća poroznost ove grupe polimera ukazuje na njihovu moguću primjenu u tretmanu otpadnih voda i kao sorbenta. Fosforna kiselina i alumosilikati stvaraju fosfo-silokso i poli (alumo-fosfo) tipove geopolimera [8].

Alkalno aktivirani geopolimerni materijali su od posebnog interesa u protekle četiri decenije zbog svojih svojstava. Na osnovu alumoslikatne matrice klasifikuju se kao sialati, silokso- sialati i sialati di silokso [7,8].



Slika 1. Klasifikacija geopolimera na osnovu načina aktivacije [7].

Formiranje geopolimera kontrolisano je odnosom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i čvrsto/tečno, a njihove karakteristike zavise od polaznih prekursora i njihovog tretmana. Konkretno, geopolimer se može proizvesti od osnovnih sirovina alumosilikata, kao što su: leteći pepeo, metakaolin, šljaka, pepeo od pirinčane ljuske i drveni pepeo sa visokim sadržajem kalcijuma, aktivacijom sa alkalnim rastvorom [7].

Različiti izvori aluminijum silikata korišćeni su za proizvodnju geopolimera, ali prema brojnim istraživanjima, leteći pepeo je najčešće korišćen prekursor. Geopolimer na bazi letećeg pepela pokazuje visoku reaktivnost i veću izdržljivost od geopolimera na bazi metakaolina. Smatra se da geopolimeri na bazi šljake imaju veću čvrstoću i veću otpornost na kiseline od geopolimera na bazi metakaolina i letećeg pepela. Pored početnih prekursora, u sintezi geopolimera se koriste i takozvane dodatne komponente kao što su voda, plastifikatori i vlakna [9].

Geopolimeri imaju nisku prividnu gustinu zbog svoje mikroporozne strukture. Prividna gustina raste sa odnosom silicijuma i aluminijuma Si/Al (tj. sa zgušnjavanjem geopolimerne strukture). Vrijednost prividne gustine geopolimernog cementa je veoma važan faktor u tehnološkoj primjeni ovih materijala. Prije topljenja, geopolimeri prolaze kroz nekoliko faza dehidroksilacije i

kristalizacije. Na određenoj temperaturi jedna faza omekšava i indukuje rekristalizaciju (keramizaciju) matrice. Ova temperatura je poznata kao temperatura omekšavanja i važna je za aplikacije koje zahtijevaju visoke radne temperature, a razlikuje se od prave tačke topljenja [10].

Zbog svoje neorganske matrice, geopolimeri pokazuju odličnu termičku stabilnost. Ove karakteristike dozvoljavaju da se geopolimeri mogu koristiti u aplikacijama na visokim temperaturama kao što su obloge peći, toplotna izolacija i zidni paneli [11].

Termičko širenje/skupljanje geopolimera je od interesa kada se procenjuje njihov potencijal za primjenu na visokim temperaturama. Skupljanje ili širenje tokom zagrijavanja izaziva unutrašnja i spoljašnja naprezanja koja potencijalno slabe ili oštećuju strukturu geopolimera. Toplotno širenje geopolimera je izotropno zbog njihove amorfne strukture, međutim može doći do neujednačenog širenja u djelovima uzorka zbog lokalnih varijacija u sastavu i temperaturi koje izazivaju nastanak toplotnih naprezanja što dovodi do pucanja, lomljenja itd. [11].

Jedna od značajnih karakteristika geopolimera jeste i činjenica da geopolimeri sadrže visok udio vode koja je adsorbovana u porama ili hemijski vezana u strukturi. Nakon zagrijavanja, voda isparava u različitim fazama, u zavisnosti od energije potrebne za oslobađanje vode. Dehidroksilacija geopolimera se dešava između 25°C i 400°C i povezana je sa malim gubitkom mase [12].

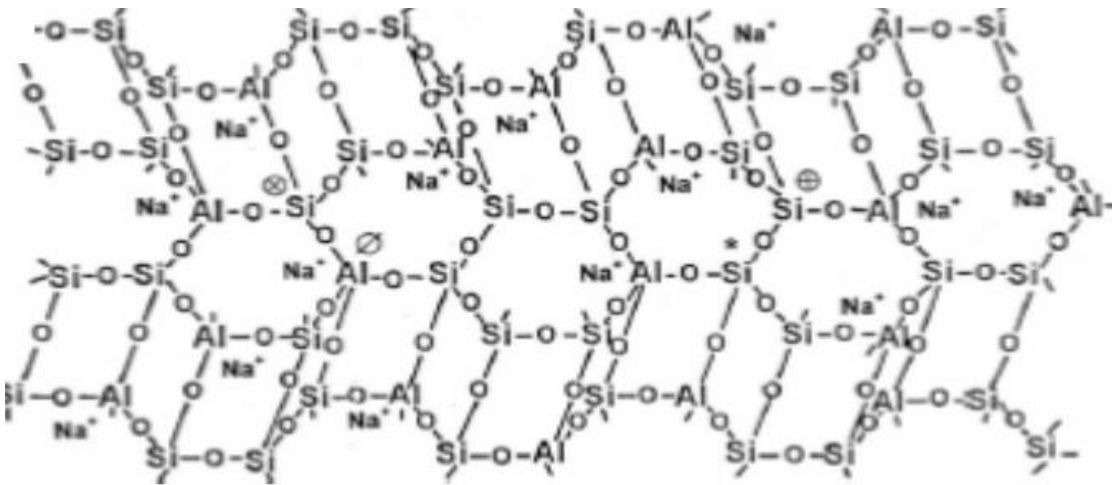
Geopolimerni materijali pokazuju visoku otpornost na agresivne sredine. Mnoge studije su pokazale da geopolimerni materijali na bazi pepela pokazuju bolju otpornost na agresivno okruženje od konvencionalnog cementa. Stepem kristalnosti polimerne matrice geopolimera određuje stepen njegove stabilnosti. Geopolimerni materijal pripremljen sa natrijum hidroksidom i kristalnom strukturom, stabilniji je u agresivnom okruženju rastvora sulfatne i acetatne kiseline nego amorfni geopolimeri pripremljeni sa aktivatorom natrijum silikata [13].

1.2. Struktura geopolimernih materijala

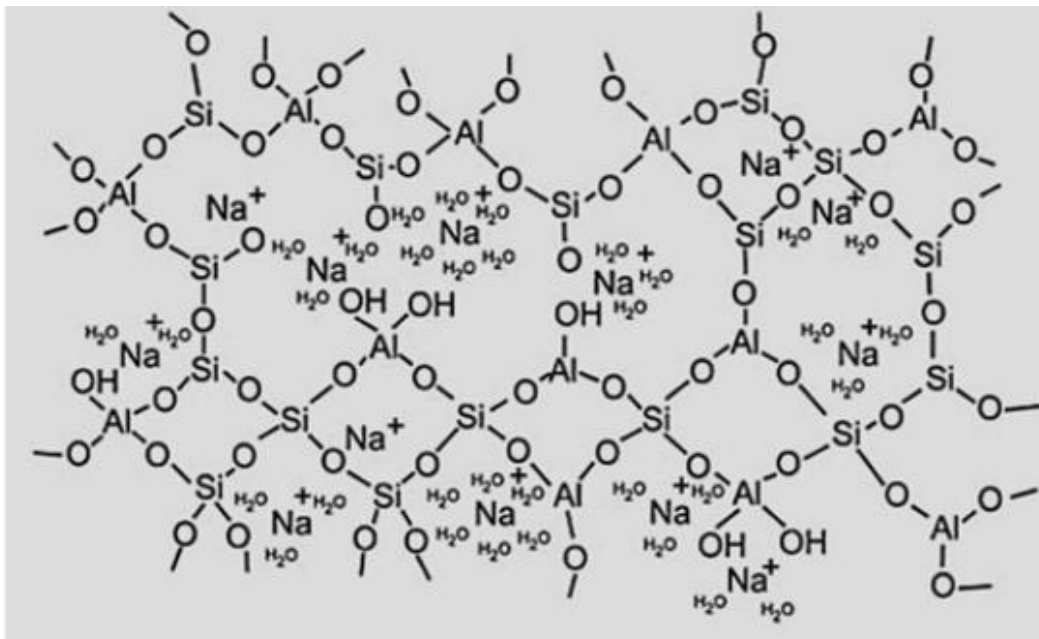
Geopolimer je čvrst materijal koji je Davidovits otkrio 1970. godine [1]. Prvi dio naziva „geo“ se odnosi na geološke izvore alumosilikata koji reaguju sa jakim alkalnim rastvorom i formiraju amorfni gel. Alumosilikatni amorfni gel se sastoji od kovalentno vezanih tetraedarskih 3D jedinica alumnata i silikata koje su međusobno povezane preko atoma kiseonika [8, 14]. Drugi dio naziva „polimer“, odnosi se na sličnost ovih materijala sa neorganskim polimerima i njihovom polimerizacijom [15].

Geopolimeri se uglavnom sastoje od tri faze. Glavnom fazom se smatra alumosilikatna gel faza, dok preostale dvije faze podrazumijevaju fazu neizreagovanih i nepotpuno izreagovanih čestica, kao i fazu šupljina s vodom. [14].

Prvi model strukture geopolimera dao je Jozef Davidson. On je razradio model, koji bi mogao biti projektovan za poli-sialat-silokso tip geopolimera [16] prikazan na slici 2. Budući napredak u istraživanjima do kojih je došao Barbosa donosi modifikovani model, koji odgovara amorfnoj strukturi (slika 3.) [17].

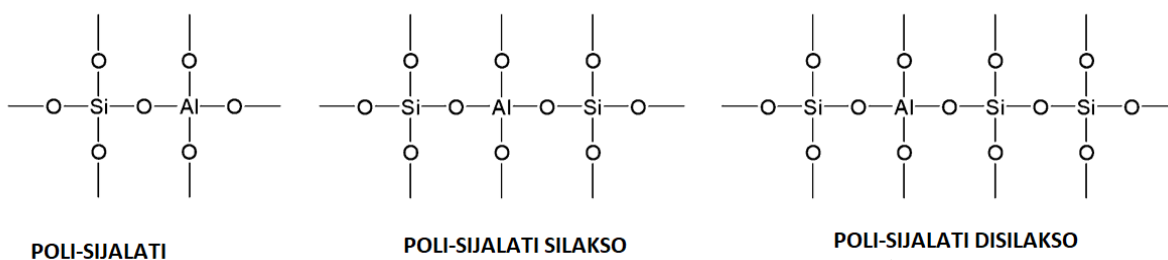


Slika 2. Šematski prikaz strukture geopolimera – Davidson [16]



Slika 3. Šematski model geopolimerske strukture zasnovan na tvrdnjama Barbosa et al. i Rowels sa saradnicima [17]

Hemijski naziv za glavne lance geopolimera jeste "sialati" (kratki naziv silicijum-okso-aluminat). Sialatna mreža formirana je od tetraedara SiO_4 i AlO_4 gdje je katjon Si^{4+} ili Al^{3+} u tetraedarskoj koordinaciji sa 4 kiseonika (I Paulingovo pravilo). Pozitivni joni (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^+ , Ba^+ , NH_4^+ , H_3O^+) nalaze se u šupljinama kako bi uravnotežili negativno naelektrisanje. Slika 4. prikazuje glavne polimerne lance, koji formiraju mrežne strukture [18].



Slika 4. Prikaz glavnih polimernih lanaca koji formiraju mrežne strukture [18]

1.3. Primjena geopolimernih materijala

U posljednje vrijeme geopolimeri su dobili značajnu pažnju u građevinskoj industriji zbog izvanrednih performansi u pogledu mehaničkih svojstava i termostabilnosti. Iz tih razloga geopolimerni materijali se koriste kao alternativa kompozitima na bazi portland cementa u različitim specijalizovanim primjenama kao što su premazi otporni na toplotu, kompoziti ojačani vlaknima i imobilizacija otpada [19].

Autori su zaključili je da upotreba geopolimer betona kao alternative konvencionalnom portland cementnom betonu, dovodi do smanjenja emisija ugljenika do 80% u zavisnosti od korišćenog prekursora i aktivatora [19]. Sveobuhvatna procjena životnog ciklusa geopolimera pokazala je da je geopolimerni beton bolji od Portland cementnog betona u pogledu uticaja globalnog zagrijavanja i potencijala eutrofikacije. Nekoliko drugih procjena životnog ciklusa geopolimera je pokazalo da su geopolimeri održive alternative i da se značajnije poboljšanje održivosti može postići upotrebom alternativnih aktivatora i lokalno dostupnih prekursora [19]. Zaključeno je da geopolimerni beton proizveden sa šljakom može imati bolju mehaničku čvrstoću ako očvrsne na temperaturi okoline. Geopolimerni beton se može koristiti kao materijal za popravku infrastrukture autoputeva, ali još uvijek u ograničenom obimu [19].

Zbog karakteristika geopolimera poput visoke otpornosti na koroziju, niskog stepena propustljivosti vode, visoke čvrstoće, mogućnost njegovog korišćenja kao pokrivnog materijala za zaštitu priobalnih betona postaje sve atraktivnija [20].

Almutairi i saradnici [19] su istraživali adheziju geopolimernog premaza na podlozi od cementnog maltera. Međutim, pošto su analize sprovedene u laboratorijskim uslovima (relativna vlažnost = $90 \pm 5\%$, 20 ± 2 °C), bilo je teško zaključiti da su ispitivani geopolimerni sistemi u stanju da obezbijede održivi antikorozivni premaz za betone izložene prirodnom morskom okruženju.

Apsorpcija vode je važna karakteristika geopolimera koja određuje dugotrajnost materijala i povezana je sa njegovom čvrstoćom na pritisak. Istraživački radovi su pokazali da geopolimerni malteri sa visokom apsorpcijom vode imaju nisku čvrstoću na pritisak [21].

S obzirom da se čvrsti otpad, kao što su pepeo i šljaka od uglja, mogu se koristiti kao sirovine za sintezu geopolimera, geopolimeri mogu koristiti za solidifikaciju ili stabilizaciju različitog čvrstog

i drugog opasnog otpada [22]. Geopolimer pokazuje jedinstvene prednosti za imobilizaciju opasnih zagađivača. Trenutno su geopolimeri široko proučavani za solidifikaciju i stabilizaciju opasnih zagađivača, koji su podijeljeni u teške metale (katjone i anjone) i organske zagađivače. Proces imobilizacije teških metala uglavnom zavisi od mehanizama fizičke inkapsulacije, sorpcije, precipitacije i vezivanja sa silikatnim strukturama [22].

Primjena geopolimera je direktno povezana sa tipom polimernog lanca: pojedinačni polisialatni lanci, koji se dobijaju pri molarnom odnosu $Si/Al = 1$, koriste se za izradu keramike i pregrada, dok se geopolimeri sa polisialat-silokso mrežnom strukturom (molarni odnos $Si/Al = 2$) koriste uglavnom za proizvodnju cementa i betona [18].

Geopolimerni materijali sa molskim odnosom $Si/Al = 3$ se upotrebljavaju za opremu i alate za metaloprerađivačku i avio industriju, kao i za kompozite otporne na temperature od 200° - $1000^{\circ}C$. Pri većim molskim odnosima $Si/Al=3-20$ u geopolimeru glavna primjena je za izolacione industrijske materijale pri temperaturama od 200° - $600^{\circ}C$, dok se geopolimeri sa $Si/Al=20-35$ koriste za dobijanje vatrostalnih kompozita [23].

1.4. Mehanizam geopolimerizacije

Geopolimerizacija je egzotermna reakcija koja se odigrava najčešće u visoko alkalnim rastvorima (NaOH ili KOH) na atmosferskom pritisku i sobnoj ili blago povišenoj temperaturi do 100°C. Postupak geopolimerizacije se može podijeliti u sledeće faze [11]:

(a) **Destrukcija-koagulacija.** Veze Si–O–Si, Al–O–Al i Al–O–Si se mogu raskinuti na početku. Prisustvo katjona alkalnih metala neutrališe anjone, stvarajući veze Si–O–Na⁺. Hidroksilne grupe imaju isti efekat na Al–O–Si veze; stoga, aluminati u alkalnom rastvoru formiraju komplekse kao što su Al(OH)⁴⁻ i Al(OH)₆³⁻ zavisno od pH rastvora.

(b) **Koagulacija-kondenzacija.** Nastali kompleksni joni se formiranim vezama drže na okupu olakšavajući kontakt između dezintegrisanih proizvoda i na taj način se stvara koagulisana struktura u kojoj se odvija polikondenzacija. Step en polikondenzacije je određen koncentracijom rastvorenih jona;

(c) **Kondenzacija-kristalizacija.** Prisustvo čestica u čvrstoj fazi i formiranje mikročestica pogoduju taloženju proizvoda. Mineraloški sastav početne faze, priroda alkalne komponente i uslovi očvršćavanja određuju sastav kristalizovanih proizvoda;

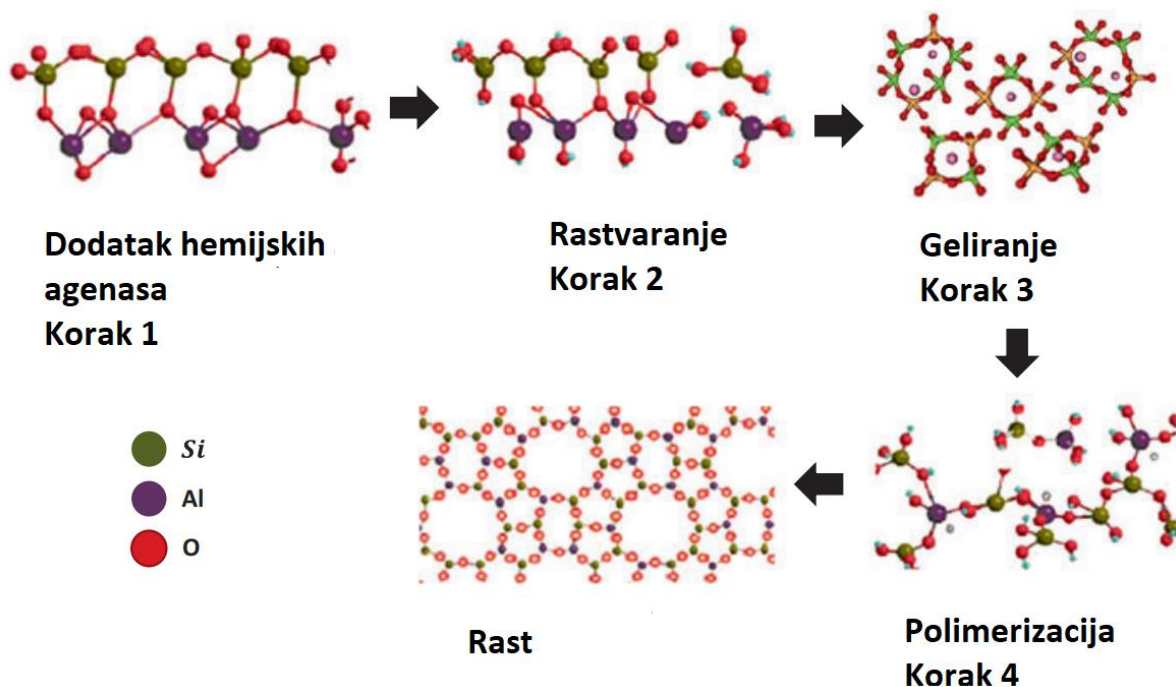
U cilju boljeg razumijevanja, istraživači su pojednostavili model procesa geopolimerizacije, koji se sastoji se iz sledećih koraka (slika 5.) [11]:

Korak 1. Amorfne komponente čvrstih čestica se rastvaraju u alkalnom rastvoru (pH > 10). Nakon toga, aluminati i silikati su slobodni kao monomeri, koji stupaju u reakciju sa drugim monomerima stvarajući dimere, trimere, tetramere itd.

Korak 2. U uslovima prezasićenja rastvora brzim rastvaranjem pri visokim pH vrijednostima nastaje gel usljed kondenzacije oligomera stvarajući oligomernu mrežu. U toku ovog procesa nastaje prvo gel bogat aluminijumom, a sa daljim tokom reakcije povećava se koncentracija Si u rastvoru. Voda ima ulogu reaktivnog medijuma i nalazi se u porama gela odnosno koristi se u procesu rastvaranja, a oslobađa se u procesu geliranja.

Korak 3. Al i Si tetraedri se povezuju tako da formiraju sekundarne prstenove, koji se naizmjenično mijenjaju. Nakon toga, katjoni neutrališu elektricitet, pri čemu se formiraju šupljine unutar structure.

Korak 4. Kako se hemijske reakcije razvijaju, Si–O grupe se rastvaraju i formira se gel sa visokim sadržajem Si ($Si/Al=2$), *omogućavajući polimerizaciju i stvaranje polimernih mreža sastavljenih od silikata i aluminata.*



Slika 5. Model za razumijevanje mikrostrukturne evolucije geopolimernih molekula i procesa geopolimerizacije [11]

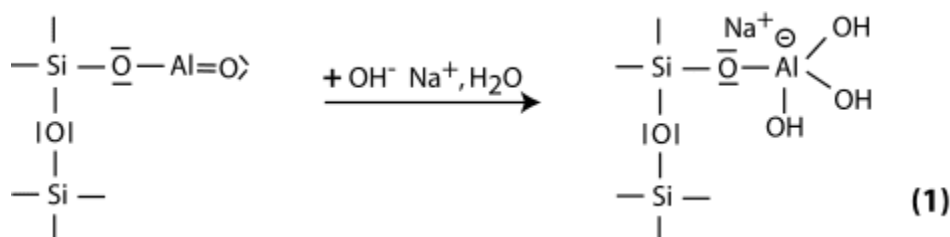
Geopolimerizacija je egzotermni proces koji uključuje stvaranje strukturnih jedinica (trodimenzionalne strukturne jedinice) koje u daljem procesu formiraju makromolekularne mikrostrukture, što zauzvrat određuje mehanička svojstva geopolimera [24].

Kada se govori o procesu geopolimerizacije, pri čemu se kao prekursor koristi metakaolin (konkretno metakaolin 750), Jozef Davidson formulisao je tri koraka [10]:

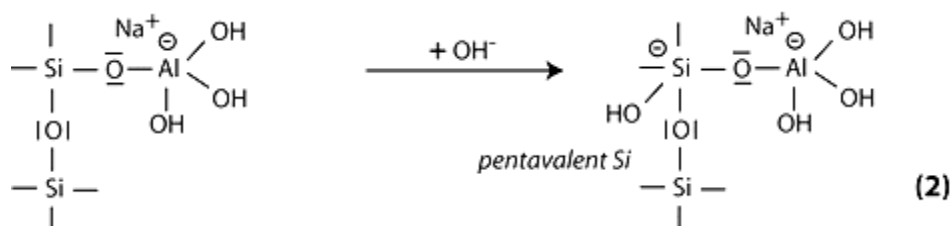
- Alkalna depolimerizacija poli(silokso) sloja kaolinita;
- Formiranje molekula orto-sialata $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3$;
- Polimerizacija (polikondenzacija) u više oligomere i polimere.

Hemijski mehanizam geopolimerizacije metakaolina (MK-750) može biti interpretiran na sledeći način, koristeći aktivatore NaOH ili KOH [10]:

Korak 1: alkalizacija i formiranje tetravalentnog Al u bočnoj grupi sialata $-\text{Si-O-Al-(OH)}_3\text{-Na}^+$;



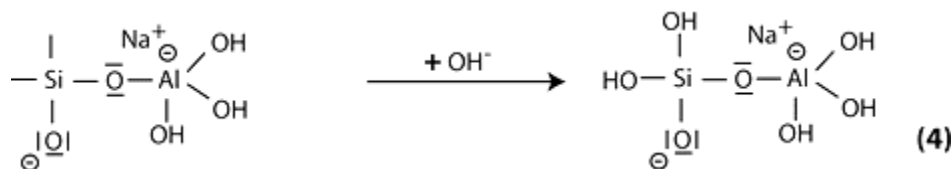
Korak 2: alkalno rastvaranje počinje vezivanjem baze OH^- za atom silicijuma, koji je tako u stanju da proširi svoju valentnu sferu do penta-kovalentnog stanja;



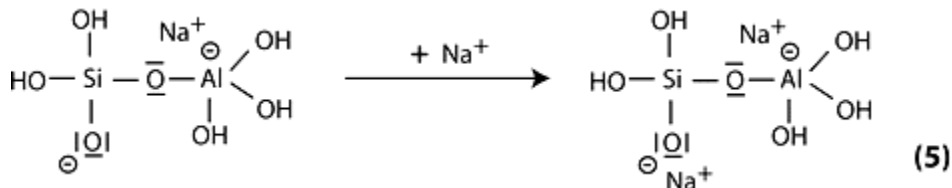
Korak 3: naknadni tok reakcije može se objasniti cijepanjem kiseonika siloksana u Si-O-Si preko transfera elektrona sa Si na O, formiranjem međuproizvodnog silanola Si-OH s jedne strane i baznog silokso Si-O- sa druge strane;



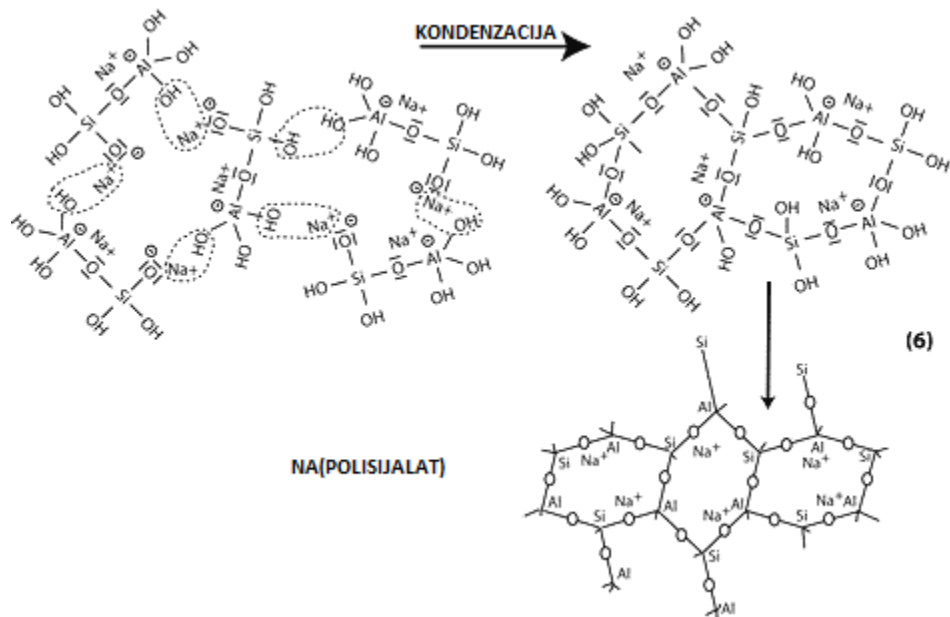
Korak 4: dalje formiranje silanol Si-OH grupa i izolacija molekula orto-sijalata, primarne jedinice u geopolimerizaciji;



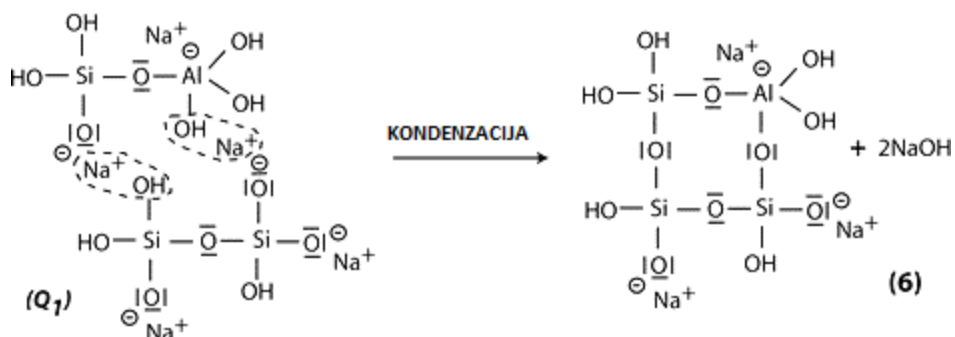
Korak 5: reakcija baznog silokso Si-O- sa Na⁺ katjonom i formiranje Si-O-Na terminalne veze;



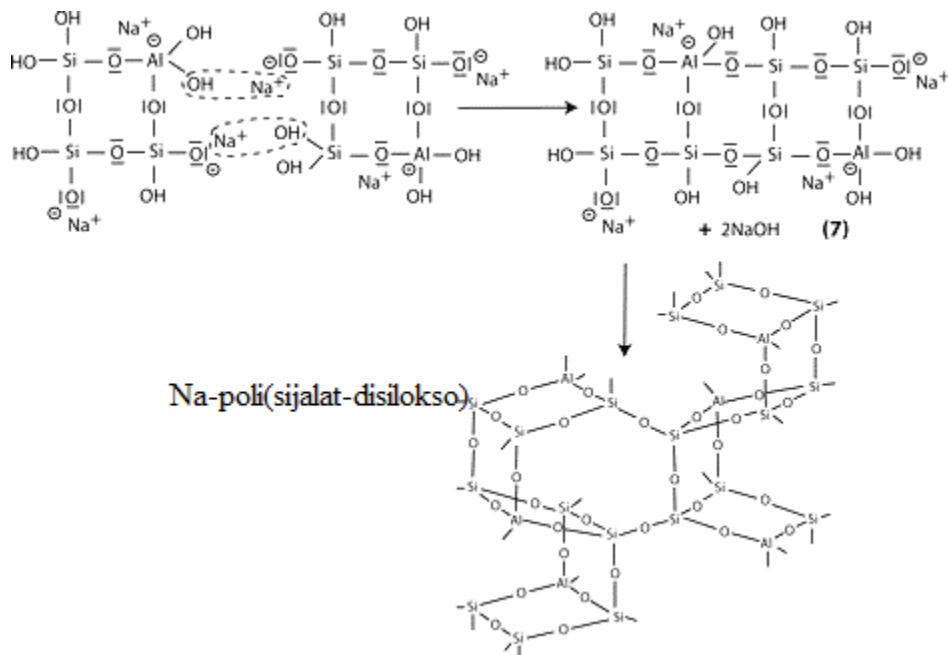
Korak 6-a: kondenzacija između orto-sialatnih molekula, reaktivnih grupa Si-O-Na i aluminijum hidroksila OH-Al, sa proizvodnjom NaOH, stvaranjem ciklo-tri-sijalat strukture, pri čemu se alkalni NaOH oslobađa i ponovo reaguje i dalja polikondenzacija u Na -poli(sialate);



Korak 6-b: u prisustvu vodenog stakla (rastvornog Na-polisiloksonata) dobija se kondenzacija između di-siloksonata K1 i molekula orto-sialata, reaktivnih grupa Si-ONa, Si-OH i aluminijum hidroksil OH-Al-, stvaranje orto-sijalata -disilokso ciklična struktura, pri čemu se alkalni NaOH oslobađa i ponovo reaguje;



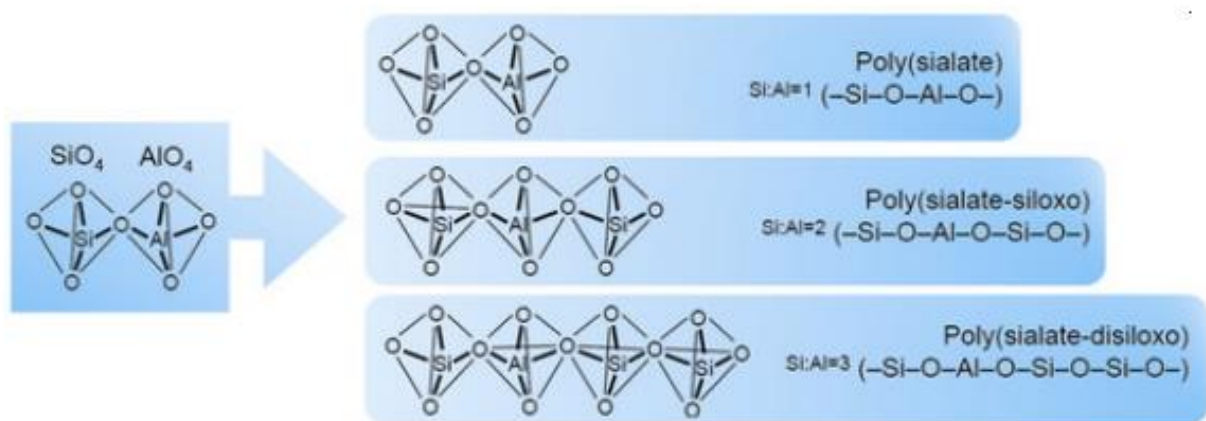
Korak 7: dalja polikondenzacija u Na-poli(sijalat-disilokso);



Geopolimerizacija je proces koji ima sličnosti s sintezom zeolita u pogledu hemijskih supstanci koje reaguju, ali rezultirajući proizvodi se razlikuju po sastavu i strukturi. Tokom ovog procesa, alumosilikatni prah se miješa s alkalnim aktivatorom, stvarajući pastu koja se brzo transformiše u čvrsti geopolimer. Zbog brzine ovog prelaska u čvrsti oblik, proces nema dovoljno vremena i prostora da gel pretvori u dobro kristalizovanu strukturu. Ovo je ključna suštinska razlika između geopolimera i zeolita [8].

1.5 Sinteza geopolimernih materijala

Geopolimer se može sintetisati korišćenjem alkalnog ili kiselog medijuma. U alkalnoj sredini proces geopolimerizacije nastaje kada oksidi silicijuma i aluminijumskih minerala ili alumosilikata reaguju sa alkalnim rastvorom u cilju formiranja polimernih sialatnih veza. Slika 6. prikazuje tu strukturu polisialata. Sialat je akronim koji se koristi za predstavljanje silicijum-okso-aluminata (Si-O-Al) [25].



Slika 6. Struktura polisialata [25]

Prvi korak se sastoji od formiranja silicijum-aluminijum oligomera iz rastvorenih sirovina u jakom alkalnom rastvoru, zatim njihova polikondenzacija i na kraju vezivanje preostalih čvrstih čestica u konačnu geopolimernu strukturu [20]. Od nastalog tipa hemijskog vezivanja mogu se razlikovati tri strukture: poli(sialat) ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$), poli(sialat-silokso) ($\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$) i poli(sialat-disilokso) ($\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$). Sirovine koje se koriste za pripremu geopolimera treba da budu bogate mineralima alumosilikata [26].

Geopolimeri se mogu sintetisati korištenjem prekursora poput glinice, crvenog mulja, gline (laterit, ilit, i smektit), prirodnih zeolita, kaolinita, metakaolina i mineralnog kamenog praha, otpada iz rudarstva, industrije i poljoprivredne na primjer, rižine ljuske, vulkanskog pepela, silicijum dioksida, letećeg pepela, granulisane troske, mulja, jalovine i otpadnog stakla u kombinaciji sa alkalnim aktivatorom Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , NaOH i KOH [27].

Geopolimerizacija se dešava na sobnoj ili blago povišenoj temperaturi, gdje dolazi do ispiranja čvrste alumosilikatne faze u alkalnim rastvorima pri čemu dolazi do prenošenja iste, sa čvrstih površina u rastuću gel fazu, nakon čega slijedi nukleacija i kondenzacija gel faze, u cilju formiranja čvrstog veziva [28].

Geopolimerizacija je proces spajanja malih molekula poznatih kao oligomeri, u kovalentno vezanu mrežu. Nakon toga slijedi geohemijska sinteza kroz oligomere (dimer, trimer, tetramer, pentamer) za koje se vjeruje da doprinose formiranju stvarne strukture trodimenzionalnog makromolekularnog okvira, kroz direktnu ugradnju ili kroz preraspodjelu preko monomernih vrsta [29].

U sintezi geopolimera, hemijska reakcija može se sastojati od sledećih koraka [30].

- (1) rastvaranje Si i Al atoma iz izvornog materijala kroz dejstvo hidroksidnih jona;
- (2) transport, orijentacija ili kondenzacija prekursora jona u monomere;
- (3) vezivanje ili polikondenzacija/polimerizacija monomera u polimerne strukture.

1.5.1. Crveni mulj kao prekursor za sintezu geopolimernog materijala

Crveni mulj je nusproizvod nastao u proizvodnji glinice. Glinica se obično ekstrahuje iz boksita Bajеровим postupkom. Tretira se natrijum hidroksidom i odgovarajućom temperaturom da bi se izolovao aluminat iz čvrste faze. Preostali dio se naziva crveni mulj ili ostatak boksita. Proizvodnja jedne tone glinice mogla bi da proizvede 0,5 – 2,0 tona crvenog mulja u zavisnosti od hemijskog sastava boksita. Primarni način odlaganja crvenog mulja je skladištenje na deponijama [31].

Crveni mulj nema potrebnu količinu alumosilikata za proces geopolimerizacije pa se miješa sa drugim prekursorima [31].

Da bi se postigla optimalna čvrstoća na pritisak u geopolimerima na bazi crvenog mulja, djelimična zamjena se može kontrolisati pomoću jona gvožđa i koncentracije natrijum hidroksida. Autori su utvrdili da joni gvožđa mogu zamijeniti samo 25% jona aluminijuma u reakciji geopolimerizacije. Preostali joni gvožđa djeluju kao nereaktivne inertne čestice [31].

Pored toga, crveni mulj ima znatno visok sadržaj natrijum oksida (Na_2O), pri čemu je alkalnost crvenog mulja visoka. Prema tome, optimalna čvrstoća na pritisak ne zahtijeva previsoku koncentraciju natrijum hidroksida u alkalnom aktivatoru [31].

Ali Abdulhasan i koautori [31] sproveli su istraživanje u kome su koristili crveni mulj sa niskim sadržajem kalcijuma, za zamjenu metazeolita, letećeg pepela i mljevene granulirane šljake iz visokih peći, u proizvodnji geopolimernog maltera. Zaključeno je da proporcije oksida koje su potrebne za sintezu, nisu dovoljne za odgovarajući proces geopolimerizacije, pa se crveni mulj koristi kao delimična zamjena za druge prekursora geopolimera. Niskokalcijumski crveni mulj skraćuje vrijeme stvrdnjavanja, kada se dodaje u geopolimere na bazi letećeg pepela u optimalnom procentu od 15%, dok je optimalni procenat za visokokalcijumski crveni mulj 20%. Dodatak visokokalcijumskog crvenog mulja umjereno povećava vreme stvrdnjavanja geopolimerana na bazi mljevene granulirane šljake u opsegu od 75% [31].

1.5.2. Metakaolin kao prekursor za sintezu geopolimernog materijala

Metakaolin, prekursor za sintezu geopolimera, dobija se dehidroksilacijom kaolina u oblasti temperature od 520°C do 800°C. Metakaolin ima jedinstvene prednosti u odnosu na kaolin u smislu visoke reaktivnosti i čistoće, što često rezultira geopolimerom s boljom čvrstoćom i razvijenom površinom što ga čini relevantnim za široku primjenu. Geopolimeri na bazi metakaolina mogu sadržati kristalne faze (nanokristalne) poput zeolita. Ovo je moguće postići čak i sintezom na sobnoj temperaturi [32].

Vrsta i karakterizacija kaolina igra bitnu ulogu u sintezi geopolimera. Glina sa velikim stepenom kristalnog kaolinita nudi mogućnosti za dobijanje odgovarajućih količina metakaolina u proizvodu, nakon procesa dehidroksilacije. U takvom procesu često je uočljiv značajan gubitak O-H i Si-O-Al veza. U stvari, dobra dehidroksilacija i velika količina metakaolina se često dobijaju u glini koja sadrži visok udio jediničnih struktura kaolinita, pri čemu je silicijum (IV)-oksid pseudoheksagonalnog oblika, a aluminijumska faza se sastoji od oktaedarskog oblika. Termička dehidroksilacija kaolinita često dovodi do strukturne transformacije od pseudoheksagonalnog/oktaedarskog u tetraedarski oblik [32].

Osim toga, endotermni proces tj. dehidroksilacija kaolinita podrazumijeva da je potrebna velika količina energije za uklanjanje hemijski vezane hidroksilne grupe. Ova reakcija rezultuje [32]:

- (I) odvajanjem naslaganih slojeva kaolinita;
- (II) i formiranjem metakaolina visoke kristalnosti i naknadne modifikacije ponašanja u procesu vezivanja.

Za istraživače koji rade s geopolimerima na bazi kaolina, vrijedno je napomenuti da se kaolinit dehidroksilira na ~600°C što rezultira velikim udjelom kvarcnih minerala (tj. glavnog sastojka metakaolina) i daje stabilnost konačnom geopolimernom proizvodu. Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR) pokazuje da se dehidroksilacija -Si-O-Al- sa trakom između 3600 i 1000 cm⁻¹ često odvija na 600°C. Ovaj proces često daje značajnu količinu -Si-O-Al strukture koja je glavna faza kvarca [33].

Konkretno, prisustvo i velika količina kvarca u metakaolinu igra značajnu ulogu za formiranje geopolimera visoke čvrstoće, za efikasno inkapsuliranje opasnih materijala tj. ako je veća količina kvarca, veća je i čvrstoća geopolimera [32].

Odgovarajući izbor prekursora, eksperimentalnih uslova i njihova korelacija sa uočenim svojstvima u konačnom proizvodu, daje istraživačima prostor za detaljnije analize. Geopolimeri dobijeni na bazi sirove gline i kaolinita koriste jeftine sintetičke postupke. Međutim, takvi materijali imaju manju reaktivnost, poroznost, kristalnost i stabilnost, što ih čini malo interesantnim, posebno u području sorpcije teških metala, fotokatalize, postupaka za dezinfekciju i sl. Stoga se sve veći naglasak stavlja na geopolimere na bazi metakaolina koji su mezoporozni i visoko kristalni [32].

Veliku ulogu u stvaranju pora ima alkalni aktivator koji može dovesti do daljeg rastvaranja alumosilikatne sirovine i na taj način onemogućiti stabilizaciju strukture. Značajan napredak se može postići korišćenjem industrijskog otpada koji popunjava pore i u krajnjem dovodi do stvaranja kompaktne, homogene strukture konačnog geopolimera. Uz metode očvršćavanja parom može se i povećati obradivost geopolimera, koji se zatim može usitniti za upotrebu u svrhe sorpcije i katalize teških metala (tj. primjene koje uključuju remedijaciju vode). Ove metode omogućavaju dobijanje geopolimera kao dobrog sorbenta nečistoća iz otpadnih voda. Ukratko, značajnu pažnju treba posvetiti primjeni geopolimera na bazi metakaolina za remedijaciju vode, zbog njegove čvrstoće, velike površine, kristalnosti i raznih vrsta metalnih oksida unutar njegove matrice [32].

1.5.3. Aktivatori u procesu geopolimerizacije

Osim reaktivnog izvora alumosilikata, alkalna aktivacija je najznačajniji faktor u procesu proizvodnje geopolimera. Alkalni aktivator podstiče precipitaciju i kristalizaciju silikatnih vrsta koje su prisutne u procesu rastvaranja. Joni OH^- djeluju kao katalizatori reaktivnosti, a metalni katjon služi za formiranje strukturnog elementa i uravnotežavanje negativnog naelektrisanja aluminijumovog tetraedra [33].

Najčešće korišćeni alkalni aktivatori u procesu geopolimerizacije su natrijum hidroksid (NaOH) i natrijum silikat (Na_2SiO_3), kao i kalijum hidroksid (KOH) i kalijum silikat (K_2SO_3). Hemijske

reakcije geopolimerne matrice zavise od molarnosti NaOH i Na₂SiO₃ prisutnih u rastvoru alkalnog aktivatora. Rastvor Na₂SiO₃ ispoljava veći aktivacioni potencijal u poređenju sa drugim alkalnim aktivatorima kao što su NaOH, KOH, kalcijum hidroksid, jer Na₂SiO₃ sadrži rastvorene čestice silicijuma, koje lako reaguju tokom procesa geopolimerizacije [34].

Primijećeno je da proces geopolimerizacije značajno zavisi od koncentracije alkalnih aktivatora u geopolimernoj smješi, jer se ispiranje čestica silicijum-dioksida i glinice povećava sa povećanjem molarnosti NaOH [34].

Kada govorimo o mehanizmu procesa alkalne aktivacije različiti radovi predstavljaju ovaj proces kroz tri koraka: prvi korak je rastvaranje rastvorljivih vrsta u alkalnoj fazi; drugi korak je reorganizacija i difuzija rastvorenih jona sa formiranjem malih koaguliranih struktura; a treći korak je rast i kondenzacija ovih struktura da bi se formirali hidratizirani proizvodi [35].

Najvažniji faktor u procesu alkalne aktivacije je vrsta, koncentracija korišćenog alkalnog aktivatora i odnos Na₂SiO₃/NaOH. Veće molarne koncentracije alkalnog aktivatora i pH vrijednost dovode do boljih mehaničkih svojstava finalnog proizvoda. Veće koncentracije NaOH u početku reakcije obezbjeđuju veću čvrstoću uzorka. Međutim, sa dužim čuvanjem uzoraka čvrstoća je ugrožena, jer je prisutna velika količina OH⁻ jona u rastvoru. Kao posledica velike količine 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 [36].

Istraživanja sprovedena na bazi uticaja koncentracije hidroksida na reakciju geopolimerizacije pokazala su da se pri visokim koncentracijama hidroksida (10 mol/dm³) omogućava rastvaranje silicijuma iz sirovine. S druge strane, pri visokim pH vrijednostima će biti spriječeno rastvaranje Ca (OH)₂ i stvaranje hidratiziranog kalcijum silikata (skraćeno 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 pospješuje stvaranje CSH gela i popunjavanje pora [37].

Soyer Uzun sa saradnicima [38] 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.

Deventer i Xu [39] su tokom svog istraživačkog rada sprovedenog na 15 različitih alumosilkatnih materijala utvrdili veliki broj alumosilikata za početak procesa geopolimerizacije ne posjeduje 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.

2. UTICAJ JONA TEŠKIH METALA NA ŽIVOTNU SREDINU

Teški metali se definišu kao oni elementi koji imaju atomski broj veći od 20 i atomsku gustinu iznad 5 g cm^{-3} i pokazuju svojstva metala. Teški metali mogu biti klasifikovani u dvije kategorije i to esencijalni i neesencijalni teški metali. U esencijalne ubrajamo one koji su neophodni za žive organizme, u cilju obavljanja metaboličkih aktivnosti, razvoja organa itd. Postoji veliki broj esencijalnih teških metala poput Cu, Fe, Mn, Co, Zn i Ni koji su potrebni za razvoj biljaka, i koji su neophodni za stvaranje enzima i proteina. Sa druge strane teški metali poput Pb, Cr i Cd nisu potrebni za metaboličke i druge aktivnosti živih organizama, te stoga izazivaju toksične efekte i u malim koncentracijama [40].

Teški metali takođe uključuju metaloide, poput arsena, su toksični pri niskim koncentracijama. Posljednjih godina postoji sve veći ekološki i globalni problem javnog zdravlja povezan sa zagađenjem životne sredine teškim metalima. Takođe, izloženost ljudi dejstvu teških metala je naglo porasla kao rezultat eksponencijalnog povećanja njihove upotrebe u industriji, poljoprivredi, tehnologiji i domaćinstvu. Izvori teških metala u životnoj sredini uključuju geogene, industrijske, poljoprivredne, farmaceutske, domaće otpadne vode i atmosferske izvore. Zagađenje životne sredine je vrlo izraženo u područjima sa tačkastim izvorima kao što su rudarstvo, topionice i druge industrijske operacije na bazi metala. Iako su teški metali prirodni elementi koji se nalaze u zemljinoj kori, većina zagađenja životne sredine i izloženosti ljudi, rezultat je antropogenih aktivnosti kao što su rudarstvo i topljenje, industrijska proizvodnja i upotreba metala i jedinjenja koja sadrže metale u domaćinstvu i u poljoprivredi [41].

Kontaminacija životne sredine takođe može nastati kroz koroziju metala, atmosfersko taloženje, eroziju jona metala u tlu i ispiranje teških metala, suspenziju sedimenta i isparavanje metala iz vodenih resursa u tlo i podzemne vode. Prirodni fenomeni kao što su vremenske prilike i vulkanske erupcije takođe značajno doprinose zagađenju životne sredine teškim metalima [42].

Ovaj rad fokusiran je na ispitivanje sorpcije jona olova i cinka na geopolimernim materijalima na bazi metakaolina i crvenog mulja. Olovo i cink su izabrani za ispitivanje u ovom radu zbog velike ekotoksičnosti i značajnog prisustva u životnoj sredini.

2.1. Uticaj jona olova na životnu sredinu

Olovo je biorazgradiv metal koji je dostupan u prirodi i nalazi se u relativno malim količinama. Nivoi olova u atmosferi stalno rastu usled ljudskih aktivnosti uključujući proizvodnju, rudarstvo i sagorijevanje fosilnih goriva [43].

Antropogeni razlozi za kontaminaciju olovom uključuju rudarstvo, otpad iz industrije baterija, metalne ploče, topionice i korišćena poljoprivredna đubriva i pesticide. Đubriva su izvor teških metala koji direktno ili indirektno zagađuju našu hranu. Neodgovarajući industrijski otpad, zagađenje i utrošak olova u gorivima, aerosolne limenke otpadne vode, kao i brojne industrije, uključujući industriju novina, lijekova, hrane, sode i konzervansa pulpe, ispuštaju velike količine ovog toksičnog metala u životnu sredinu. Takođe i mineralna đubriva sadrže veliki broj teških metala kao što su kadmijum i olovo. Metali se koriste u različitim primjenama, u baterijama, tekstilu i bojama na bazi olova. Detekcija koncentracije ovog teškog metala u okruženju, posebno u zemljištu i vodi, sprovodi se korišćenjem nekoliko dobro uspostavljenih visoko složenih analitičkih uređaja i tehnika, na primjer, atomske fluorescentne spektroskopije (AFS) [44]. Međutim, ove tehnike su veoma skupe i mjere samo ukupno prisustvo određenog elementa u datom uzorku. Korišćenje senzora omogućava brzu, selektivnu i osjetljivu detekciju. Osim toga, dizajnirano je nekoliko biosenzora za detekciju olova u živim tkivima, razvijajući početnu fluorescentnu metodu detekcije. Mikroorganizmi otporni na metale imaju značajnu ulogu u kontaminiranim zemljištima [44]. Korisni su za biološku ekstrakciju toksičnih metala, kao što je

olovo, iz zagađenog zemljišta ili druge sredine. Olovo je glavni mikronutrijent koji koriste mikrobi prisutni u visoko industrijskim područjima. Mikrobi u industrijskim mjestima imaju prirodnu interakciju s različitim vrstama teških metala u zemljištu [44].

2.2. Uticaj jona cinka na životnu sredinu

Cink je fundamentalni i sveprisutan metal. Povezan je s mnogo enzimskih reakcija, djelujući kao kofaktor. Toksičnost cinka zavisi od načina i količine izlaganja ovom teškom metalu. Topljenje i rudarstvo su glavni izvori cinka. Velika količina cinka koja se emituje u životnu sredinu potiče od aktivnosti prerade minerala utičući kako na ekosisteme tako i na žive organizme [45].

U životnoj sredini, prisustvo cinka potiče iz prirodnih i antropogenih izvora. Ovi izvori mogu značajno zagađati izvore vode kada se industrijski otpad ispušta u riječne tokove i vodotoke, gdje utiče na mikrobni i morski živi svijet. Industrijske otpadne vode takođe se mogu ispustiti u zemljište za navodnjavanje gdje zagađena voda može omogućiti ispiranje cinka u zemljište i uticati na njegovu mikrobnu raznolikost i pH vrijednost [46].

Cink je jedan od najlakše dostupnih teških metala koji se nalazi u zemljištu, gdje njegove prekomjerne koncentracije mogu imati fitotoksični učinak koji može drastično uticati na kvalitet usjeva, odnosno prinosa, pa čak i predstavljati zdravstveni rizik za ljude, nakon konzumiranja, a zbog nakupljanja cinka putem adsorpcije ili taloženja. Nadalje, prekomjerne količine cinka u zemljištu takođe pridonose inhibiciji i promjeni mikroorganizama u toj sredini zbog njegove bioraspodjelivosti u obliku jonskog cinka i kao komponente organo-metalnih kompleksa. Zato su metode remedijacije teških metala ključne za smanjenje toksičnosti cinka kako bi se očuvali mikroorganizmi zemljišta i njihova bioraznolikost, te zdravlje biljaka i ljudi [47].

Biodostupnost cinka (u Zn^{2+} obliku) zavisi od pH vrijednosti zemljišta, gdje se odvija adsorpcija i desorpcija u organsku materiju zemljišta. Međutim, pri visokoj koncentraciji cinka, nespecifična sorpcija na glinu kao i mineralna precipitacija su primarni i postoji mala ili nikakva korelacija sa pH. Tipične koncentracije cinka u zemljištu kreću se od 10-300 $mg\ kg^{-1}$. Poznato je da je koncentracija cinka bogatija u zemljištima formiranim od bazičnih stijena (npr. bazalt) u odnosu

na kisjele stijene (npr. granit). Nadalje, utvrđeno je da je sadržaj Zn relativno veći u težim zemljištima nego u lakšim. Drugi izvori cinka mogu uključivati atmosfersko taloženje kroz prirodne izvore poput vulkanskog pepela, šumskih požara i prašine, zajedno sa izvorima koje je stvorio čovjek, kao što su sagorijevanje fosilnih goriva, galvanizacija, rđa guma i ograda, motorno ulje, cement, proizvodnju katrana i hidraulične tečnosti [47].

3. UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA IZ OTPADNIH VODA PROCESOM SORPCIJE

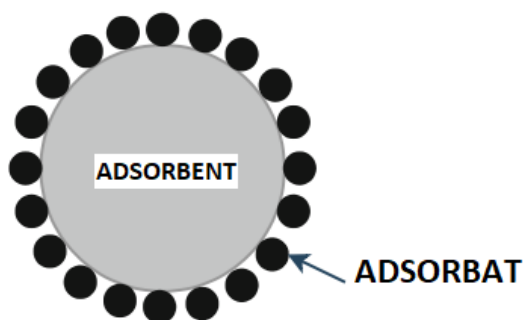
Prisustvo teških metala u otpadnim vodama povećava se sa razvojem industrije i usljed ljudskih aktivnosti, na primjer, industrija galvanizacije, baterija, pesticida, rudarska industrija, procesi ispiranja metala, industrija štavljenja, korišćenje bioreaktora sa fluidizovanim slojem, tekstilna industrija, topljenje metala, petrohemija, proizvodnja papira i primjena elektrolize. Otpadne vode kontaminirane teškim metalima pronalaze svoj put u životnu sredinu, ugrožavajući ljudsko zdravlje i ekosistem. Teški metali nisu biorazgradivi i mogu biti kancerogeni, stoga prisustvo ovih metala u vodi u nedozvoljenim količinama može dovesti do kritičnih zdravstvenih problema za žive organizme [48].

Mehanizam sorpcije je definisan fizičko-hemijskim svojstvima sorbenta i teških metala i radnim uslovima (tj. temperatura, količina sorbenta, pH vrednost, vrijeme sorpcije i početna koncentracija metalnih jona). Generalno, joni teških metala mogu da se sorbuju na površinu sorbenta, *procesom sorpcije*. Ova metoda je relativno jeftina, ima visok kapacitet uklanjanja, laku primjenu i jednostavan tretman regeneracijom sorbovanih jona teških metala [49].

Sorpcija uključuje uklanjanje jona metala na čvrstoj površini. Između metalnih jona i mezopora stvaraju se adhezione sile što je razlog za uočenu sorpciju. Mezoporozne površine su takođe bitne za procese desorpcije relevantne za regeneraciju/ponovnu upotrebu sorbenata. To se često izvodi jednostavnim ispiranjem, hemijskom obradom, pranjem parom ili termičkom obradom. Proces sorpcije je ili hemisorpcija ili fizisorpcija u zavisnosti od toga da li sorpcija rezultira formiranjem hemijske veze ili ne. Često je proces sorpcije fizičkom sorpcijom povoljniji i nudi laku regeneraciju zbog slabih Van der Waal-ovih interakcija između sorbenta i sorbata. Zapravo, ovaj

mehanizam daje visoku sposobnost regeneracije sorbenta sa oko $\leq 1-10\%$ smanjenja kapaciteta sorpcije nakon upotrebe 6-10 puta uzastopno [50].

Posljednjih godina, tehnologija sorpcije u procesu prečišćavanja otpadnih voda je stekla popularnost, zahvaljujući jednostavnom postupku, niskoj cijeni i efikasnosti [51]. Sorpcija je proces koji opisuje vezivanje sorbata na površinu sorbenta. Jednostavna ilustracija procesa adsorpcije prikazana je na slici 7. Adsorpcija se može podijeliti na fizičku adsorpciju i hemijsku adsorpciju. Prva je rezultat interakcije međumolekularnih sila, na primjer, van der Waalsovih sila, dok se druga pripisuje hemijskoj vezi [52].



Slika 7. Proces adsorpcije [52]

Ipak, u većini procesa obrade otpadnih voda korištenjem tehnologije sorpcije, fizički i hemijski procesi se obično odvijaju istovremeno. Efikasnost sorpcije sorbenta može se odrediti jednačinama u nastavku [52]:

$$R = \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_o - C_{eq}) \times V}{m} \quad (2)$$

gdje je:

- **R** procenat sorbata koji se sorbuje poznat kao efikasnost sorpcije (%);

- **q** je količina sorbata po gramu sorbenta, ili poznata kao kapacitet sorpcije (mg/g);
- **V** je zapremina vodenog rastvora (dm³);
- **m** je masa sorbenta (g);
- **C₀** je početna koncentracija sorbata (mg dm⁻³);
- **C_{eq}** je konačna ili ravnotežna koncentracija sorbata (mg dm⁻³).

Koncentracija sorbata se može mjeriti optičkom emisionom spektroskopijom pomoću induktivno spregnute plazme (ICP-OES) i atomskom adsorpcionom spektroskopijom (AAS) [53].

Nekoliko uobičajenih sorbenata koji su široko prihvaćeni u procesu sorpcije su aktivni ugljenik, smola, zeolit i hitozan. Međutim, spomenuti sorbujući materijali imaju određena ograničenja, *kao što su nizak kapacitet sorpcije, nestabilnost pri niskom ili visokom pH, visoka cijena proizvodnje ili poteškoće u proizvodnji*. Stoga su ova ograničenja stvorila potražnju za alternativnim sorbentom, koji je djelotvoran, ali i ekološki prihvatljiv [53].

Sposobnost sintetisanja geopolimera korištenjem industrijskih nusproizvoda ili otpada, te niska potrošnja energije tokom njihove proizvodnje, visoka razvijena površina i mezoporoznost privukli su interes naučne zajednice za istraživanje geopolimera kao pogodnih sorbenata [53].

3.1. Vrste sorpcionih procesa

Hemijska sorpcija i fizička sorpcija, poznate kao hemisorpcija i fizisorpcija, su dva osnovna tipa sorpcije. Postoji i tzv. mješovita sorpcija gdje se na površini sorbenta gradi prvo monosloj na bazi sila hemijske prirode tj. dešava se hemisorpcija, a onda se preko njega grade multislojevi fizisorpcijom. Zbog svoje površine i poroznosti, niz istraživanja je pokazalo dobre rezultate u upotrebi geopolimernog materijala kao sorbenta jona teških metala [54].

Hemisorpcija je nepovratan proces koji se odnosi na formiranje hemijskih veza između sorbata i površine sorbenta. Hemijski sorbovani molekul nije u stanju da se desorbuje. Ako sorbat može da formira direktnu vezu sa površinom sorbenta, može doći do hemisorpcije. Hemijske veze u

hemisorpciji mogu imati energije do 800 kJ/mol, što je čini izuzetno jakom vezom. Fiziosorpcija se događa kada su joni sorbata vezani za površinu sorbenta slabim Van der Waalovim silama [52].

Za razliku od hemisorpcije, proces fiziosorpcije je reverzibilan. Molekul koji je sorbovao jone samo difunduje preko površine sorbenta i nije vezan za specifično mjesto vezivanja u fiziosorpciji. Zbog prolaska tečnosti u čvrstu fazu, apsorpcija i adsorpcija se povremeno kombinuju [52].

3.2 Parametri koji utiču na proces sorpcije

Na proces sorpcije utiču različiti parametri: kontaktno vrijeme, pH rastvora, inicijalna koncentracija rastvora sorbata i uticaj doze sorbata.

3.2.1. Uticaj pH vrijednosti rastvora

Vrijednost pH rastvora uticaće na performanse sorpcije geopolimera. To je zato što bi u uslovima niskog pH, obilje H^+ jona u sistemu stvorilo snažnu konkurenciju sa sorbatom za dostupna mjesta vezivanja. Kada se pH poveća, količina H^+ jona se smanjuje i pogoduje sorpciji sorbata. Ipak, vrijedno je napomenuti da bi visok pH mogao uticati na smanjenje efikasnosti uklanjanja teških metala na geopolimerima, jer teški metali imaju tendenciju taloženja pri visokom pH umjesto da se sorbuju na površini geopolimera. Generalno, optimalna pH vrednost za sorpciju teških metala korišćenjem geopolimera je pH=5-6 [53].

3.2.2. Uticaj kontaktnog vremena

Efikasnost sorpcije se povećava sa vremenom kontakta sorbenta i sorbata dok se ne postigne odgovarajuće ravnotežno stanje. Upšteno, proces sorpcije je brz u početnoj fazi i usporava se kada se približava ravnotežnom stanju, što se pripisuje velikom broju dostupnih mjesta vezivanja. Brzina uklanjanja teških metala se povećava tokom prvih 90 minuta od ukupnog vremena kontakta

od 240 minuta. Osim toga, teoretski, geopolimerni sorbent rasutog tipa tzv. "bulk-type geopolymer" ima duže vrijeme ravnotežnog kontakta u odnosu na sorbent geopolimera u prahu, što je posljedica razlike u specifičnoj površini [53].

3.2.3. Uticaj doze sorbenta

Količina ili doza geopolimernog sorbenta igra bitnu ulogu u sorpcionim performansama geopolimera, jer doza određuje kapacitet sorpcije sorbenta. Niska doza geopolimernog sorbenta bi rezultirala nedovoljnim brojem mjesta za vezivanje, dok bi visoka doza geopolimernog sorbenta obezbijedila dodatna mjesta vezivanja. Iako bi visoka doza geopolimernog sorbenta osigurala visoku efikasnost sorpcije, očekivao bi se gubitak sorbenta, jer bi mnoga mjesta vezivanja ostala prazna nakon procesa zasićenja površine usljed čega bi došlo do desorpcije sorbata sa površine sorbenta. Uočeno je smanjenje kapaciteta uklanjanja teških metala kada je povećana doza geopolimera, što je u velikoj mjeri posljedica prevelikog broja dostupnih mjesta vezivanja [53].

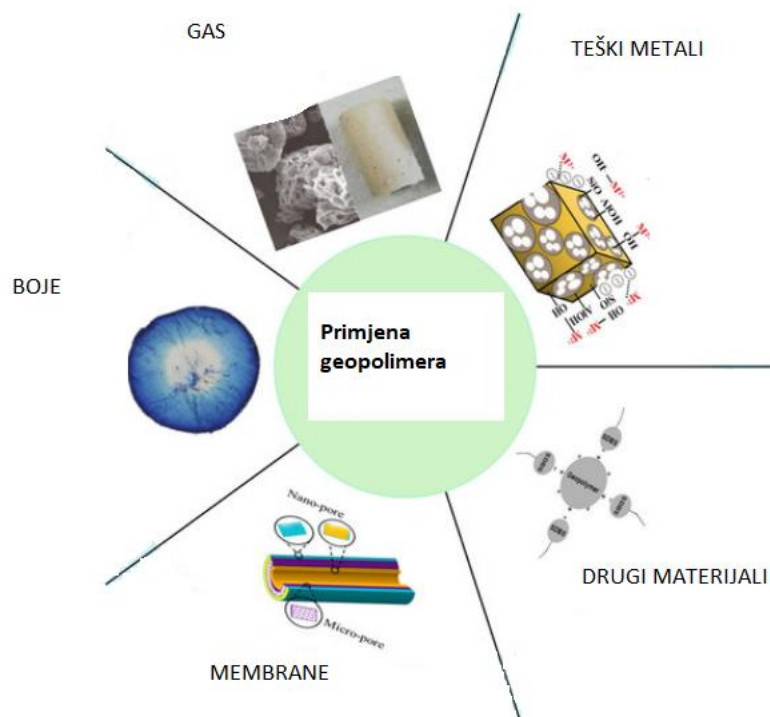
3.2.4. Uticaj inicijalne koncentracije jona sorbata

Kada je inicijalna ili početna koncentracija sorbata niska, mjesta vezivanja geopolimera su obično dovoljna da zahvate veći dio sorbata. Međutim, kada se početna koncentracija sorbata poveća, mjesta vezivanja geopolimera mogu biti nedovoljna, pa se može primijetiti smanjenje efikasnosti sorpcije. Ispitivanja sorpcije Cu na geopolimeru pokazuju da je efikasnost uklanjanja Cu (II) na geopolimeru prvo povećana, a zatim smanjena kada je početna koncentracija Cu (II) porasla, što se pripisuje nedostatku mjesta vezivanja [53].

4. GEOPOLIMERNI MATERIJALI KAO SORBENTI RAZLIČITIH POLUTANATA IZ OTPADNIH VODA

Geopolimerni prah kao sorbent je, zbog potencijalno visoke specifične površine, široko istražen. Međutim, slično kao i drugi praškasti sorbenti, geopolimerni prah ima nedostatak što ga je teško reciklirati nakon korišćenja. Stoga je, kako bi se prevazišla ograničenja, istraživački interes veći za geopolimerni sorbent rasutog tipa u obliku sfera, kocke ili cilindričnog diska u odnosu na geopolimer u vidu praha [53].

Geopolimer ima trodimenzionalnu mrežastu strukturu koja obezbeđuje visoku poroznost i značajan broj mezopora koje povećavaju kapacitet sorpcije obezbeđujući više mjesta vezivanja na površini. Visoka mezoporozna struktura i poroznost, kao i trodimenzionalna mrežasta struktura daju geopolimerima veću specifičnu površinu, što povećava kontaktna mjesta sa zagađivačima i nečistoćama kao što je prikazano na slici 8. [55].



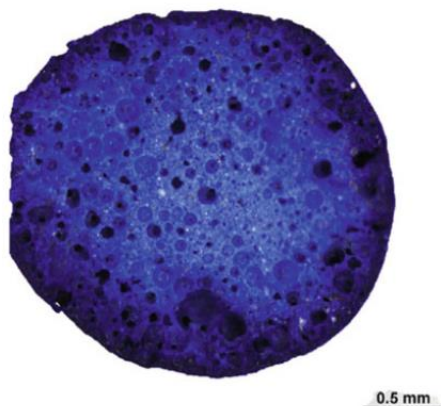
Slika 8. Upotreba geopolimernih materijala kao sorbenta [55].

Posljednjih godina istraživači su svoju pažnju usmjerili na primjenu geopolimera za sorpciju gasa. Kriogena sorpcija CO₂ u čvrstim materijalima je visoko isplativ metod za primjenu dekarbonizacije u aplikacijama visokonaponskih razvodnih postrojenja. Odabrani polimerni materijali od porozne keramičke gline na bazi alkalija primijenjeni na adsorpciju CO₂ pokazuju odlične performanse za bolje odvajanje gasova CO₂/N₂ i CO₂/CH₄ [55].

Pored uobičajene sorpcije teških metala, boja i gasova, geopolimeri bi se mogli koristiti za razdvajanje materijala po principu sorpcije. Sorpcija formaldehida u vodenim rastvorima korišćenjem geopolimera, pokazuje da je kapacitet izmjene katjona geopolimera 2-3 puta veći od prirodnog zeolita, a proces uklanjanja formaldehida obuhvata fizičku sorpciju, hemijsku sorpciju i kompleksiranje, što može biti razlog za jači sorpcioni kapacitet geopolimera za formaldehid [55].

4.1. Sorpcija boja na geopolimernim sorbentima

Industrije poput tekstilne obično proizvode visoko obojene otpadne vode zbog upotrebe boja u proizvodnoj liniji. Odlaganje ove obojene otpadne vode direktno u životnu sredinu bez ikakvog tretmana je štetno, jer se boje teško razgrađuju, toksične su i imaju kancerogeno dejstvo. Studije su pokazale da se geopolimer može koristiti za uklanjanje boja iz otpadnih voda putem procesa sorpcije. Na primjer istraživane su mogućnosti sorpcije metilenskog plavog (MP) i kristalno ljubičastog na geopolimeru. Takođe je istraživano je uklanjanje MP na geopolimernim sferama na bazi letećeg pepela. Optička mikrofotografija geopolimerne sfere nakon MP sorpcije prikazana je na slici 9. U nedavnoj studiji, proučavano je uklanjanje i žute boje na geopolimerima sintetisanim na bazi letećeg pepela [53].



Slika 9. Optička mikrofotografija porozne geopolimerne sfere nakon sorpcije metilensko plave boje [57].

4.2. Sorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na geopolimernim sorbentima

Urađena su značajna istraživanja na uklanjanju teških metala iz otpadnih voda korišćenjem geopolimernog sorbenta. Proučavano je uklanjanje Pb (II) iz otpadnih voda korišćenjem geopolimernog praha na bazi elektrofilterskog pepela. Takođe vršena su brojna istraživanja na geopolimernom prahu za uklanjanje Pb (II), Cu (II), Cr (III) i Cd (II) iz otpadnih voda [50].

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. Wang i saradnici [56] su za uklanjanje Cu²⁺ jona iz vodenog rastvora koristili geopolimer na bazi letećeg pepela. Kapacitet sorpcije je iznosio je 92 mg / g, što je znatno veća vrijednost od one za leteći pepeo i prirodni zeolit kao sorbent.

Većina istraživača je otkrila da geopolimeri pokazuju različitu selektivnost za različite jone metala. Tako, geopolimer na bazi metakaolina [51,57,58] pokazuje porast efikasnosti adsorpcije jona teških metala po sljedećem redosljedu: Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Cr³⁺.

F. M. Maingi i dr. [59] su koristili geopolimere na bazi gline i otpada od rižine ljuske kao odlične sorbente Pb²⁺ jona. Lopez Guzman i Francisco Javier [60] su u svojoj studiji pokazali da uslovi

sinteze i poroznost geopolimera na bazi metakaolina i geopolimera na bazi kombinacije metakaolina i pepela rižine ljuske kao otpadnog materijala, utiču bitno na mogućnost vezivanja Pb^{2+} i Cs^{+} jona 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. U radu T.W. Cheng i saradnika [51] je ispitana sorpcija različitih teških metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} i Cd^{2+}) iz vodenih rastvora na geopolimeru na bazi metakaolina, pri čemu ju optimalna sorpcija ustanovljena za Pb^{2+} jone.

Najbolja efikasnost sorpcije Cd^{2+} jona postignuta je na geopolimeru na bazi metakaolina dobijenom korišćenjem 6 mol dm^{-3} NaOH (84,1%) pri $pH > 6$ u eksperimentalnim uslovima: sobna temperatura, vrijeme kontakta 60 min, doza sorbenta 1 g dm^{-3} [61] .

Veća efikasnost sorpcije olovnih jona (97,5%) na geopolimeru na bazi metakaolina je dobijena pri $pH=4$ u poređenju sa onom na metakaolinu kao adsorbentu (92%) pri $pH=5,5$ [62] .

Sorpcioni kapacitet Cu^{2+} jona na geopolimerima na bazi letećeg pepela je takođe bio predmet istraživanja [63, 64]. Sorpcioni kapacitet Cu^{2+} jona na letećem pepelu aktiviranom sa NaOH je veći (30,21 mg/g) u poređenju sa onim na letećem pepelu aktiviranom sa KOH (16,89 mg/g).

U eksperimentima ispitivanja sorpcije Cd^{2+} jona iz vodenog rastvora korišćen je geopolimer na bazi zeolita [65] sintetisan iz ugljeničnog letećeg pepela. Optimalni uslovi sorpcije su: doza sorbenta 0,08 g, vrijeme kontakta 7h i $pH=5$.

Kamel All-Zboon i drugi [66] u svojim ispitivanjima su postigli bolju efikasnost uklanjanja 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 trideset minuta, temperaturom i sa smanjenjem početne koncentracije Cr^{3+} jona.

Autori su istraživali [67] geopolimer na bazi mješavine silicijum dioksida i metakaolina. Tako dobijeni geopolimer korišćen je kao selektivni sorbent Cs^{+} i Pb^{2+} jona. Ponašanje sorpcije teških metala je dobro opisano korišćenjem Langmuirovog modela, koji dokazuje da geopolimer na bazi

metakaolina ima višestruke i različite tipove aktivnih mesta vezivanja; ovo se pripisuje formiranju više od jednog adsorptivnog sloja.

Geopolimer na bazi letećeg pepela pokazao se kao dobar sorbent teških metala. Zapravo, prisustvo nekoliko faza metalnih oksida (npr. Fe_2O_3 , SiO_2 i Al_2O_3) u ovom sistemu igra važnu ulogu, jer doprinosi povećanju specifične površine sa doprinosom od čak ~74,6% zapremine pora. Zapravo, kako bi se formirale fine čestice i postigla dovoljno mezoporozna površina na kristalnom geopolimeru na bazi metakaolina korišćena je modifikacija površine elektrofilterskim pepelom [68].

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

Cilj ovog istraživanja je sinteza i karakterizacija pogodnog sorbenta-geopolimera sintetisanog korišćenjem prekursora na bazi industrijskog otpada - crvenog mulja iz Kombinata aluminijuma i metakaolina, dobijenog žarenjem kaolina na temperaturi od 750°C, postupkom alkalne aktivacije rastvorom natrijum hidroksida i vodenog stakla.

Osnovna hipoteza u ovom istraživačkom radu jeste dokazivanje mogućnosti sorpcije jona dva teška metala: olova i cinka, na geopolimernim materijalima sintetisanim na bazi metakaolina i crvenog mulja. Ispitivanje uticajnih parametara (pH vrijednost, vrijeme kontakta sorbenta i rastvora jona teškog metala, inicijalna koncentracija jona i količina sorbenta) i izračunavanje efikasnosti uklanjanja i ravnotežnog sorpcionog kapaciteta Pb (II) i Zn (II) jona iz vodenih rastvora je još jedan od ciljeva ovog istraživanja.

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio istraživanja urađen je u laboratorijama Metalurško-tehnološkog i Građevinskog fakulteta u Podgorici, kao i na Institutu za nuklearne nauke iz Vinče.

Eksperimentalna istraživanja su se sastojala iz tri faze:

- Fizičko-hemijske karakterizacije polaznih sirovina: crvenog mulja i metakaolina (hemijska analiza, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i rendgenostrukturalna analiza (XRD));
- Sintetisanje geopolimernih materijala sa različitim sadržajem crvenog mulja i metakaolina, pri optimalnoj koncentraciji NaOH 10 mol dm^{-3} i koncentraciji vodenog stakla 6 mol dm^{-3} , pri odnosu čvrste i tečne faze $S/L=2,5$;
- Određivanje čvrstoće na pritisak sintetisanih geopolimernih uzoraka nakon vremena starenja 28 dana i fizičko-hemijska karakterizacija uzorka sa najvećom vrijednošću čvrstoće na pritisak (infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i rendgenostrukturalna analiza (XRD));
- Ispitivanje mogućnosti uklanjanja jona olova i cinka na geopolimernom sorbentu i definisanje optimalnih uslova sorpcije (pH vrijednost, kontaktno vrijeme, doza sorbenta i inicijalna koncentracija metalnog jona) i određivanje maksimalnog sorpcionog kapaciteta za oba ispitivana jona teških metala.

6.1. Karakterizacija prekursora za sintezu geopolimernog materijala

U ovom radu kao prekursori za sintezu geopolimernih materijala korišćeni su: metakaolin, dobijen žarenjem kaolina na 750°C u laboratorijskoj peći u vremenu od 6h, i crveni mulj, kao otpadni materijal iz procesa proizvodnje glinice u Kombinat u aluminijuma u Podgorici.

Karakterizacija prekursora je urađena pomoću sljedećih metoda:

-Metoda indukovano spregnute plazme na optičkom emisionom spektrofotometru IPC 6300 Duo proizvođača Thermo za određivanje hemijskog sastava crvenog mulja i metakaolina;

-Rendgenska difrakcija na prahu (XRD analiza) na difraktometru tipa Rigaku MiniFlex600 za određivanje mineraloškog sastava; i

-Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR analiza). FTIR spektri su snimljeni pomoću PerkinElmer Spectrum Two FT-IR spektrometra.

6.1.1. Karakterizacija crvenog mulja

6.1.1.1. Hemijska analiza crvenog mulja

Hemijskom analizom crvenog mulja određen je njegov kvalitativni sastav prikazan u Tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav crvenog mulja

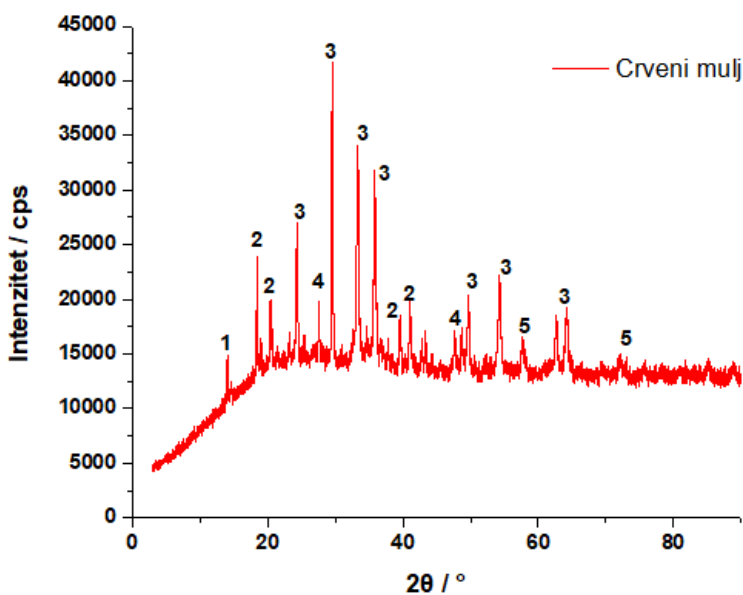
Oksidi	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂
mas %	15,53	44,36	24,02	1,01	8,28	0,97	0,32	5,51

Kvalitativna analiza pokazala je da je u sastavu crvenog mulja dominantno prisutan Fe₂O₃ (44,36 %), potom Al₂O₃ (24,02 %) i silicijum dioksid SiO₂ (15,53%). Analiza je utvrdila i prisustvo drugih oksida poput Na₂O, MgO, Na₂O, CaO, K₂O i TiO₂.

6.1.1.2. Redgenska difrakcija crvenog mulja (XRD analiza)

Difraktogrami svih prahova (crveni mulj, metakaolin i sintetisani geopolimer) su snimljeni na sobnoj temperaturi pomoću rendgenskog difraktometra Rigaku MiniFlex600, koji radi u parafokusnoj Brag-Brentano geometriji, sa izvorom rendgenskog Cu-K α zračenja ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) koristeći napon generatora od 40 kV i struju generatora od 15 mA. Uzorak je postavljan na stakleni nosač i difraktogrami su snimani u oblasti uglova 5–80° 2 θ , sa korakom skeniranja od 0,01° i brzinom prikupljanja podataka od 10,00° min⁻¹, koristeći D/teX Ultra2 MF detektor poluprovodničkog trakastog tipa sa direktnom detekcijom.

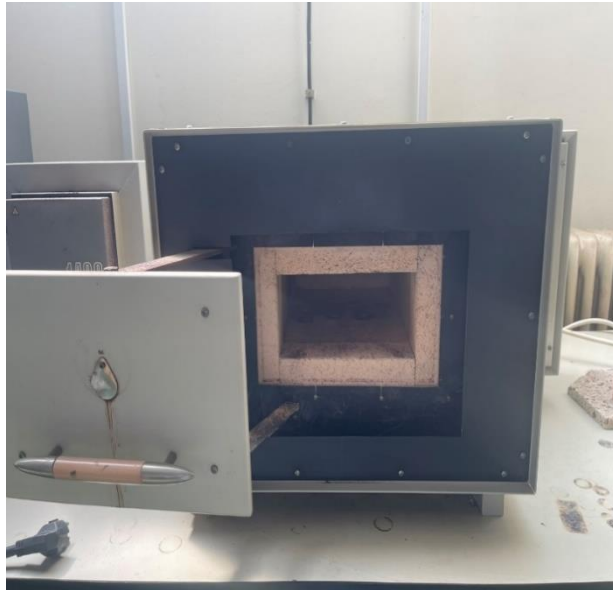
XRD analiza crvenog mulja (slika 10.) ukazuje da je polikristalan mineral koji sadrži [69,8]: alumohidrokalцит CaAl₂(CO₃)₂(OH)₄·3H₂O (**označeno sa 1**); gipsit Al(OH)₃ (**označeno sa 2**); hematit Fe₂O₃ (**označeno sa 3**); kalцит CaCO₃ (**označeno sa 4**) i kankrinit Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄(CO₃)₂ (**označeno sa 5**).



Slika 10. Difraktogram crvenog mulja

6.1.2 Karakterizacija metakaolina

Metakaolin, kao drugi prekursor u sintezi geopolimera, dobijen je žarenjem kaolina na temperaturi od 750°C u vremenu od 6h u laboratorijskoj peći (slika 11.).



Slika 11. Laboratorijska peć

6.1.2.1. Hemijska analiza metakaolina

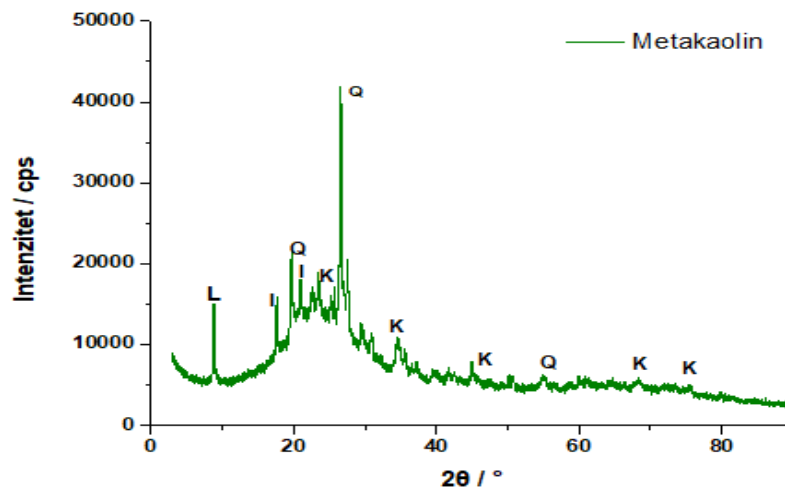
Hemijski sastav metakaolina prikazan u tabeli 2. ukazuje na dominantno prisustvo silicijum dioksida SiO_2 (52.26%), i Al_2O_3 (42.83%) koji su neophodni za proces geopolimerizacije, dok se ostali oksidi nalaze u znatno manjim količinama. Sadržaj tri glavna sastojka (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) u metakaolinu je veći od 70% kumulativno, kao i sadržaj reaktivnog $\text{SiO}_2 > 25$ mas % što potvrđuje njegovu veoma dobru pucolansku aktivnosti i primjenu za proizvodnju građevinskih materijala [70, 71, 72].

Tabela 2. Hemijski sastav metakaolina

Oxide	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	Na_2O	CaO	K_2O	TiO_2	ZnO
wt %	52.26	1.01	42.83	0.09	0.29	0.02	1.56	0.13	< 0.01

6.1.2.2. Rendgenska difrakcija metakaolina (XRD)

XRD analiza metakaolina prikazana na slici 12. pokazuje prisustvo sledećih minerala: ilita (I), liskuna (L), kvarca (Q) i kaolinita (K) [73,74].



Slika 12. XRD analiza metakaolina

6.2. Sinteza geopolimernog materijala

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

Kao alkalni aktivator je korišćen rastvor dobijen miješanjem NaOH koncentracije 10 mol dm⁻³ i rastvora vodenog stakla (6 mol dm⁻³) u masenom odnosu vodeno staklo: NaOH=2,5. Tako dobijen alkalni aktivator je ostavljen 48 sati na sobnoj temperaturi.

Za sintezu geopolimernih uzoraka upotrijebljene su različite količine crvenog mulja i metakaolina:

1. 20% metakaolina (MK) i 80% crveni mulj (CM)
2. 40% metakaolina (MK) i 60% crveni mulj (CM)
3. 60% metakaolina (MK) i 40% crveni mulj (CM)
4. 80% metakaolina (MK) i 20% crveni mulj (CM)

Proces sinteze geopolimera na bazi crvenog mulja i metakaolina uz dodatak alkalnog aktivatora se sastojao iz homogenizacije smješe čvrstih i tečnih komponenti u odnosu S/L=2.5. Tako dobijena homogenizovana smješa oblikovala se ručno i aplikovala u plastične kalupe u obliku valjka dimenzija d=3,3 cm, H=1,7 cm. Nakon aplikacije, plastični kalupi su stavljeni na treskalicu u vremenskom trajanju od 10 minuta u cilju otklanjanja zaostalog vazduha. Sušenje uzoraka u zatvorenim kalupima je vršeno 48h na temperaturi 65°C u sušnici, a potom su uzorci otvoreni sušeni na vazduhu u trajanju od 24h. Uzorci, izvađeni iz kalupa, su ostavljeni 28 dana na sobnoj temperaturi.

6.3. Određivanje čvrstoće na pritisak geopolimernog materijala

Čvrstoća na pritisak sintetisanih uzoraka geopolimera je određivana nakon 28 dana stajanja na vazduhu pri sobnoj temperaturi na presi tipa CONTROLS 20063 Cernusco s/N. Milano-Italy u laboratoriji Građevinskog fakulteta u Podgorici (slika 13).



Slika 13. Presa tipa CONTROLS 20063 Cernusco s/N. Milano-Italy

6.4. Ispitivanje procesa sorpcije jona teških metala na geopolimernom sorbentu

U cilju ispitivanja sorpcije teških metala na geopolimernim materijalima korišćeni su rastvori cinka i olova. Rastvor Zn (II) jona pripremljen je rastvaranjem cink sulfata ($\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) u dejonizovanoj vodi, dok je rastvor Pb (II) jona pripremljen rastvaranjem olovo nitrata ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) u dejonizovanoj vodi. Ispitivan je uticaj parametara sorpcije poput količine sorbenta, inicijalne koncentracije metala, pH vrijednosti i kontaktnog vremena. Proces ispitivanja vođen je na sobnoj temperaturi.

U cilju dobijanja homogenizovanog sorbenta, geopolimerni materijal je usitnjen u avanu sa tučkom. Rastvori za ispitivanje sorpcije su snimljeni na atomskom apsorpcionom spektrometru AAS (Atomic Absorption Spectrometer- Perkin Elmer PinAAcle 900F) prikazanom na slici 14.



Slika 14. Atomski apsorpcioni spektrometar (AAS -Atomic Absorption Spectrometer- Perkin Elmer PinAAcle 900F).

6.4.1. Ispitivanje uticaja pH vrijednosti rastvora

Zapremina od 25 cm³ rastvora metala koncentracije 50 mg dm⁻³ pomiješana je sa 0,5g geopolimernog sorbenta pri različitim pH vrijednostima (2,2; 3,5; 4,6; 5,1; 6,4 i 7) na magnetnoj miješalici u periodu od 2h. Podešavanje pH rastvora na željenu vrijednost je izvršena dodavanjem nitratne kiseline u rastvore Pb (II) jona i sulfatne kiseline za vodene rastvore Zn (II) jona, nakon čega je određivana koncentracija jona u filtratu na AAS-u.

6.4.2 Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena

Ispitivanje **uticaja kontaktnog vremena** je vršeno na sledeći način: 25 cm³ rastvora metala koncentracije 50 mg dm⁻³ pomiješa se sa 0,5 g 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 adsorpcije. Koncentracija jona određivana je iz filtrata, nakon miješanja na mješalici u toku 10, 20, 30, 40 i 60 minuta na AAS-u.

6.4.3. Ispitivanje uticaja doze sorbenta

Ispitivanje uticaja količine sorbenta je urađeno miješanjem različitih doza sorbenta: 0,1g; 0,2g; 0,5g; 1g; 2g i 3g i 25 cm³ rastvora metala koncentracije 50 mg dm⁻³ pri izabranoj pH vrijednosti i kontaktnom vremenu.

6.4.4. Ispitivanje uticaja početne koncentracije jona teškog metala

Na kraju je izvršeno i **ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije Pb (II) jona i Zn (II) jona** pri čemu su rastvori jona teškog metala različitih koncentracija od 10 do 120 mg dm⁻³ pomiješan je 0,5 g sorbenta uz prilagođavanje na izabranu pH vrijednost i miješanje na izabranom kontaktnom vremenu.

7. REZULTATI I DISKUSIJA

U *tabeli 3.* su prikazane vrijednosti čvrstoće na pritisak uzoraka geopolimera sintetisanih sa različitim procentom polaznih komponenti: crvenog mulja i metakaolina u čvrstoj fazi korišćenjem alkalnog aktivatora $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} + 6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ i masenim odnosom $S/L=2,0$.

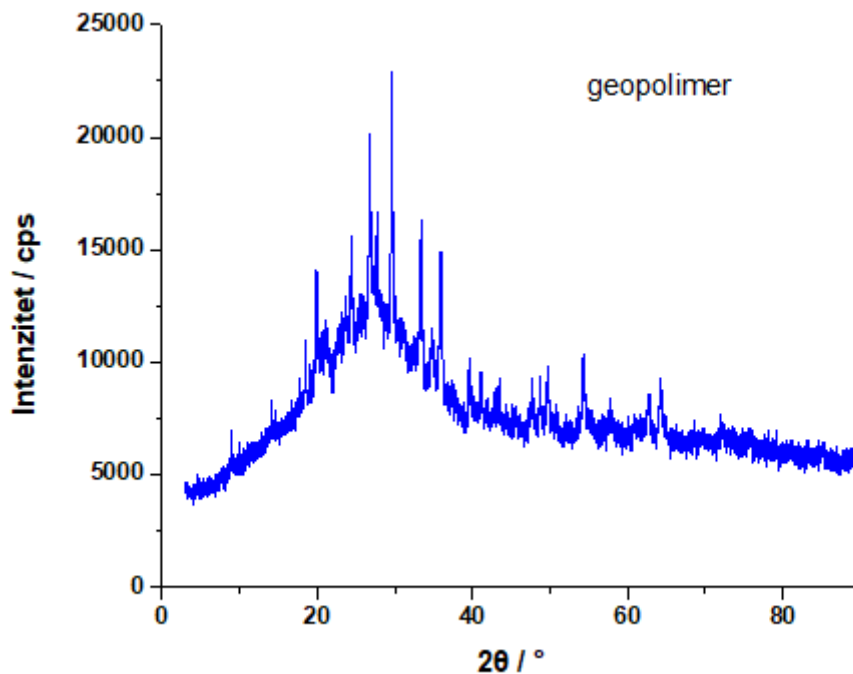
Tabela 3. Čvrstoća na pritisak uzoraka geopolimera G₁-G₄ sa $10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} + 6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$

UZORAK	Sastav geopolimera Čvrsta smješa: crveni mulj (CM) i metakaolin (MK)	Čvrstoća na pritisak (MPa)
G1	20 mas % metakaolina i 80% crvenog mulja	22,7
G2	40 mas % metakaolina i 60% crvenog mulja	26,49
G3	60 mas % metakaolina i 40% crvenog mulja	29,63
G4	80 mas % metakaolina i 20 % crvenog mulja	32,05

Najveću vrijednost čvrstoće na pritisak je pokazao geopolimer sa oznakom **G₄** (32,05 MPa) koji je korišćen u svim eksperimentima ispitivanja sorpcije jona olova i cinka.

7.1. Rendgenska difrakcija geopolimernog materijala (XRD)

Rendgenski difraktogram geopolimera G₄ je prikazan na slici 15.

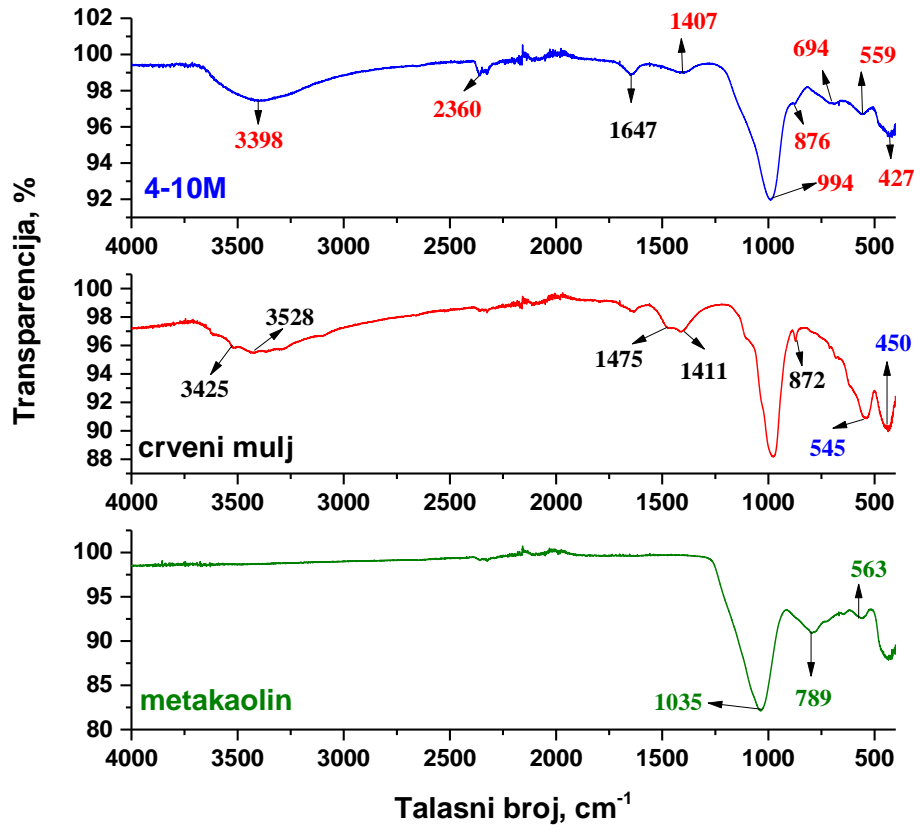


Slika 15. Rendgenski difraktogram geopolimera G₄

Rendgenska difrakciona analiza korišćenog geopolimernog sorbenta pokazuje, za geopolimere karakterističan, amorfni "brijeg" ili tzv. "halo" sa položajem u oblasti 18°-32° 2θ sa primjesama kristalne faze SiO₂ (α-kvarc) dominantno, koja se pojavljuje i kod metakaolina (slika 12.) [75]. Analizom dobijenih rezultata u ovom istraživanju uočava se da nove kristalne faze nisu nastale, jer alkalnom aktivacijom amorfna struktura geopolimera praktično ostaje ispod vrhova kristalnih faza [73]. Dio difraktograma koji ukazuje na prisustvo amorfne faze se pomjerio u širi opseg, što potvrđuje izvjesna preuređenja i odigravanje reakcije geopolimerizacije [71].

7.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) geopolimernog sorbenta

Na slici 16. su prikazani FTIR spektri uzoraka crvenog mulja, metakaolina i geopolimera G₄ (označen kao 4-10M) snimljeni u 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ regionu.



Slika 16. FTIR spektri crvenog mulja, metakaolina i geopolimera G₄

Na FTIR spektru crvenog mulja se uočava šira traka sa pikovima na 3425 cm⁻¹ i 3524 cm⁻¹ koji su u području istezanja OH veze u gipsitu [76]. Široka traka u spektru geopolimera u oblasti od 3000 – 3500 cm⁻¹ (sa maksimumom pika na 3398 cm⁻¹) i dva manja pika na 2360 cm⁻¹ i na 1647 cm⁻¹ predstavljaju vibraciono istezanje i deformacionu vibraciju OH i H – OH grupa iz molekula vode. Ovi pikovi se pripisuju atmosferskoj i vezanoj vodi u geopolimeru [77,78], što se ne uočava na spektru metakaolina. Pikovi na 1407 cm⁻¹ i 876 cm⁻¹ koji ukazuju na prisutnost karbonata [79]

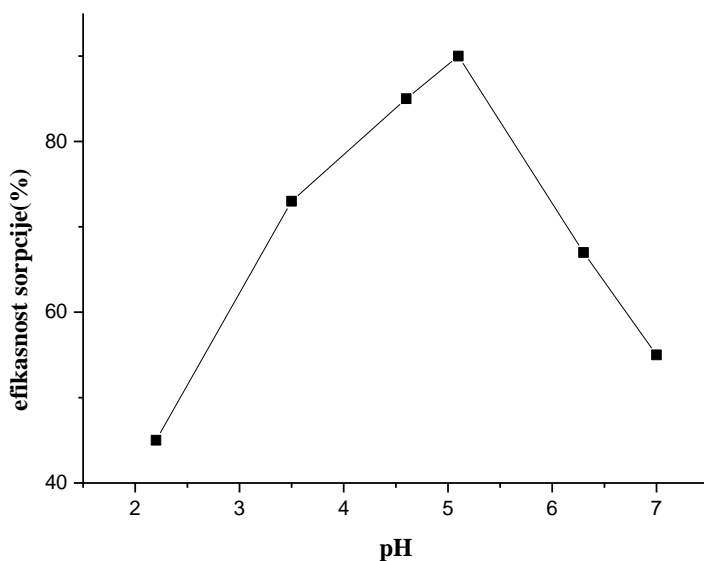
pomjereni su u odnosu na iste pikove u crvenom mulju. Prema nekim autorima geopolimernu strukturu karakterišu trake koje odgovaraju Si – O – Si i Si – O – Al vezama [77-80]. Prisustvo položaja glavnog Si – O – T (T = Si ili Al) asimetričnog vibracionog istežanja (najjača veza) je definisano kao tačka maksimalne transparentnosti u oblasti 1250 – 950 cm^{-1} i 420 – 500 cm^{-1} . Ovi pikovi odgovaraju "glavnoj vezi" u spektru geopolimera (pikovi na 994 cm^{-1} i 427 cm^{-1} –slika 16) [83]. Veza Si – O – Si je jača od Si – O – Al. Glavna široka traka pomjerena prema nižim frekvencijama na 994 cm^{-1} odgovara asimetričnom vibracionom istežanju karakterističnom za Si – O – Si and Al – O – Si veze novih reakcionih produkata nastalih alkalnom aktivacijom prekursora (crveni mulj i metakaolin) [81]. Talasni broj koji odgovara Si-O istežanju za metakaolin je detektovan na 1035 cm^{-1} [82]. U spektru uzorka geopolimera je takođe prisutan pik vibracionog istežanja na 559 cm^{-1} karakterističan za Fe – O vezu (460 – 560 cm^{-1}). Zbog simetričnog istežanja Si – O – Al mreže, zapaža se dodatni pik na 694 cm^{-1} u odnosu na FTIR spektre polaznih prekursora [83].

Promjena u položaju pikova karakterističnih za veze u geopolimernom materijalu ili promjena u intenzitetu IR pikova (na 994 cm^{-1} i 427 cm^{-1} –slika 16.) je povezana sa strukturnom reorganizacijom koja je posledica odigravanja reakcije geopolimerizacije.

7.3. Sorpcija jona olova na geopolimernom sorbentu

7.3.1. Uticaj pH vrijednosti rastvora i kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije jona olova

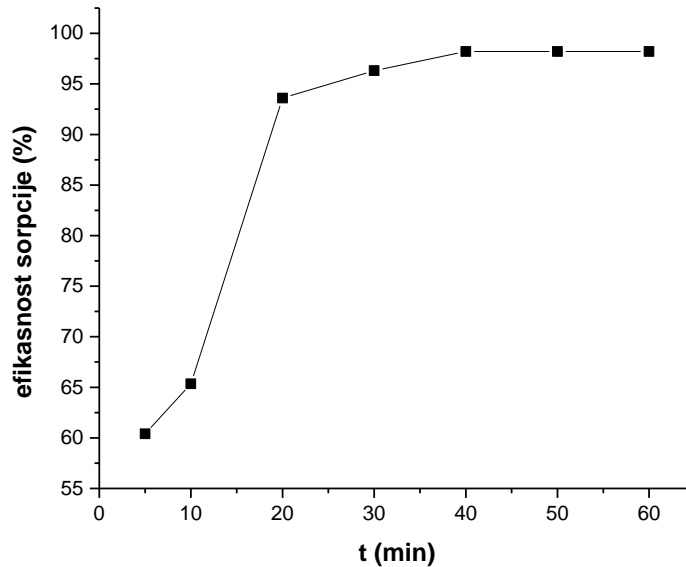
Na slici 17. prikazan je uticaj pH vrijednosti na efikasnost sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu.



Slika 17. Efikasnost sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora ($c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $t = 1 \text{ h}$)

Efikasnost sorpcije veoma zavisi od pH vrijednosti rastvora. Najveća efikasnost od 90% je postignuta pri $\text{pH} \approx 5$, zbog čega je ta pH vrijednost uzeta kao optimalna za dalje sorpcione eksperimente. Nizak procenat sorpcije metalnog jona pri nižim pH vrijednostima može se objasniti konkurencijom između H^+ i Pb (II) jona na dostupnim mjestima na površini sorbenta [59]. Sa porastom pH, u rastvoru je dominantan jon olova i njegova koncentracija predstavlja pogonsku silu za sorpciju na geopolimeru [84, 62]. Međutim, eksperimenti sorpcije Pb (II) jona na $\text{pH} > 7$ nisu se mogli izvesti zbog taloženja bijelog Pb (II) hidroksida u vodi [85]. Amer i saradnici [86] su ustanovili sličan trend uticaja pH na sorpciju Pb (II) , Zn (II) i Cd (II) jona na glini modifikovanoj polifosfatom.

Na slici 18. prikazani su rezultati ispitivanja uticaja kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu. Rastvori metalnog jona (25 cm^3) pomiješani su sa $0,5 \text{ g}$ sorbenta nakon čega su miješani u različitom vremenskom trajanju (5 min. , 10 min. , 20 min. , 30 min. , 40 min. , 50 min. i 60 min.) na magnetnim mješalicama, profiltrirani i na AAS-u je određivana koncentracija jona olova u filtratu.

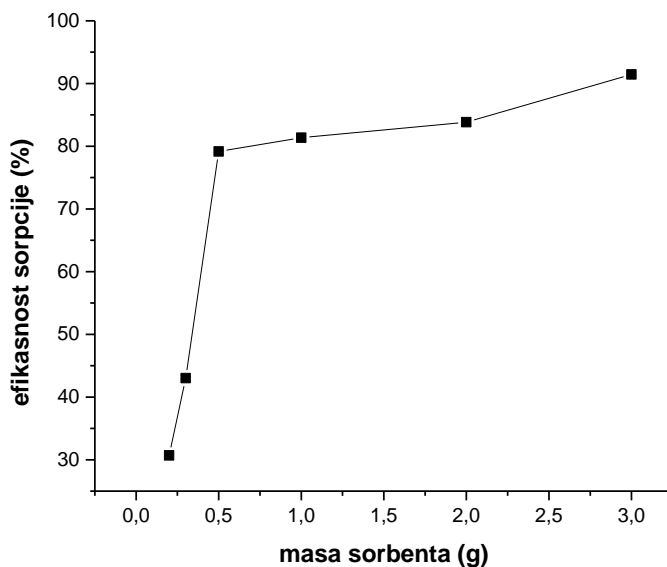


Slika 18. Efikasnost sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od kontaktnog vremena ($c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $pH = 5$; $m_{\text{sorbenta}} = 0,5 \text{ g}$)

Efikasnost sorpcije raste sa povećanjem vremena kontakta zbog činjenice da je broj aktivnih sorpcijskih mjesta na površina sorbenta u početku veći [87]. Brza sorpcija jona metala u početnoj fazi je vjerovatno posledica prisustva većeg broja dostupnih slobodnih mjesta na površini sorbenta za sorpciju jona sorbata. Brzina sorpcije se smanjuje već nakon 20 minuta i postaje konstantna nakon 40 min. zbog elektrostatičkih smetnji uzrokovanih već sorbovanim pozitivno naelektrisanim jonima metala i sporom difuzijom jona kroz pore sorbenta. Spora sorpcija takođe može biti posljedica manjeg broja dostupnih aktivnih mjesta na površini sorbenta [87, 59]. Za dalje eksperimente je korišćeno kontaktno vrijeme od 40 min.

7.3.2. Uticaj doze sorbenta i početne koncentracije jona olova na efikasnost sorpcije

Uticaj mase sorbenta na efikasnost sorpcije jona olova na korišćenom geopolimernom sorbentu je ispitana (slika 19.) u intervalu od 0,1g do 3g u 25 cm³ rastvora metala koncentracije 50 mg dm⁻³ na optimalnoj pH vrijednosti. Grafik pokazuje da efikasnost sorpcije naglo raste od 30% do 80% sa povećanjem mase sorbenta od 0,1g do 0,5g. Blagi porast efikasnosti sorpcije se nastavlja do dodatka 2g sorbenta i dostiže 90% za masu sorbenta 3g.

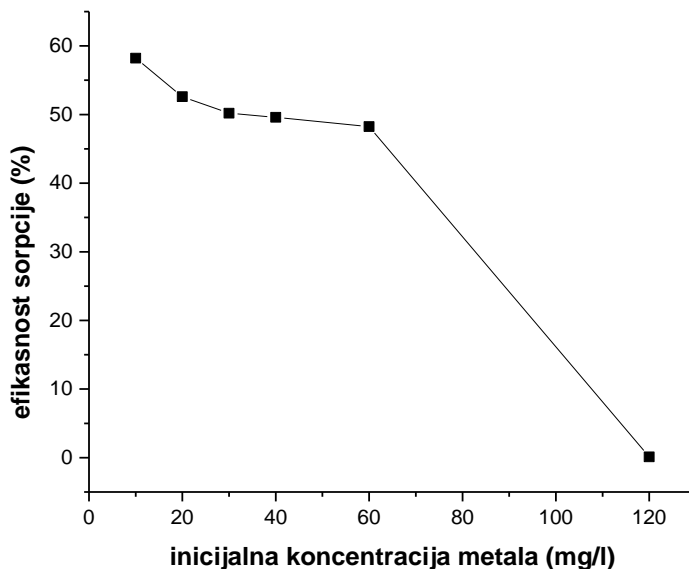


Slika 19. Efikasnost sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od mase sorbenta ($c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 5$; $t = 40 \text{ min.}$)

Sa povećanjem doze geopolimernog sorbenta, povećava i površina na kojoj mogu da se vežu joni metala, kao i broj dostupnih pora. Mnogi istraživači [58,88,89,90] su zaključili da efikasnost sorpcije raste sa povećanjem doze geopolimernog sorbenta.

Uticaj inicijalne koncentracije jona metala na efikasnost sorpcije je ispitivan pri različitim početnim koncentracijama jona olova: 10 mg dm⁻³, 20 mg dm⁻³, 30 mg dm⁻³, 40 mg dm⁻³, 50 mg dm⁻³, 60 mg dm⁻³, 70 mg dm⁻³ i 120 mg dm⁻³ (slika 20.). Rastvori su miješani sa 0,5 g sorbenta na

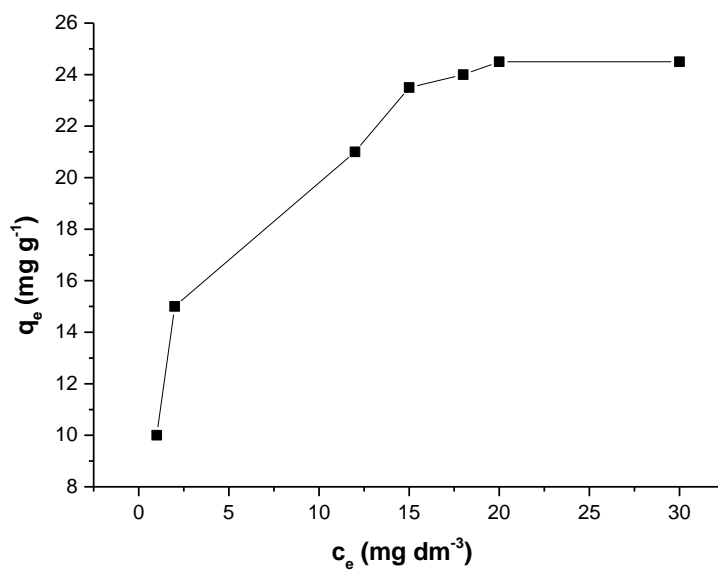
mješalici u trajanju od 40 minuta pri pH=5, filtrirani i koncentracija jona metala u filtratu određivana metodom AAS.



Slika 20. Efikasnost sorpcije jona olova na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od inicijalne koncentracije metala ($m=0,5g$; $pH=5$; $t= 40 \text{ min.}$)

Može se uočiti da efikasnost sorpcije blago opada sa porastom inicijalne koncentracije jona olova od 10 mg dm^{-3} do 70 mg dm^{-3} sa 60% na 47%, a onda se naglo smanjuje do ispod 5% pri koncentraciji jona metala od 120 mg dm^{-3} . Veća koncentracija jona metala u rastvoru dovodi do zasićenja površine sorbenta i smanjenja njegove aktivne dodirne površine [8].

Sorpciona izoterma Pb (II) jona na geopolimeru je predstavljena na slici 21.



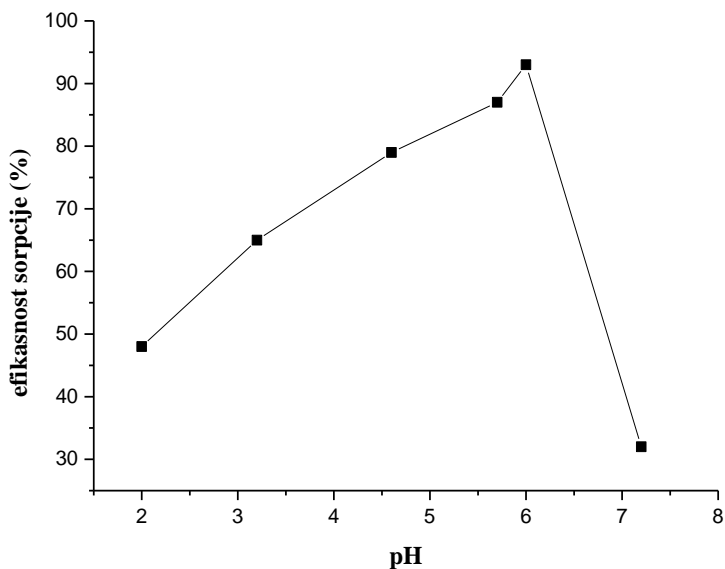
Slika 21. Sorpciona izoterma Pb (II) jona na geopolimernom sorbentu na 25 °C i pH=5

Maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije olova na geopolimernom sorbentu je $q_e = 24,5 \text{ mg g}^{-1}$ pri inicijalnoj koncentraciji jona metala 50 mg dm^{-3} .

7.4. Sorpcija jona cinka na geopolimernom sorbentu

7.4.1. Uticaj pH vrijednosti rastvora i kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije jona cinka

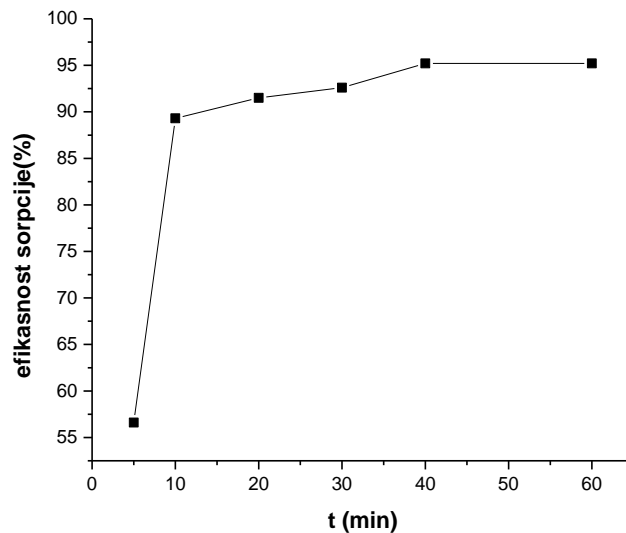
Na slici 22. prikazana je zavisnost efikasnosti sorpcije Zn (II) jona na geopolimernom sorbentu od pH vrijednosti.



Slika 22. Efikasnost sorpcije jona cinka na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora ($c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $t = 40 \text{ min}$)

Sa porastom pH vrijednosti efikasnost sorpcije Zn (II) jona raste do pH=6, nakon čega dolazi do njenog naglog opadanja na pH>6, pa je kao optimalna pH vrijednost za sorpciju Zn (II) jona uzeta pH=6. Pri višem pH, sa smanjenjem koncentracije H⁺ jona, konkurencija između Zn²⁺ i H⁺ jona za raspoložive položaje na negativno naelektrisanj površini sorbenta je manja. Joni olova imaju prednost, a efikasnost je velika. Za vrijednosti pH iznad 7,0 počinje se stvarati Zn (II) hidroksid [62].

Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost sorpcije jona cinka (slika 23.) pokazuje da je proces sorpcije jona zinka još brži nego u slučaju sorpcije Pb (II) jona (slika 18.). Već nakon 10 min. postiže se efikasnost sorpcije od oko 90%, zatim se malo povećava za oko 5% do postizanja vremena kontakta 40 min. i onda postiže konstantnu vrijednost.

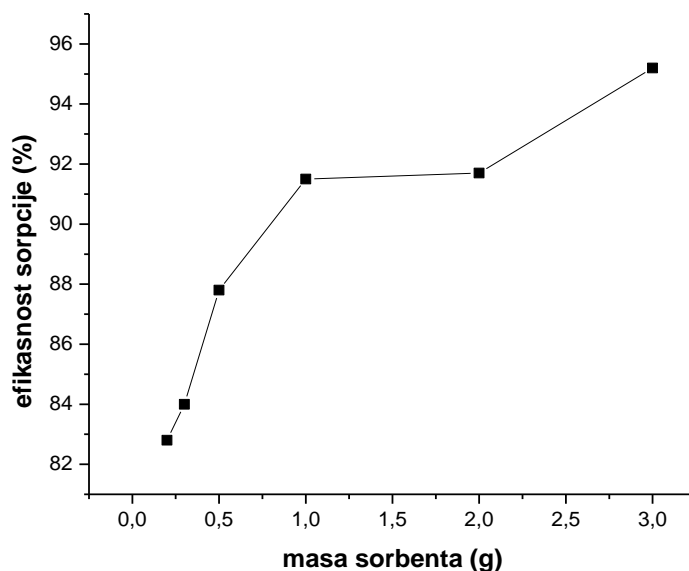


Slika 23. Efikasnost sorpcije jona cinka na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od kontaktnog vremena ($c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $pH=6$; $m_{\text{sorbenta}} = 0,5\text{g}$)

Zato je u narednim eksperimentima ispitivanja sorpcije jona zinka korišćeno kontaktno vrijeme od 40 min.

7.4.2. Uticaj doze sorbenta i početne koncentracije jona cinka na efikasnost sorpcije

Sličan trend povećanja efikasnosti sorpcije Zn (II) jona sa povećanjem doze sorbenta od 0,1g do 3g (slika 24.) se zapaža kao i kod procesa sorpcije Pb (II) jona (slika 19.). To je uzrokovano većom površinom sorbenta i većom dostupnošću aktivnih mjesta sorpcije.

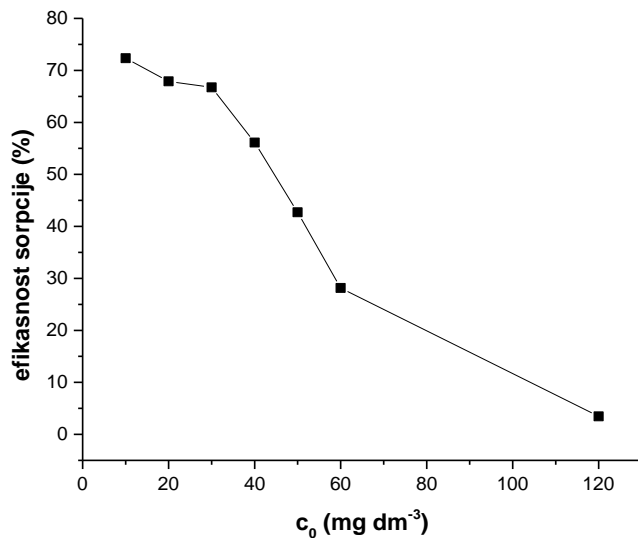


Slika 24. Efikasnost sorpcije jona cinka na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od mase sorbenta ($c_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH}=6$; $t = 40 \text{ min.}$)

Efikasnost sorpcije jona cinka se kreće od 82% do preko 95% pri svim korišćenim dozama sorbenta (slika 24.) Efikasnost sorpcije iznad 80% se postiže i pri manjim dozama sorbenta za razliku od efikasnosti sorpcije Pb(II) jona, koja pri manjim dozama sorbenta ima vrijednost od 30% do 80% (slika 19).

Uticaj početne koncentracije Zn (II) jona na efikasnost sorpcije na korišćenom sorbentu je ispitivana korišćenjem rastvora cinka različitih koncentracija: 10 mol dm^{-3} ; 20 mol dm^{-3} ; 30 mol dm^{-3} ; 40 mol dm^{-3} ; 50 mol dm^{-3} ; 60 mol dm^{-3} i 120 mg dm^{-3} . Zavisnost efikasnosti sorpcije Zn (II) jona od inicijalne koncentracije jona cinka (slika 25.) pokazuje njeno smanjenje sa povećanjem

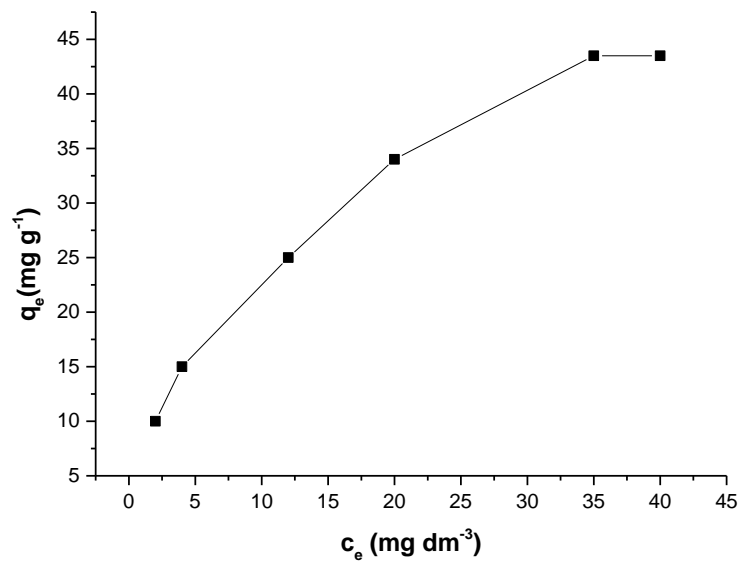
inicijalne koncentracije jona metala u rastvoru, pa je najveća efikasnost postignuta pri početnoj koncentraciji jona cinka od 10 mg dm^{-3} (73%).



Slika 25. Efikasnost sorpcije jona cinka na geopolimernom sorbentu u zavisnosti od inicijalne koncentracije metala ($m=0,5\text{g}$; $\text{pH}=6$; $t=40 \text{ min.}$)

Generalno, sa porastom koncentracije metalnih jona u rastvoru efikasnost sorpcije se smanjuje što se dovodi u vezu sa konkurentskim procesom difuzije metalnih jona kroz mikrokanale i pore u geopolimeru, koje postaju nedostupne za jone metala sprječavajući ih da prodju unutar geopolimera pa se sorpcija se događa samo na površini [59].

Sorpciona izoterma Zn (II) jona na geopolimeru prikazana na slici 26. pokazuje da maksimalni eksperimentalni sorpcioni kapacitet Zn (II) jona na geopolimernom sorbentu iznosi $q_e = 43,5 \text{ mg g}^{-1}$ pri inicijalnoj koncentraciji Zn (II) jona 50 mg dm^{-3} .



Slika 26. Sorpciona izoterma Zn (II) jona na geopolimernom sorbentu na 25 °C i pH=6

8. ZAKLJUČAK

U ovom radu je potvrđeno da se geopolimerni materijal sintetisan iz crvenog mulja, industrijskog otpada pri proizvodnji glinice u Kombinat aluminijuma iz Podgorice i metakaolina, dobijenog žarenjem kaolina na 750°C , postupkom alkalne aktivacije, može koristiti za sorpciju jona teških metala (olova i cinka).

Iz eksperimentalnog rada koji je sproveden u okviru ovog istraživanja mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Uzorak geopolimera sa najvećom vrijednošću čvrstoće na pritisak (32,05 MPa), dobijen alkalnom aktivacijom prekursora: 20 mas% crvenog mulja i 80 mas% metakaolina, pri odnosu čvrsto: tečno=2.0, je pogodan sorbent jona olova i cinka iz vodenih rastvora.

- Široki difrakcioni pik ili tzv. amorfni "brijeg" sa središtem u oblasti 18° - 32° 2θ je karakterističan za geopolimerne materijale.

- Na FTIR-ATR spektru odabranog uzorka geopolimera uočava se promjena položaja pikova na 994 cm^{-1} i 427 cm^{-1} koji odgovaraju asimetričnom vibracionom istežanju karakterističnom za Si-O-Si i Al-O-Si veze novih reakcionih produkata nastalih alkalnom aktivacijom prekursorskih materijala, kao i promjena u intenzitetu IR pikova u odnosu na crveni mulj i metakaolin što se dovodi u vezu sa strukturnom reorganizacijom koja je posledica odigravanja reakcije geopolimerizacije.

- Najveća efikasnost sorpcije jona olova od 90% je postignuta pri $\text{pH} \approx 5$, zbog čega je ta pH vrijednost uzeta kao optimalna za dalje sorpcione eksperimente. Eksperimenti sorpcije Pb (II) jona na $\text{pH} > 7$ nisu se mogli izvesti zbog taloženja bijelog Pb (II) hidroksida u vodi.

- Optimalna pH vrijednost za sorpciju Zn (II) jona je iznosila 6 (efikasnost sorpcije 95%). Iznad $\text{pH} = 7$ zapaženo je takođe taloženje hidroksida.

- Sorpcija oba jona je u početku veoma brza dostižući vrijednosti efikasnosti sorpcije preko 90%. Brzina sorpcije jona olova se usporava već nakon 20 minuta i postaje konstantna nakon 40 min. Već nakon 10 min. postiže se efikasnost sorpcije od oko 90% za jone cinka, a zatim se malo povećava za oko 5% do postizanja vremena kontakta 40 min. kada ima konstantnu vrijednost. Iz

tih razloga je zaključeno da je optimalno kontaktno vrijeme sorpcije za oba jona teških metala 40 min.

- Efikasnost sorpcije i jona olova i jona cinka raste sa povećanjem doze geopolimernog sorbenta što je posledica veće površine sorbenta i većeg broja dostupnih aktivnih mjesta za sorpciju jona.

- Porast inicijalne koncentracije jona olova od 10 mg dm^{-3} do 70 mg dm^{-3} dovodi u početku do blagog pada efikasnosti sorpcije sa 60% na 47%, a onda se ona naglo smanjuje do ispod 5% pri koncentraciji jona metala od 120 mg dm^{-3} . Maksimalni sorpcioni kapacitet jona olova pri korišćenim eksperimentalnim uslovima iznosi $24,5 \text{ mg g}^{-1}$.

- Zavisnost efikasnosti sorpcije Zn(II) jona od inicijalne koncentracije jona cinka pokazuje njeno smanjenje sa povećanjem inicijalne koncentracije jona metala u rastvoru, pa je najveća efikasnost postignuta pri početnoj koncentraciji jona cinka od 10 mg dm^{-3} (73%). Maksimalni eksperimentalni sorpcioni kapacitet jona cinka iznosi $43,5 \text{ mg g}^{-1}$.

-Generalno, veća koncentracija jona teških metala u rastvoru dovodi do zasićenja površine sorbenta i smanjenja njegove aktivne dodirne površine.

9. LITERATURA

1. Davidovits J. (1976) Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature 815 polycondensation of aluminosilicate polymers, IUPAC International Symposium on 816 Macromolecules, Stockholm 49-67
2. Carsten K. (2013) Metakaolin based geopolymers to encapsulate nuclear waste. Imperial College London 2:32-33
3. Cătănescu i., Georgescu M., Melinescu A. (2012) Synthesis and characterization of geopolymer binders from fly ash. Upb Scientific Bulletin 74
4. Timakul P., Rattanaprasit W., Aungkavattana P. (2016) Enhancement of compressive strength and thermal shock resistance of fly ash-based geopolymer composites. Construction and Building 1064 Materials 121:653-658
5. Sturm P., Gluth G.J.G., Brouwers H.J.H., Kühne H.C. (2016) Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. Construction and Building Materials 124:961-966.
6. Sefiu Abolaji Rasaki, Zhang Bingxue, Rohiverth Guarecuco, Tiju Thomas, Yang Minghui (2019) Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: a critical review 1-2
7. Khan, I. & Azizi K., Azizli & Sufian, Suriati & Aamir, Sada & Ali khan, Rahmat & Ullah, Hafeez & Man, Zakaria. (2014). Geopolymers as a Sustainable Binder of 21st Century 1-4
8. Goranović S. (2021), Ispitivanje mehanizma i kinetike sorpcije teških metala na geopolimernim materijalima
9. Parcesepa E, Limab C, Maddaloni G. a, Maria Rosaria Pecce (2022), Engineering properties of geopolymer concrete: a review, 446-449
10. Davidovits J (2008) Geopolymer. In: Davidovits J (ed) Geopolymer: chemistry and applications, 2nd edn. Institut Géopolymère, Saint-Quentin
11. Sotelo-Piña C., Aguilera-González E., Martínez-Luévanos A., (2018) Geopolymers: Past, Present, and Future of Low Carbon Footprint Eco-Materials 13
12. Alehyen S, Achouri M., Taibi M (2017) Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer. J Mater Environ Sci 8(5):1783–1796
13. Zivica V, Pallou MT, Krizma M (2014) Geopolymer cements and their properties: a review. Build Res J 61(2):85–100
14. Kosor T, (2017) Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljnih na letećem pepelu, Doktorska disertacija

15. Joseph, Davidovits. 2017. Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers. Geopolymer Institute
16. Davidovits J., (1999) Proc. 2nd Intern. Conf. "Geopolymere '99", France
17. Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D., (2000) Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorg. Mater* 2(4), 309-317
18. Davidovits J (2002) 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. In: Keynote conference on geopolymer conference, pp 1–16
19. Ahmad L. Almutairi a, Bassam A. Tayeh b, Adeyemi Adesina c, Haytham F. Isleem d, Abdullah M. Zeyad (2021) Potential applications of geopolymer concrete in construction v-15
20. Z. Zhang, X. Yao, H. Zhu, (2010), Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete: I. Basic properties *Appl. Clay Sci.*, 49 (1) pp. 1-6
21. Alehyen S, Achouri MEL, Taibi M (2017) Characterization, microstructure and properties of fly ash-based geopolymer. *J Mater Environ Sci* 8(5):1783–1796
22. Ettahiri, Youssef & Bouargane, Brahim & fritah, kamal & Akhsassi, Brahim & Pérez-Villarejo, Luis & Aziz, Ayoub & Bouna, L. & Benlhachemi, Abdeljalil & Novais, Rui. (2023). A state-of-the-art review of recent advances in porous geopolymer: Applications in adsorption of inorganic and organic contaminants in water. p 13
23. Rangan, D. Hardjito and B. V. Perth. (2005). Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Australia: Curtin- University of Technology
24. Castillo H, Collado H, Droguett T, Sánchez S, Vesely M, Garrido P, Palma S. (2021) Factors Affecting the Compressive Strength of Geopolymers: A Review *Minerals*, 11(12)
25. Karşlıoğlu Kaya, Asena & Onur, Mehmet. (2021). Geopolymers in Soil Stabilization from Past to Present.
26. Dimas, D., Giannopoulou, I., Papias, D., 2009. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *J. Mater. Sci.* 44 (14), 3719–3730
27. Gupta, Piyush & Nagpal, Garima & Gupta, Namrata. (2021). Fly ash-based geopolymers: an emerging sustainable solution for heavy metal remediation from aqueous medium. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. p. 3
28. Feng, D., Provis, J. L., & Deventer, J. S. (2012). Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(2), 565-572

29. Huseien, Ghasan & Mirza, Jahangir & Ismail, Mohammad. (2016) Theory of geopolymer synthesis
30. López M, C. & Araiza, J. & Ramírez, Alejandro & Rubio-Avalos, José-Carlos & Perez Bueno, Jose & Muñoz-Villareal, M. & Ventura-Ramos, E. & Vorobiev, Yuri. (2009). Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer. *Inorganic Materials*. 45. 1429-1432
31. Khalaf A., Kopecskó K. (2021) Properties of red-mud-based geopolymers in the light of their chemical composition Budapest University of Technology and Economics, Faculty of Civil Engineering, Dept. of Engineering and Geotechnics, Hungary 1-5
32. Rasaki S., Bingxue Z., Rohiverth Guarecuco, Tiju T., Minghui Y., (2018) Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: a critical review, *Journal of Cleaner Production* 10-11
33. 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
34. Talha Ghafoor a, Qasim S. Khan a, Asad U. Qazi a, M. Neaz Sheikh b, M.N.S. Hadi b, (2021) Influence of alkaline activators on the mechanical properties of fly ash based geopolymer concrete cured at ambient temperature Author links open overlay panelM. V: [273](#)
35. Santiago A., Palomo A. (2001) Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures Author links open overlay 25-30
36. Khale D. and Chaudhary R. (2007), Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing Its Development: A Review, *Journal of Materials Science* 42(3):729-746
37. A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, (2014) A review on alkaline activation: new analytical perspectives, *Materiales de Construcción*, Vol. 64. No.315
38. Soyer-U., Kardelen K. and Sezen. (2015). Evolution of Structural Characteristics and Compressive Strength in Red Mud-Metakaolin Based Geopolymer Systems. Department of Chemical Engineering, Bogazici University
39. Deventer JSJ and Xu H. (2003). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *Mineral Engineering*, Vol. 82
40. Sen Raychaudhuri S, Basak A. (2021), in *Studies in Natural Products Chemistry*
41. Bradl H, (2002), *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation* Volume 6. London: Academic Press

42. Nriagu JO. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature.*; 338: 47–49
43. N. Loh, H.-P. Loh, L.K. Wang, M.-H.-S. (2016) Health effects and control of toxic lead in the environment *Nat. Resour. Control Process.*, 233–284
44. A.P. Das, S. Ghosh, (2018) Bioremediation of manganese from mining waste materials, *Mater. Today Proc.* (5) 2381–2390,
45. X. Zhang, L. Yang, Y. Li, H. Li, W. Wang, B. Ye (2012) Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China *Environ. Monit. Assess.*, (4) 184
46. Gautam P. K., Gautam R. K., Banerjee S., Chattopadhyaya M. C., Pandey J. D. (2016). “Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies,” in *Heavy Metals*. ed. Pathania D. (New York: Nova Science Publishers, Inc.), 101–130
47. Haiyan W., Stuanes A. O. (2003). Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou City, Hunan Province. China. *Water Air Soil Pollut.* 147, 79–107.
48. Zou, Y. et al (2016), Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environ. Sci. Technol.* 50, 7290–7304
49. Yang, X. et al. (2019), Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chem. Eng. J.* 366, 608–621
50. Lata S., Singh P.K., Samadder S.R. (2015) Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12:1461–1478.
51. Cheng TW, Lee ML, Ko MS, Ueng TH, Yang SF (2012) The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Appl Clay Sci* 56: 90–96
52. Alouani M, Saufi H, Moutaoukil G, Alehyen S, Nematollahi B, Belmaghraoui W, Taibi M (2021) Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: state-of-the-art review. *J Environ Chem Eng* 9(2):105095
53. Tee How T., Kim Hung M., Sai Hin Lai and Tung-Chai L. (2022) Geopolymer as an Adsorbent in Wastewater Treatment Process Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Universiti Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia 2 College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha, Hunan, China p. 1-9
54. Patra, J., S. Panda, and N. Dhal, (2020) Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review, *Int. J. Res. Biosci.* 6, pp. 1-7

55. Xu, J.; Li, M.; Zhao, D.; Zhong, G.; Sun, Y.; Hu, X.; Sun, J.; Li, X.; Zhu, W.; Li, M.; et al. (2022) Research and Application Progress of Geopolymers in Adsorption: A Review. *Nanomaterials*. volume 3
56. Wang S., Li L., Zhu Z.H., (2007) Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, ,139(2), 254–259
57. López F.J., Sugita S., Takaomi K. (2014) Cesium-adsorbent Geopolymer Foams Based on Silica from Rice Husk and Metakaolin, *Chem. Lett.* 2014, 43(1), 128–130
58. Francisco J. López, Satoshi Sugita, Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi, (2014) Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2, 16-27
59. Maingi F. M., Ng'ang'a M. M., Mwangi H., Mbuvi H. M. and Abdulhameed A., (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)*, 11(8),46-54
60. Guzman L. and Javier F., (2014) Study of Geopolymer Adsorbents Prepared from Metakaolin and Rice Husk Silica for Targeting to Heavy Metal Capture, *Energy and Environment Science Nagaoka University of Technology*
61. Mladenović N., Kljajević Lj., Nenadović S., Ivanović M., Čalića B., Gulicovski J., Trivunac K, (2020) The Applications of New Inorganic Polymer for Adsorption Cadmium from Waste Water, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 554–563
62. Trivunac K., Kljajević Lj., Nenadović S., Gulicovski J., Mirković M., Babić B., Stevanović S., Microstructural Characterization and Adsorption Properties of Alkali-Activated Materials Based on Metakaolin, *Science of Sintering*, 2016, 48, 209-220
63. Darmayanti L., Notodarmodjo S., Damanhuri E. and Mukti R.R., (2018) Removal of Copper (II) Ions in Aqueous Solutions by Sorption onto Alkali Activated Fly Ash 147
64. Vučenović P., (2016) Ravnoteža sorpcije bakrovih jona na modificiranom geopolimeru, diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Hemijsko-tehnološki fakultet,
65. Javadian H., Ghorbani F., Tayebi H., Hosseini Asl S., (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.
66. Al-Zboon K., Al-Smadi B., (2019) Al-Harabsheh M., Al- Khawaldh S. Adsorption Modeling of Cr⁺³ on Volcanic Tuff-Based Geopolymer, *Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences* 10(1), 35-45

67. López F.J., Sugita S., Tagaya M., Kobayashi T. (2014) Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 02:07-12
68. Duan P., Yan C., Zhou W., Ren D. (2016) Development of fly ash and iron ore tailing based porous 830 geopolymer for removal of Cu (II) from wastewater. *Ceramics International* 42:13507-13518.
69. Tao A., Danni Z., Yao Z., Jingshan Z., Xin Y. and Yanhui N, (2021) The Effect of Red Mud Content on the Compressive Strength of Geopolymers under different curing
70. Badogiannis E, Tsivilis S., V. Papadakis, E. Chaniotakis, in: R.K. Dhir, P.C. Hewlett, L.J Cetenyi, (2002) *Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, Dundee, UK, pp. 81–90, 188
71. Ivanović M. M, (2021) *Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu*, 189
72. B. Ilić, (2016) *Doktorska disertacija, Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Novom Sadu*, 190
73. Zidi. Z., Ltifi M., Z. Ben Ayadi and L. El Mir, (2019) Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer, *Journal of Asian Ceramic Society*, 7(4), 524-535
74. B. Potparić, (2018) *Uticaj sastava sirovinske mješavine i vrste organskog modifikatora mikrostrukture na osobine hibridnih geopolimera, Magistarski rad, Metalurško-tehnološki fakultet*,
75. Ivanović M, Kljajević Lj., Gulicovski J., Petković M., I. Jankovic-Castvan, D. Bučevac, S. Nenadović, (2020) The effect of the concentration of alkaline activator and aging time on the structure of metakaolin based geopolymer, *Science of sintering*, Vol. 52,
76. Ramírez, A.; Gómez, L.; Müller, A.J.; Rojas de Gáscue, B., (2022) Characterization and Modification of Red Mud and Ferrosilicomanganese Fines and Their Application in the Synthesis of Hybrid Hydrogels, *Polymers* 14, 4330
77. Kamseu, E., Lancellotti I, Sglavo V. M., Modolo L., C. Leonelli, (2016) Design of inorganic polymer mortar from ferricalsialic and calisialic slags for indoor humidity control, *Mater.* 9 6, 410–428
78. Ferone C, Liguori B, Capasso I, Colangelo F, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio, Thermally treated clay sediments as geopolymer source material, *Appl. Clay Sci.*, 107 (2015), 195–204

79. Nenadović S., Kljajević LJ., Nenadović M, Mirković M, Marković S, Rakočević Z, (2015), Mechanochemical treatment and structural properties of lead adsorption on kaolinite (Rudovci, Serbia), *Environ. Earth Sci.*, 73 7669–7677
80. Kljajević LJ., Nenadović S, Nenadović M, Bundaleski N, Todorović B., Pavlović V. and Rakočević Z., (2017) Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples, *Ceram. Int.*, 43 9, 6700–6708
81. Kumar S., (2015) *Eco-efficient masonry bricks and blocks*, 1st ed., Woodhead Publishing, 311–328
82. Snežana S. Nenadović, Ljiljana M. Kljajević, Maja A. Nešić, Marijana Ž. Petković, Katarina V. Trivunac, Vladimir B. Pavlović, (2017) Structure analysis of geopolymers synthesized from clay originated from Serbia, *Environ Earth Sci* 76:79
83. Bošković I., Vukčević M., Nenadović S., Mirković M., Stojmenović M, Pavlović V. and Kljajević Lj, Characterization of red mud/metakaolin-based geopolymers as modified by Ca (OH)₂, *Materiali in tehnologije / Materials and technology* 53 (2019) 3, 341–348,
84. Mladenović N., Ivanović M., Kljajević Lj., Nenadić S., Gulicovski J., Pavlović V. i Trivuna K. (2018). Primjena alumosilikatnih polimera na bazi metakaolina u adsorpciji jona kadmijuma iz otpadnih voda. *Beograd: Tehnika- Novi materijali* 7
85. Sen Gupta, S., and Bhattacharyya, K. G. (2008) Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*; 87: 46–58.
86. Amer, M. W., Khalili, F. I., and Awwad, A. M. (2010) Adsorption of lead, zinc and cadmium ions on polyphosphate-modified kaolinite clay. *Environmental Chemistry*, 2: 001–008.
87. Dubey, A., and Shiwani, S. (2012) Adsorption of lead using a new green material obtained from Portulaca plant. *International Journal of Environmental Science and Technology* ;9: 15–20.
88. Al-Zboon, K., Al-Harashseh, M., Falah, B.H. (2011). fly ash based geopolymer for Pb removal. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3): 414–421.
89. Al-Zboon, K.K., Al-Smadi, B.M., Al-Khawaldah, S. (2016). Natural Volcanic Tuff-Based Geopolymer for Zn Removal: Adsorption Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Study. *Water Air Soil Pollution*, 227(7): 227-248.
90. Trivunac K, Kljajević Lj, Nenadović S., Gulicovski J., Mirković M., Babić B. Stevanović S, (2016). Microstructural Characterization and Adsorption Properties of Alkali-Activated Materials Based on Metakaolin. *Science of Sintering*, 48, 209-220