

# Ravnoteža sorpcije bakrovih iona na geopolimeru

---

**Banožić, Ivana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:075859>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-01**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKROVIH IONA NA GEOPOLIMERU**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVANA BANOŽIĆ**

**Matični broj: 132**

**Split, srpanj 2016.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**

**MATERIJALI**

**RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKROVIH IONA NA GEOPOLIMERU**

**DIPLOMSKI RAD**

**IVANA BANOŽIĆ**

**Matični broj: 132**

**Split, srpanj 2016.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**MATERIALS**

**EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER IONS ON GEOPOLYMER**

**DIPLOMA THESIS**

**IVANA BANOŽIĆ**

**Parent number: 132**

**Split, july 2016.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

**Mentor:** dr. sc. Mario Nikola Mužek, znanstveni suradnik

**Pomoć pri izradi:**

### RAVNOTEŽA SORPCIJE BAKROVIH IONA NA GEOPOLIMERU

Ivana Banožić, 132

**Sažetak:** Ovim radom ispitana je sorpcija bakrovih iona na geopolimeru u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $3,373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $13,458 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $17,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $23,627 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $29,559 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 300 K, brzini miješanja od  $150 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 48 h, na česticama geopolimera sintetiziranog iz letećeg pepela klase F promjera  $d < 90 \mu\text{m}$ . Ispitan je utjecaj ravnotežnih koncentracija bakrovih iona na ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona. Uočen je porast ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru ( $q_e$ ) s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) do određene vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije bakrovih iona na geopolimeru pri zadanim uvjetima ( $300 \text{ K}$ ,  $150 \text{ okr min}^{-1}$ ,  $48 \text{ h}$ ) i ona iznosi  $q_{max} = 1,169 \text{ mmol g}^{-1}$ . Nakon toga, dolazi do laganog pada te ponovnog rasta. Dobiveni eksperimentalni podatci su testirani na Langmuirovom, Hillovom, Bauduovom i Fritz-Schlünderovom adsorpcijskom modelu. Najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Hillov adsorpcijski model što upućuje na zaključak kako se radi o monomolekularnoj sorpciji bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata na homogenu površinu sorbensa..

**Ključne riječi:** geopolimer, sorpcija, bakar, izoterme.

**Rad sadrži:** 47 stranica, 15 slika, 5 tablica, 0 priloga, 37 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Jelica Zelić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Svilović - član
3. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan. sur. - član-mentor

**Datum obrane:** 8. srpnja 2016.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate study of chemical technology, Orientation: Materials**

**Scientific area:** Tehnical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.

**Mentor:** dr. sc. Mario Nikola Mužek, research associate

**Technical assistance:**

### EQUILIBRIUM SORPTION OF COPPER IONS ON GEOPOLYMER

Ivana Banožić, 132

**Abstract:** In this diploma thesis sorption of copper ions on geopolymer depending on different initial concentrations of copper ions solutions ( $3,373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $13,458 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $17,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $23,627 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $29,559 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) was investigated. The experiment was conducted at a constant temperature of 300 K, a stirring speed of 150 rpm for 48 h, on the geopolymer particles (synthesized from fly ash Class F) diameter  $d < 90$  microns. The influence of the equilibrium concentration of copper ions on equilibrium amount of sorbed copper ions was investigated. An increase is evident in the equilibrium amount of copper ions sorbed on geopolymer ( $q_e$ ) with the increase in equilibrium concentration of copper ions in the solution ( $c_e$ ) to a certain value, which represents the maximum experimental sorption capacity of copper ions on geopolymer in the given conditions (300 K, 150 rpm, 48 h) with the value of  $q_{max} = 1,169 \text{ mmol g}^{-1}$ . After that, the values slightly decrease and increase again. Results obtained were tested on Langmuir, Hill, Baudu i Fritz-Schlünder adsorption model. Hill adsorption model showed the best agreement with the experimental data and it can be concluded that sorption of copper ions on homogeneous sorbent surface from aqueous solution of copper(II) nitrate trihydrate is a monolayer sorption process.

**Keywords:** geopolymer, sorption, copper, isotherms.

**Thesis contains:** 47 pages, 15 pictures, 5 tables, 0 contributions, 37 literary references

**Original in:** Croatian

**DeefenceCommittee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Jelica Zelić, PhD, full prof.         | chair person |
| 2. Sandra Svilović, PhD, associate prof. | member       |
| 3. Mario Nikola Mužek, PhD               | supervisor   |

**Defence date:** 8. srpnja 2016.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju  
Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Maria Nikole  
Mužeka, znan. sur. u razdoblju od siječnja do lipnja 2016. godine.*



## **Zahvala**

*Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru dr. sc. Mariu Nikoli Mužeku, znan. sur. koji mi je pomogao pri provedbi eksperimentalnog dijela i pisanju ovog rada, i što je u svakom trenutku bio spreman pomoći i imao strpljenja za mene.*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Jelici Zelić i izv. prof. dr. sc. Sandri Svilović na pomoći u ispravljanju rada.*

*Zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima i kolegama na podršci tijekom studiranja.*

*I na kraju, najveću zaslugu za moje postignuće pripisujem svojim roditeljima koji su uvijek bili uz mene i bez kojih ne bih bila u mogućnosti ostvariti svoje ciljeve.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- ✚ Pripremiti otopine bakrova(II) nitrata trihidrata u destiliranoj vodi različitih početnih koncentracija.
- ✚ Pripremiti suspenzije dodatkom geopolimera otopinama bakrovih iona i provesti sorpciju u šaržnom reaktoru.
- ✚ Ispitati utjecaj različitih početnih koncentracija bakrova(II) nitrata trihidrata na ravnotežu sorpcije bakrovih iona na geopolimeru.
- ✚ Odrediti sorpcijsku izotermu koja najbolje opisuje ravnotežu sorpcije bakrovih iona na geopolimeru analizom dobivenih eksperimentalnih podataka.

## SAŽETAK

Ovim radom ispitana je sorpcija bakrovih iona na geopolimeru u ovisnosti o različitim početnim koncentracijama otopina bakrovih iona ( $3,373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $13,458 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $17,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $23,627 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $29,559 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Eksperiment je proveden pri stalnoj temperaturi od 300 K, brzini miješanja od  $150 \text{ okr min}^{-1}$ , u trajanju od 48 h, na česticama geopolimera sintetiziranog iz letećeg pepela klase F promjera  $d < 90 \text{ }\mu\text{m}$ . Ispitan je utjecaj ravnotežnih koncentracija bakrovih iona na ravnotežnu količinu sorbiranih bakrovih iona. Uočen je porast ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru ( $q_e$ ) s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) do određene vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije bakrovih iona na geopolimeru pri zadanim uvjetima (300 K,  $150 \text{ okr min}^{-1}$ , 48 h) i ona iznosi  $q_{max} = 1,169 \text{ mmol g}^{-1}$ . Nakon toga, dolazi do laganog pada te ponovnog rasta. Dobiveni eksperimentalni podatci su testirani na Langmuirovom, Hillovom, Bauduovom i Fritz-Schlünderovom adsorpcijskom modelu. Najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Hillov adsorpcijski model što upućuje na zaključak kako se radi o monomolekularnoj sorpciji bakrovih iona iz vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata na homogenu površinu sorbensa.

**Ključne riječi:** geopolimer, sorpcija, bakar, izoterme.

## SUMMARY

In this diploma thesis sorption of copper ions on geopolymer depending on different initial concentrations of copper ions solutions (3,373 mmol dm<sup>-3</sup>, 7,780 mmol dm<sup>-3</sup>, 13,458 mmol dm<sup>-3</sup>, 17,780 mmol dm<sup>-3</sup>, 23,627 mmol dm<sup>-3</sup> i 29,559 mmol dm<sup>-3</sup>) was investigated. The experiment was conducted at a constant temperature of 300 K, a stirring speed of 150 rpm for 48 h, on the geopolymer particles (synthesized from fly ash Class F) diameter  $d < 90$  microns. The influence of the equilibrium concentration of copper ions on equilibrium amount of sorbed copper ions was investigated. An increase is evident in the equilibrium amount of copper ions sorbed on geopolymer ( $q_e$ ) with the increase in equilibrium concentration of copper ions in the solution ( $c_e$ ) to a certain value, which represents the maximum experimental sorption capacity of copper ions on geopolymer in the given conditions (300 K, 150 rpm, 48 h) with the value of  $q_{max} = 1,169$  mmol g<sup>-1</sup>. After that, the values slightly decrease and increase again. Results obtained were tested on Langmuir, Hill, Baudu i Fritz-Schlünder adsorption model. Hill adsorption model showed the best agreement with the experimental data and it can be concluded that sorption of copper ions on homogeneous sorbent surface from aqueous solution of copper(II) nitrate trihydrate is a monolayer sorption process.

**Keywords:** geopolymer, sorption, copper, isotherms.

## SADRŽAJ

<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. GEOPOLIMERI.....</b>	<b>4</b>
1.1.1. Definicija geopolimera.....	4
1.1.2. Sirovine za pripremu geopolimera.....	6
1.1.3. Alkalijski aktivatori.....	9
1.1.4. Mehanizam geopolimerizacije.....	10
1.1.5. Svojstva i primjena geopolimernih materijala.....	12
<b>1.2. LETEĆI PEPEO.....</b>	<b>13</b>
1.2.1. Klasifikacija letećeg pepela.....	13
1.2.2. Kemijski sastav letećeg pepela.....	13
1.2.3. Fizikalna svojstva letećeg pepela.....	14
1.2.4. Minerali u letećem pepelu.....	14
1.2.5. Primjena letećeg pepela.....	14
<b>1.3. IONSKA IZMJENA.....</b>	<b>15</b>
1.3.1. Svojstva ionskih izmjenjivača.....	16
1.3.2. Primjena ionskih izmjenjivača.....	17
<b>1.4. ADSORPCIJA.....</b>	<b>18</b>
1.4.1. Adsorpcijske izoterme.....	19
<b>1.5. TEŠKI METALI.....</b>	<b>22</b>
1.5.1. Bakar.....	23
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. MATERIJALI.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2. INSTRUMENTI.....</b>	<b>27</b>
2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija.....	29
<b>2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....</b>	<b>30</b>
2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru.....	30
<b>2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA.....</b>	<b>31</b>
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH</b>	

<b>IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA</b>	
<b>U OTOPINI NAKON 48 SATI POMOĆU MATHCADA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH</b>	
<b>NA GEOPOLIMERU POMOĆU MATHCADA.....</b>	<b>34</b>
<b>3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU</b>	
<b>KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA .....</b>	<b>35</b>
<b>3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI .....</b>	<b>37</b>
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>42</b>
<b>5. LITERATURA .....</b>	<b>44</b>

**UVOD**

Viktor Glukhovsky i kasnije Pavel Krivenko razvili su 1950.-ih godina alkalijski aktivirane sustave, koji sadrže kalcijev silikat hidrat (CSH) i alumosilikatne faze, koji su korišteni za izgradnju visokih zgrada u Ukrajini.<sup>1</sup> Budući da se geološki proces transformacije nekih vulkanskih stijena u zeolite odvija tijekom formiranja sedimentnih stijena pri niskim temperaturama i tlaku, Glukhovsky je bio prvi koji je pretpostavio da bi se takav proces mogao provoditi i u sustavima nalik cementnim sustavima. Novonastali alkalijski alumosilikatni sustavi nalik cementnim sustavima su prvotno nazvani „silikatna tla“.<sup>1</sup> Godine 1972. Joseph Davidovits pod nazivom „geopolimer“ opisuje trodimenzionalni alumosilikat koji nastaje pri niskim temperaturama.<sup>1</sup> Prema Davidovitsu, geopolimerizacija je reakcija čvrstih alumosilikatnih materijala s alkalijskom otopinom pri čemu nastaju ekološki prihvatljivi anorganski polimeri - geopolimeri s dobrim mehaničkim svojstvima. Danas mnoštvo imena opisuje ovaj materijal: alkalijska keramika, hidrokeramika, geocement, anorganski polimerni beton, alkalijski aktivirani cementi, itd., dok je najprikladniji široki pojam koji opisuje proizvedene materijale anorganski polimer.<sup>2</sup>

Iako geopolimeri posjeduju izuzetna svojstva, njihova široka primjena je ograničena zbog nedostatka detaljnijih znanstvenih saznanja. Trenutna loša komercijalizacija i primjena geopolimerne tehnologije dijelom je zbog nedovoljno istražene njihove kemijske prirode. Promjene u mehaničkim i termičkim svojstvima su jedan od glavnih razloga zbog kojih se geopolimeri još uvijek komercijalno i industrijski ne primjenjuju. Eksperimentalne varijacije mogu biti posljedica neprikladne pripreme uzoraka ili loše kvantifikacije parametara sustava. Glavna zapreka koju geopolimeri moraju prevladati kako bi postali industrijski prihvaćen materijal je uglavnom vezana uz ukorijenjen položaj portlandskog cementa. Drugi problem koji se mora uzeti u obzir je da je industrija prilično konzervativna u usvajanju novih tehnologija i proizvoda koji će zamijeniti postojeće.

Kako bi se prevladale ove zapreke, potreban je stalan i intenzivniji rad znanstvene zajednice.

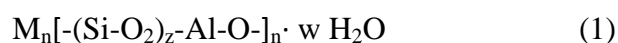


## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. GEOPOLIMERI

### 1.1.1. Definicija geopolimera

Prema J. Davidovitsu, geopolimeri su čvrsti, stabilni i otporni na visoke temperature anorganski materijali koji u prisutstvu alkalijskih aktivatora, procesima hidrolize i polimerizacije; tzv geopolimerizacije, očvršćuju pri niskim temperaturama.<sup>3</sup> Sastoje se od 3D (trodimenzionalne) polimerne mreže Si-O-Si sa SiO<sub>4</sub> i AlO<sub>4</sub> – tetraedrima povezanih zajedničkim kisikovim atomima. Njihova empirijska formula glasi:

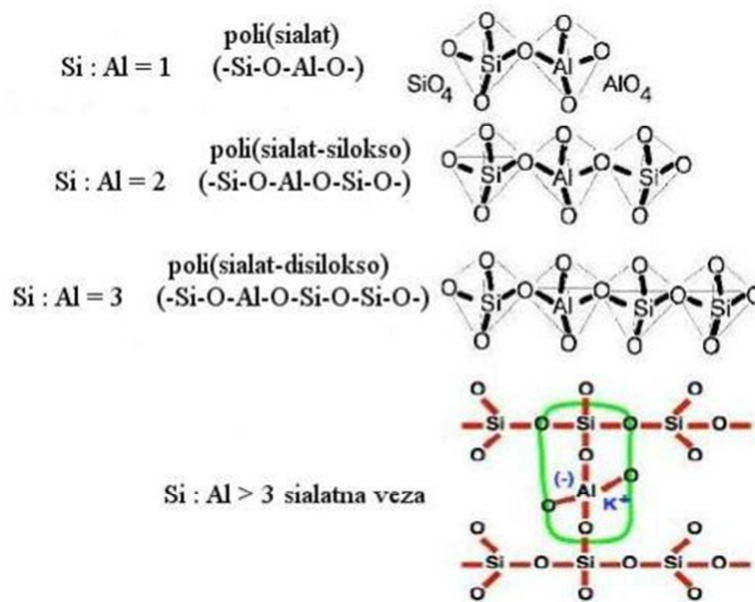


gdje je M – alkalijski kation (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>), n – stupanj polimerizacije, z – 1, 2, 3 (omjer Si/Al).

Uloga prisutnih kationa (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>) je neutralizacija negativnog naboja aluminija u tetraedarskoj koordinaciji, dok promjenjivi omjer Si/Al (z = 1, 2, 3) u 3D mreži silikata određuje svojstva i područje primjene.

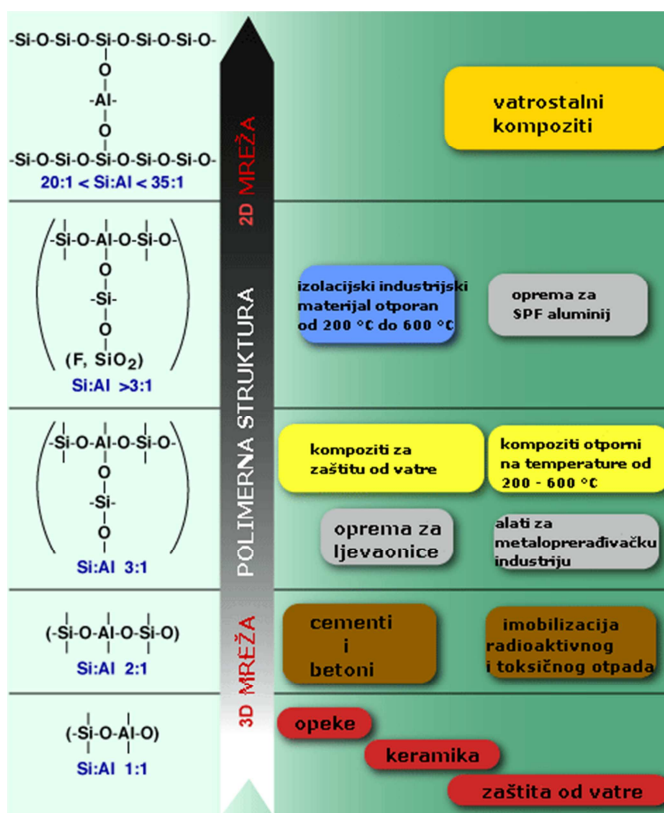
Davidovits uvodi pojam poli(sialati) za kemijske spojeve na bazi alumosilikata. Sialat je kratica za silicijev oksid(okso)-aluminij. Poli(sialati) su lančasti i prstenasti polimeri koji se sastoje od Si<sup>4+</sup> i Al<sup>3+</sup> u tetraedarskoj koordinaciji s kisikom i oni tvore amorfnu do polukristalnu strukturu. Lance i prstenove međusobno povezuju sialatni mostovi.

Na slici 1.1. dan je shematski prikaz strukture geopolimera, (a) ovisno o omjeru Si/Al, i (b) sialatna veza među pojedinim poli(sialatima).



*Slika 1.1. Shematski prikaz strukture geopolimera, (a) ovisno o omjeru Si/Al, i (b) sialatna veza među pojedinim poli(sialatima).<sup>4</sup>*

Mogućnosti primjene geopolimera su raznolike (slika 1.2.) i ovise o Si/Al omjeru.



*Slika 1.2. Primjena geopolimera ovisno o Si/Al omjeru.<sup>5</sup>*

Geopolimeri pripadaju istoj grupi alumosilikata kao i zeoliti, ali su uglavnom amorfne strukture i posjeduju različita svojstva od zeolita.

Tijekom geopolimerizacije, miješanjem alumosilikatnog praha s alkalijском otopinom nastaje pasta koja očvrstne u geopolimer. Kako nema dovoljno vremena, ni prostora da se gel ili pasta razviju u dobro kristaliziranu strukturu upravo to predstavlja temeljnu razliku između geopolimera i zeolita. Nakon kratkog vremena vezanja i stvrdnjavanja, geopolimeri s čvrsto upakiranom, polukristalnom strukturom pokazuju bolja svojstva od zeolita koji imaju kristalnu strukturu. Proces geopolimerizacije uključuje faze ispiranja, difuzije, kondenzacije te otvrdnjavanja dok sinteza zeolita uključuje faze prednukleacije, nukleaciju i rast kristala. Osim toga, za sintezu geopolimera su potrebne znatno niže temperature nego za sintezu zeolita.<sup>1</sup>

### 1.1.2. Sirovine za pripremu geopolimera

Prvi korak u pripremi geopolimera je odabir sirovine. Sirovina (slika 1.3.) može biti bilo koji materijal s visokim udjelom aluminijskog oksida i silicijevog oksida, bez obzira je li nastao prirodno (gline iz Zemljine kore) ili je dio otpadnog industrijskog materijala. Najčešće korištene sirovine za pripremu geopolimera su: leteći pepeo, metakaolin, kaolinske gline, troska visoke peći, smjesa letećeg pepela i troske, smjesa letećeg pepela i metakaolina, smjesa troske i metakaolina, smjesa troske i crvenog mulja te smjese letećeg pepela i nekalciniranih materijala poput kaolina.<sup>4</sup>

Reaktivnost sirovine odabrane za pripremu geopolimera ovisi o: sadržaju reaktivnog SiO<sub>2</sub>, udjelu amorfne faze, veličini čestica i sadržaju kalcija.<sup>6</sup>

Toplinski obrađeni materijali, koji se koriste u procesu geopolimerizacije, povoljniji su od materijala koji nisu prošli termičku obradu, jer rezultiraju produktima većih mehaničkih čvrstoća, za razliku od produkata koji su dobiveni alkalijском aktivacijom prirodnih sirovina. Razlog tome je što se termičkom obradom mijenja njihova unutarnja struktura i povećava udio njihove amorfne faze pa samim time termički obrađene sirovine imaju viši stupanj reaktivnosti.

Sirovine za pripremu geopolimera se dijele prema kemijskom sastavu u dvije grupe:

- sirovine s visokim sadržajem kalcijevog oksida (primjerice troska visoke peći)
- sirovine s niskim sadržajem kalcijevog oksida (primjerice leteći pepeo klase F).

Ovisno o kojoj grupi sirovine se radi, razlikuju se dva modela po kojima se odvija alkalijская aktivacija. Prvi model je aktivacija troske i ostalih sirovina s visokim

sadržajem kalcija s umjerenom alkalijskom otopinom u kojoj kao produkt nastaju CSH faze. U drugom modelu se odvija alkalijska aktivacija metakaolina ili drugih aluminosilikatnih sustava te dolazi do stvaranja polimera visokih mehaničkih čvrstoća.<sup>7</sup>



*Slika 1.3. Sirovine za pripremu geopolimera a) leteći pepeo; b) metakaolin.*<sup>8,9</sup>

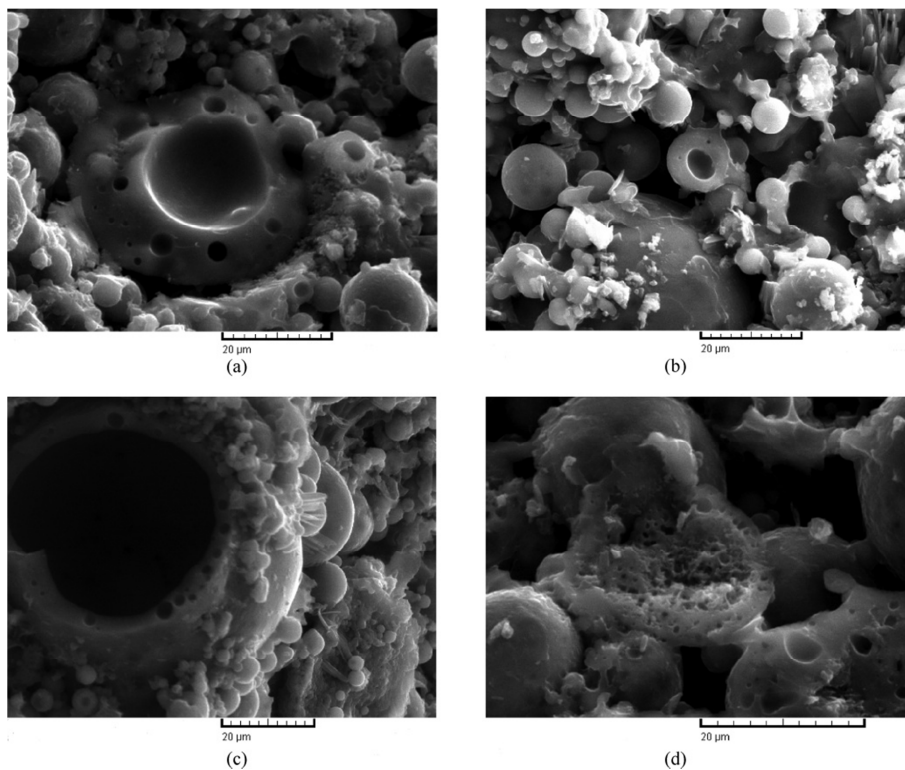
Reaktivni  $\text{SiO}_2$  predstavlja važnu komponentu u polaznoj sirovini jer je povezan sa sadržajem silicija iz kojeg proizlazi Si/Al omjer koji utječe na strukturu i svojstva konačnog proizvoda. Sastav, struktura i svojstva reakcijskih produkata dobivenih alkalijskom aktivacijom metakaolina ili letećeg pepela ovise o specifičnoj površini, sastavu i vrsti početne sirovine, koncentraciji i količini alkalijskog aktivatora. Najbolje osobine su zamijećene kod smjese  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  u omjeru 3,0-3,8, s omjerom  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  od oko 1. Nađeno je da promjene u omjeru  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  izvan ovog raspona rezultiraju sustavima s nižim mehaničkim čvrstoćama. De Silva<sup>10</sup> je pokazao da mješavine s visokim omjerom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  rezultiraju amorfnim polimerom koji sadrži Na-Al-Si faze (geopolimer), dok mješavine s niskim omjerom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  stvaraju čestice koje sadrže Na-Al-Si faze, a koje nisu prisutne u smjesama s višim omjerom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Još jedno važno svojstvo sirovine je finoća njezinih čestica koja ima važnu ulogu u razvoju mehaničkih svojstava produkata. Što su čestice finije, to imaju veću površinu pa raste kontaktna površina među reaktantima i povećava se brzina odvijanja reakcije. Mehanička čvrstoća raste finoćom čestica sirovine, ali samo do određenih granica, nakon čega slijedi nagli pad čvrstoće.

Mikrostruktura, fizička, mehanička, kemijska i toplinska svojstva jako ovise o vrsti sirovine od koje je pripremljen geopolimer.<sup>11</sup>

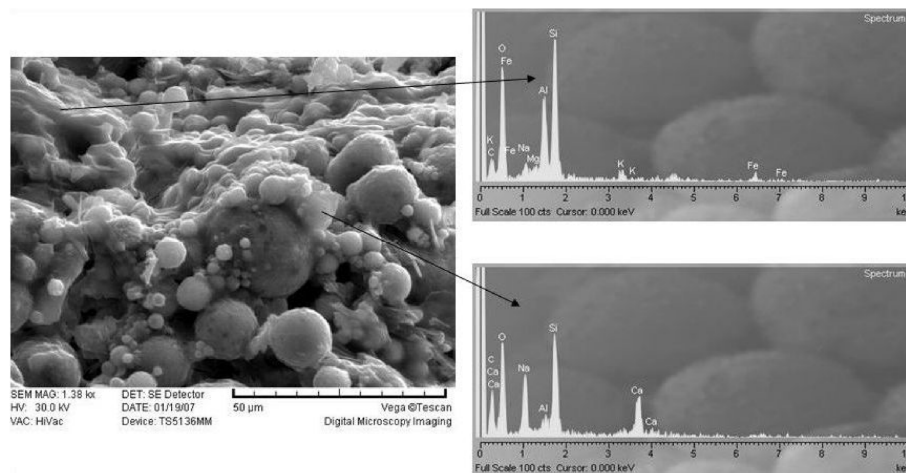
### 1.1.2.1. Geopolimer sintetiziran iz letećeg pepela klase F

Slike 1.4. i 1.5. prikazuju SEM/EDS analizu geopolimera sintetiziranog iz letećeg pepela klase F.<sup>10</sup> Uočava se amorfni alumosilikatni gel koji predstavlja glavni reakcijski produkt zajedno s neizreagiranim česticama letećeg pepela. Mikrostruktura je izrazito nehomogena, a matrica je ispunjena kuglastim česticama letećeg pepela različite veličine. Neizreagirane čestice letećeg pepela ukazuju na nepotpunu reakciju geopolimerizacije, a koja ovisi o reaktivnosti upotrijebljenog letećeg pepela.



*Slika 1.4. SEM snimke geopolimera sintetiziranog iz letećeg pepela klase F.<sup>10</sup>*

EDS analiza gela potvrđuje da se gel uglavnom sastoji od faza koje sadrže Na-Si-Al. Osim Na, Si i Al, u gelu se mogu uočiti i male količine Fe, Ca, K i Mg koje predstavljaju faze letećeg pepela koje nisu otopljene alkalijskom aktivacijom, a koje se tijekom alkalijske aktivacije mogu raspršiti kroz gel. Različita topljivost faza u alumosilikatnom gelu određuje udaljenost ovih ostataka od površine čestica letećeg pepela. Svojstva nastalog geopolimernog sustava ovise o sastavu i reaktivnosti letećeg pepela koji je korišten, kao i o početnom omjeru  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  u smjesi, dok predobrada sirovine, zatim miješanje sirovina različite reaktivnosti te izbor odgovarajućeg aktivatora utječu na postizanje različitih svojstava geopolimernog produkta.<sup>10</sup>



*Slika 1.5. SEM/EDS analiza geopolimera sintetiziranog iz letećeg pepela klase F.<sup>10</sup>*

### 1.1.3. Alkalijski aktivatori

Alkalijski aktivator je važna komponenta za alkalijsku aktivaciju odabrane sirovine.

Naziv alkalijski aktivator je ustaljen iz razloga što se reakcije alkalijske aktivacije mogu odvijati samo u jako lužnatom mediju.

V. D. Glukhovskiy<sup>12</sup> je alkalijske aktivatore podijelio u šest grupa:

- ✚ hidroksidi, MOH
- ✚ soli slabih kiselina,  $M_2CO_3$ ,  $M_2SO_3$ ,  $M_3PO_4$
- ✚ silikati,  $M_2O \cdot nSiO_3$
- ✚ aluminati,  $M_2O \cdot nAl_2O_3$
- ✚ alumosilikati,  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$
- ✚ soli jakih kiselina,  $M_2SO_4$ .

Slovo M predstavlja alkalijski kation.

Najčešći alkalijski aktivatori koji se koriste za pripremu geopolimera su jake lužine NaOH ili KOH u kombinaciji s Na - vodenim staklom ( $Na_2SiO_3$ ) ili K - vodenim staklom ( $K_2SiO_3$ ). Vodeno staklo pridonosi lakšem i bržem odvijanju same reakcije jer olakšava otapanje primarnog materijala. U reakciji polimerizacije veliki utjecaj ima koncentracija odabranog aktivatora. Visoka koncentracija hidroksidnih iona povećava

pH vrijednost sustava čime se omogućava otapanje aluminija i silicija, dok je kalcijev hidroksid slabo topljiv u lužnatom mediju. Samim time, u sustavu neće biti dovoljno kalcija za formiranje kalcij silikat hidratnih (CSH) faza, već će kao glavni produkt nastajati alumosilikati koji se temelje na natriju. Alumosilikati će vezati hidroksidne ione na svoju strukturu čime se smanjuje njihov sadržaj u otopini, a samim time opada i pH vrijednost sustava. Opadanjem pH raste topljivost kalcijevog hidroksida što dovodi do stvaranja CSH gela kao sekundarnog produkta reakcije. Ukoliko se u sustav dodaje alkalijski aktivator niže koncentracije, niži pH će omogućiti otapanje kalcijevog hidroksida u dovoljnoj količini za nastajanje CSH gela. Zbog niske pH vrijednosti, u sustavu neće biti dovoljno otopljenih silicijevih i aluminijskih vrsta za stvaranje alkalijskih alumosilikata. Međutim, količina otopljenog silicija će biti dovoljna za stvaranje CSH gela u reakciji s kalcijem.

#### **1.1.4. Mehanizam geopolimerizacije**

Literaturnim pregledom se može ustanoviti kako proces geopolimerizacije nije još do kraja rasvijetljen. Postoji više načela i modela po kojima se odvijaju reakcije geopolimerizacije, ali u suštini se sastoje od nekoliko osnovnih koraka, kao što su: otapanje Si i Al iz polaznih alumosilikatnih sirovina u alkalijskom mediju, prijenos otopljenih vrsta, njihova polikondenzacija te stvaranje trodimenzionalne mreže alumosilikatne strukture. Jedan od modela geopolimerizacije su predložili Duxson i suradnici<sup>2</sup>, a koji je prikazan na slici 1.6.





*Slika 1.6. Duxsonov model geopolimerizacije.<sup>2</sup>*

Reakcijski mehanizam prikazan na slici 1.6. prikazuje ključne procese koji se odvijaju pri transformaciji krutog alumosilikatnog materijala u sintetski alkalijski alumosilikat. Iako su prikazani jedan ispod drugog, ovi procesi se uglavnom odvijaju istovremeno. Otapanjem krutog alumosilikatnog materijala procesom alkalijske hidrolize uz dodatak vode nastaju aluminatne i silikatne vrste. Nakon što su u otopini prisutne vrste oslobođene otapanjem u vodenoj fazi (aluminatne i silikatne), dolazi do stvaranja alumosilikatnih vrsta te se formira smjesa silikata, aluminata i alumosilikatnih vrsta. Otapanje alumosilikatne sirovine brzo se odvija pri visokom pH i stvara se prezasićena alumosilikatna otopina što rezultira stvaranjem geopolimernog gela. Ovim procesom se oslobađa voda koja se koristila pri otapanju. Voda igra ulogu reakcijskog medija, ali se nalazi i unutar pora gela. Ovaj tip gel strukture se obično naziva dvofazni, gdje alumosilikatni gel i voda tvore dvije faze. Nakon procesa geliranja, sustav se nastavlja

preuređivati i reorganizirati te nastaje trodimenzionalna alumosilikatna struktura karakteristična za geopolimere.

#### **1.1.5. Svojstva i primjena geopolimernih materijala**

U posljednjih nekoliko godina vidljiv je tehnološki napredak u razvoju geopolimera. Ova nova generacija materijala je pronašla primjene u svim područjima industrije: automobilskoj, zrakoplovnoj, metalurgiji, građevinarstvu, cementu i betonu, keramici i plastičnoj industriji, gospodarenju otpadom, umjetnosti i ukrasima.<sup>13</sup>

Posjeduju izvanredna svojstva kao što su otpornost prema kemikalijama, vatrostalnost i nezapaljivost te visoka čvrstoća.<sup>14</sup>

Bitno je naglasiti da se kod geopolimera emitira 80 do 90 % manje CO<sub>2</sub>, za razliku od proizvodnje portlandskog cementa i samim time se smanjuje efekt staklenika i globalno zatopljenje. Geopolimeri su idealni za primjenu u okolišu jer zbog svoje karakteristične strukture mogu imobilizirati štetne tvari iz prirodnih voda i otopina, iz opasnih i radioaktivnih otpada i toksičnih materijala.<sup>13</sup>

U svojoj strukturi zadržavaju Cu, Zn, Pb i Bi, ali imaju slabu mogućnost zadržavanja oksianionskih metaloida kao što su As, Mo, B, Cr, V i Wo. Efekt fizičkog zadržavanja ovih elemenata ovisi o poroznosti geopolimera koja je određena uvjetima njegovanja. Zbog odličnih mehaničkih svojstava poput razvoja čvrstoća, tvrdoće, puzanja i ponašanja pri toplinskoj obradi, nalaze veliku primjenu u građevinskoj industriji.<sup>14</sup>

Geopolimerni kompoziti posjeduju tri glavna svojstva koja im daju prednost nad keramikom, plastikom i organskim kompozitnim materijalima, a to su: geopolimere je lako napraviti i ne zahtijevaju visoku temperaturu, imaju veću toleranciju topline od organskih kompozita - neće gorjeti bez obzira koliko puta se pokušaju zapaliti, posjeduju jednako dobra mehanička svojstva kao i organski kompoziti te su netopljivi u organskim otapalima.<sup>13</sup>

## 1.2. LETEĆI PEPEO

Termin „leteći pepeo“ prvi se put spominje u stručnoj literaturi 1937. Leteći pepeo je nusproizvod u termoelektranama koje kao gorivo koriste ugljen. To su jako fine, pretežno kuglaste, staklaste čestice koje se uklanjaju iz sagorijevnih plinova sustavima za pročišćavanje ispušnih plinova.<sup>15</sup>

Leteći pepeo je prema nastanku mineralni dodatak, a prema svojstvima spada u pucolane jer aktivno sudjeluje u procesu hidratacije cementa.<sup>16</sup>

### 1.2.1. Klasifikacija letećeg pepela

U specifikacijama za leteće pepele ističu se dvije značajke: veličina čestica i sadržaj pucolanski aktivnog SiO<sub>2</sub>, odnosno sadržaj kalcijeva oksida. Prema tim značajkama propisuje se može li neki leteći pepeo biti upotrijebljen za danu namjenu.<sup>17</sup>

Europska norma EN 450 (1994.) (*Fly ash concrete Definitions, requirements and quality control*), koja je na snazi u europskim državama koje su članice CEN (*Comite Europeen de Normalisation*), specificira kriterije kakvoća za leteće pepele koji se koriste za beton u tim europskim državama te razlikuje leteće pepele s obzirom na sadržaj CaO i dijeli ih u dvije skupine:<sup>17</sup>

- ✚ leteći pepeo s niskim sadržajem CaO ( $\text{CaO} \leq 5 \text{ mas. \%}$ ) - klasa V
- ✚ leteći pepeo s visokim sadržajem CaO ( $\text{CaO} \leq 15 \text{ mas. \%}$ ) - klasa W.

Američka norma specifikacija ASTM C 618 (*Standard specification for coal fly ash or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete*), dijeli leteće pepele u dvije skupine:<sup>17</sup>

- ✚ leteći pepeo s niskim sadržajem CaO (manje od 5 mas. %), klasa F
- ✚ leteći pepeo s visokim sadržajem CaO (15-40 mas. %), klasa C.

### 1.2.2. Kemijski sastav letećeg pepela

Kemijski sastav letećeg pepela ovisi o vrsti upotrijebljenog ugljena. Čine ga oksidi silicija (SiO<sub>2</sub>), aluminijski oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kalcija (CaO), željeza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnezija (MgO), titana (TiO<sub>2</sub>), sumpora (SO<sub>3</sub>), natrija (Na<sub>2</sub>O) i kalija (K<sub>2</sub>O). Najvažniji su oksidi silicija i željeza, SiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koji zajedno čine oko 45-50 % ukupnog pepela. Nesagoreni ugljik je još jedan bitni sastojak svih pepela.<sup>15</sup>

### **1.2.3. Fizikalna svojstva letećeg pepela**

Jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava čestica letećeg pepela je njihova finoća. Prema normnoj specifikaciji ASTM C 618 (1993.), maksimalna količina čestica većih od 45  $\mu\text{m}$  je 34 % te se to utvrđuje sijanjem na mokro. Promjer kuglastih staklastih čestica se kreće od ispod 1  $\mu\text{m}$  do 150  $\mu\text{m}$ . Relativna gustoća letećeg pepela je povezana s oblikom, bojom i kemijskim sastavom čestica letećeg pepela i iznosi od 1,3-4,8.<sup>15</sup>

### **1.2.4. Minerali u letećem pepelu**

Prisutnost minerala u letećem pepelu ovisi o sadržaju CaO. Pepeli s visokim sadržajem CaO sadrže manje staklaste i amorfne faze te određene kristalne faze: anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ), trikalcijev aluminat ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kalcijev sulfoaluminat ( $\text{CaS}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), periklas-kristalni oblik magnezijeva oksida, kristalni željezov oksid, ferit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i/ili hematit ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) te malu količinu slobodnog vapna, CaO.<sup>15</sup>

Pepeli s visokim sadržajem CaO sastoje se uglavnom od alumosilikatnog stakla. Uzrok tome je visoki udio  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Prisutni alumosilikati su: silimanit ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) i mulit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Glavne kristalne komponente su: alfa kvarc, mulit, silimanit, hematit i magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>17</sup>

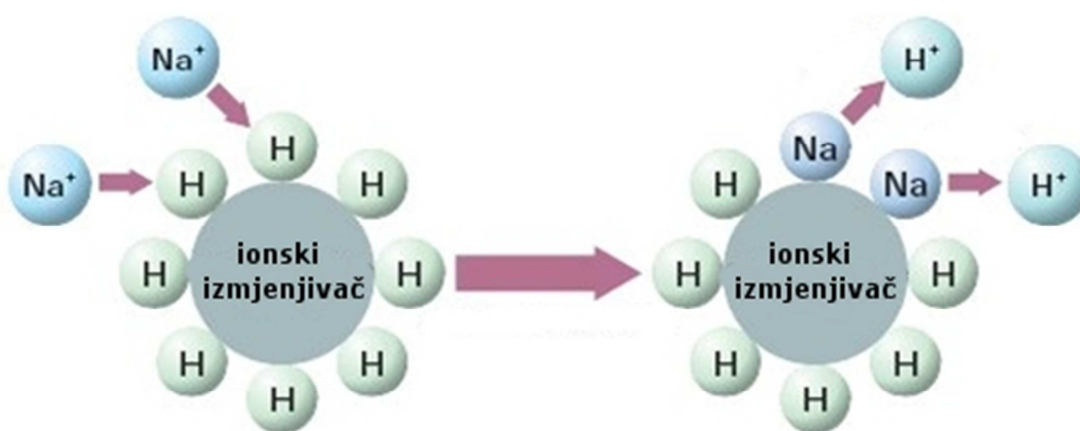
### **1.2.5. Primjena letećeg pepela**

Glavna upotreba letećeg pepela je kao sirovi materijal za beton i cementnu industriju, ali materijal ima puno korisniju upotrebu kao što je pretvorba u alkalijski aktivirane silikatne materijale ili anorganske polimere nazvane geopolimeri.<sup>18</sup>

Godine 2011. u SAD-u se iskoristilo 43,5 % od ukupno proizvedenih 130 milijuna tona letećeg pepela,<sup>19</sup> dok se u Europi 2008. godine iskoristilo čak 90 % proizvedenog letećeg pepela (17,7 milijuna tona).<sup>20</sup>

### 1.3. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena je međusobna zamjena između krute faze (ionskog izmjenjivača) i tekuće faze (otopine elektrolita).<sup>21</sup> Ionski izmjenjivači su kruti makromolekularni polielektroliti na kojem su fiksirani nepokretni ioni s pozitivnim ili negativnim nabojima. Elektroneutralnost izmjenjivača održavaju pokretni ioni suprotnog naboja (protuioni), koji se nalaze unutar izmjenjivača i mogu se zamijeniti ionima istog naboja iz otopine elektrolita. Ta zamjena iona odvija se u stehiometrijskom omjeru pa se ukupna koncentracija elektrolita ne mijenja ni u otopini niti u izmjenjivaču (slika 1.7.).



*Slika 1.7. Mehanizam ionske izmjene.*<sup>22</sup>

U dodiru s otopinom elektrolita protuioni se zamjenjuju s ionima jednakog naboja iz otopine:



gdje su: I - izmjenjivač,

A i B - izmjenjivi ioni.<sup>23</sup>

Ovaj proces je reverzibilan, tako da se izmjenjivač nakon vezanja iona B iz otopine može vratiti u svoj početni oblik procesom regeneracije.

Prema karakteru funkcionalnih grupa, izmjenjivači mogu biti kationski i anionski:<sup>21</sup>

- ✚ Funkcionalne grupe kationskih izmjenjivača imaju kiseli karakter: sulfonska, karboksilna, fenolna, hidroksilna grupa i dr.
- ✚ Funkcionalne grupe anionskih izmjenjivača imaju bazični karakter: primarne, sekundarne, tercijarne aminogrupe te kvarterne amonijske grupe.

Funkcionalne grupe nemaju jednako izraženu kiselost, odnosno bazičnost, a koje ovise o njihovoj ionizaciji. Što je ionizacija veća, izmjena iona se odvija u širem pH području. Prema kiselosti, odnosno bazičnosti funkcionalnih skupina, izmjenjivači se dijele na:

- ✚ Jako kisele i slabo kisele kationske izmjenjivače
- ✚ Jako bazične, umjereno bazične i slabo bazične anionske izmjenjivače.

Izmjenjivači s jednom vrstom funkcionalnih grupa su monofunkcionalni, a izmjenjivači s više funkcionalnih skupina su polifunkcionalni.

### 1.3.1. Svojstva ionskih izmjenjivača

Karakteristična svojstva ionskih izmjenjivača ovise o broju funkcionalnih grupa i o njihovoj strukturi.<sup>21</sup>

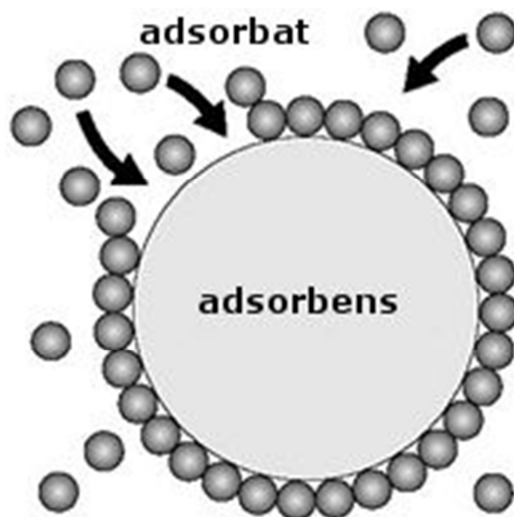
- ✚ **Kapacitet izmjenjivača** je kvantitativno mjerilo sposobnosti izmjene iona, a označava količinu protuiona koju izmjenjivač može izmijeniti. *Ukupni kapacitet* se odnosi na ukupnu količinu protuiona izraženu u miligram ekvivalentima, koju jedinična količina izmjenjivača može zamijeniti. *Iskoristivi kapacitet* je dio ukupnog kapaciteta koji se iskorištava u određenoj primjeni. Ovisi o uvjetima rada i ne predstavlja materijalnu konstantu izmjenjivača.
- ✚ **Bubrenje** - prodiranjem otapala u pore suhog izmjenjivača elastični se kostur rasteže te se pritom manje ili više povećava volumen izmjenjivača.
- ✚ **Selektivnost izmjenjivača** je svojstvo prema kojem izmjenjivači različite ione u otopini elektrolita vežu različitom jačinom. Selektivnost ovisi o prirodi iona i izmjenjivača te o sastavu otopine.

### **1.3.2. Primjena ionskih izmjenjivača**

Ionski izmjenjivači upotrebljavaju se u laboratorijskom radu i u industrijskoj proizvodnji. Oko 75 % ionskih izmjenjivača koristi se u tehnologiji vode, 12 % za obradu otpadnih voda, 3 % u katalitičkim reakcijama, a 10 % se primjenjuje u drugim područjima. Najviše se koriste organski sintetski izmjenjivači, dok se anorganski izmjenjivači primjenjuju samo kao molekulska sita ili u procesima u kojima je bitna njihova otpornost prema visokim temperaturama i radioaktivnom zračenju. Ionski izmjenjivači imaju raznoliku upotrebu. Pomoću njih se odstranjuju elektroliti iz iste otopine, odjeljuju ioni istog naboja, elektroliti od neelektrolita te ioni različitih veličina. Služe kao kiselo-bazični katalizatori te kao adsorbensi. Ionski izmjenjivači nalaze primjenu u procesima mekšanja vode, u izolaciji i akumulaciji metala iz otpadne vode, veće nečistoće iz vode, otopina soli ili prehrambenih proizvoda. Važna je njihova primjena u analitičkoj kemiji, farmaceutskoj industriji, a sve veću primjenu pronalaze i u medicini kao nosači lijekova ili kao sredstva za regulaciju nekih iona u organizmu.<sup>21</sup>

## 1.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija je pojava da se na graničnoj površini dvaju faza nakuplja neka tvar u koncentraciji većoj nego što vlada u unutrašnjosti susjednih faza. Ako umjesto nagomilavanja tvari na graničnoj površini nastaje osiromašenje, govori se o negativnoj adsorpciji. Adsorbens je tvar na čijoj se površini zbiva adsorpcija, a adsorbat je tvar koja se adsorbira, slika 1.8.<sup>24</sup>



*Slika 1.8. Mehanizam adsorpcije.*<sup>25</sup>

Dva su načina kojima se molekule iz fluidne faze mogu vezati na površinu adsorbensa:

- ✚ fizisorpcija - fizička adsorpcija
- ✚ kemisorpcija - kemijska adsorpcija.<sup>24</sup>

Fizičkom adsorpcijom se molekule adsorbata drže na površini tijela Van der Waalsovima silama koje uvijek vladaju među molekulama bilo koje vrste.

Kemijskom adsorpcijom molekule adsorbata reagiraju s molekulama adsorbensa dajući kemijski spoj.

Pri fizičkoj adsorpciji se razvija mala količina topline u usporedbi s kemijskom adsorpcijom. Fizička adsorpcija je brza, a kemijska adsorpcija je spora zbog znatno manje energije aktivacije. Fizisorpcija je reverzibilan proces, dok je kemisorpcija ireverzibilan proces. Fizičkom adsorpcijom se fizički adsorbirane molekule fluida mogu snižavanjem tlaka ili koncentracije pri razmjerno niskoj temperaturi ukloniti s površine adsorbata procesom desorpcije, dok se za desorpciju kemijski adsorbiranih molekula



mora dovesti znatna energija aktivacije te su potrebne visoke temperature da bi se desorpcija ubrzala.

Adsorbense koji se koriste karakterizira velika površina po jedinici mase ili volumena materijala. Velika površina je posljedica njihove velike poroznosti ili nastaje usitnjavanjem.

Adsorpcija se može provoditi ili iz plinske ili iz tekuće faze koristeći metode perkloracije te metodu disperznog kontakta.

Metoda perkloracije se koristi za desorpciju iz plinovite faze gdje plinska smjesa prolazi kroz sloj adsorbensa koji ili miruje u sustavu ili se kreće u susret plinu ili se koristi za adsorpciju iz tekuće faze na način da tekuća smjesa struji preko zrnatog adsorbensa koji miruje u sustavu. Metoda disperznog kontakta se koristi za adsorpciju tekuće faze na način da se adsorbens u fino razdijeljenom stanju miješa s tekućinom i nakon nekog vremena opet od nje odvoji filtracijom.

Adsorbensi koji se koriste su: aktivni ugljen, silica gel, zemlja za bijeljenje, gline za bijeljenje, aktivne gline, koštani ugljen, aktivirani aluminijev oksid i aktivirani boksit, magnezijev oksid te molekularna sita - sintetski kristalni zeoliti.

Najčešći plinovi koji se uklanjaju adsorpcijom su  $N_2$ , He, CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_4$  te  $C_2H_6$ .

Proces adsorpcije se najčešće koristi za razdvajanje ili pročišćavanje plinova i kapljevina.

#### **1.4.1. Adsorpcijske izoterme**

Adsorpcijska ravnoteža se postiže u trenutku kada je brzina kojom se molekule adsorbiraju jednaka brzini kojom se desorbiraju. Adsorpcijsku ravnotežu određuju: koncentracija adsorbata u susjednoj fazi, sastav susjedne faze, tlak, temperatura te veličina adsorpcijske površine. Ravnoteža adsorpcije se prikazuje adsorpcijskim izotermama koje prikazuju promjene adsorbirane količine tvari (po jedinici mase adsorbensa) kad se uz stalnu temperaturu mijenja tlak, odnosno koncentracija.<sup>24</sup> Razvijene su različite adsorpcijske izoterme, od dvoparametarskih do višeparametarskih, a u ovom diplomskom radu će se posebno istaknuti dvoparametarska Langmuirova, troparametarska Hillova, četveroparametarska Bauduova i peteroparametarska Fritz-Schlünderova izoterma.

#### 1.4.1.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova izoterma izvedena je teoretski na pretpostavci da se adsorpcija odvija tako dugo dok površinu adsorbensa potpuno ne prekrije monomolekularni sloj adsorbirane tvari.<sup>26</sup> Primjena Langmuirove jednadžbe podrazumijeva sljedeće uvjete:

- ✚ ograničenu površinu adsorpcije
- ✚ adsorbat se adsorbira u monomolekularnom sloju
- ✚ adsorpcija je reverzibilna
- ✚ otopina je u ravnotežnom stanju.

Langmuirova izoterma ima sljedeći oblik:

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

gdje je:

$q_e$  - količina adsorbata u ravnoteži, mmol g<sup>-1</sup>

$q_{max}$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g<sup>-1</sup>

$K_L$  - Langmuirova konstanta

$c_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm<sup>-3</sup>.

#### 1.4.1.2. Hillova adsorpcijska izoterma

Pretpostavlja kako adsorpcija neke vrste na određenom mjestu na adsorbensu utječe na ostala mjesta na kojima se može vezati adsorbat na istoj makromolekuli.<sup>27</sup>

Hilova izoterma ima sljedeći oblik:

$$q_e = \frac{q_{max} \times c_e^{b_H}}{a_H + c_e^{b_H}} \quad (4)$$

gdje je:

$q_{max}$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g<sup>-1</sup>

$c_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm<sup>-3</sup>

$b_H$  i  $a_H$  - Hillove konstante.

#### 1.4.1.3. Bauduova adsorpcijska izoterma

Bauduova<sup>28</sup> izoterma ima sljedeći oblik:

$$q_e = \frac{q_{max} \times b_0 \times c_e^{(1+x+y)}}{1 + b_0 \times c_e^{(1+x)}} \quad (5)$$

gdje je:

$q_{max}$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g<sup>-1</sup>

$b_0, x, y$  - Bauduove konstante.

$c_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm<sup>-3</sup>.

Model je ispravan samo ako su  $(1+x+y)$  i  $(1+x) < 1$ .

#### 1.4.1.4. Fritz-Schlünderova adsorpcijska izoterma

Fritz-Schlünderov model izoterma se temelji na složenim metodama nelinearne regresije. Izvedena je iz Langmuir-Freundlichove izoterme.<sup>28</sup>

Fritz-Schlünderova izoterma ima sljedeći oblik:

$$q_e = \frac{q_{max} \times K_1 \times c_e^{m_1}}{1 + K_2 \times c_e^{m_2}} \quad (6)$$

gdje je:

$q_{max}$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g<sup>-1</sup>

$K_1, K_2, m_1$  i  $m_2$  - Fritz-Schlünderova konstante

$c_e$  - ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari, mmol dm<sup>-3</sup>.

Model je ispravan samo ako su  $m_1$  i  $m_2 \leq 1$ .

## 1.5. TEŠKI METALI

Pojmom „teški metal“ se definiraju metali čija je gustoća veća od  $5 \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>29</sup> Njihov značaj se ogleda u mogućnosti akumuliranja u biološkim sustavima, visokoj toksičnosti, nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima te ulaskom u biogeokemijske cikluse u okolišu. Živi organizmi u svojoj građi sadrže esencijalne metale, kao što su Fe, Co, Zn, Mn, koji sudjeluju u njihovoj građi i reakcijama potrebnim za rast i zdrav život. Međutim, pri povišenim koncentracijama ovih teških metala, u živim organizmima može doći do poremećaja i toksičnih učinaka s lakšim ili težim posljedicama. S druge strane, neesencijalni metali, Pb, Cd, Hg, svojim prisutstvom u organizmu uzrokuju različita zdravstvena oštećenja. Njihova koncentracija u organizmu ne mora biti velika da bi došlo do oštećenja. U tablici 1.1. su prikazani izvori emisije teških metala. Teški metali se akumuliraju u ljudskom organizmu, mogućnost detoksikacije je ograničena, sporo se izlučuju iz organizma, a zajedničko im je obilježje da višestruko toksično djeluju na pluća, jetru, žuč i probavni trakt. Svi živi organizmi su na različite načine izloženi utjecaju teških metala iz okoliša, koji se najčešće unose pomoću hranidbenog lanca u organizam. Izloženost teškim metalima može biti zrakom, vodom, hranom ili putem tla.<sup>30</sup>

Teški metali u obliku finih čestica prašine dospijevaju u atmosferu, odakle se talože u vodama i tlu. U vodama se brzo razrjeđuju i talože kao teško topljivi karbonati, sulfati ili sulfidi na dnu vodenih površina.<sup>27</sup> Uneseni u okoliš, teški metali se transportiraju u duboke slojeve tla i završe u sedimentu, gdje se mogu zadržati dugo vremena. To predstavlja potencijalnu opasnost od ponovne aktivacije nagomilane povišene koncentracije teških metala te njihovog ponovnog kruženja vodom, tlom i zrakom te naposljetku i živim organizmima.<sup>29</sup>

**Tablica 1.1.** Grane industrije koje emitiraju teške metale<sup>29</sup>

Industrijska grana	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papirna industrija	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokemija	+	+	-	+	+	-	+	+
Proizvodnja klora	+	+	-	+	+	-	+	+
Industrija gnojiva	+	+	+	+	+	+	-	+
Željezare i čeličane	+	+	+	+	+	+	+	+

### 1.5.1. Bakar

U antičko doba, bakar je dolazio gotovo samo s Cipra pa je poznat pod nazivom „aes cyprum“ (ciparska ruda) ili u kraćem obliku „cyprum“ od kojeg potječe latinsko ime cuprum.<sup>31</sup> Upravo po tom nazivu je bakar dobio simbol Cu u periodnom sustavu elemenata. Bakar je metal, ružičasto crvene boje, koji zahvaljujući svojim osobinama zauzima po raznovrsnosti upotrebe jedno od prvih mjesta među tehničkim metalima. Odličan je vodič električne struje te se preko 50 % od ukupne proizvodnje upotrebljava za izradu vodiča i u elektroničkoj industriji. Zbog svojstva toplinskog provođenja, ima široku primjenu kod izrade različitih izmjenjivača topline. Relativno je mekan, savitljiv i žilav. Zbog lijepog sjaja i otpornosti prema koroziji, upotrebljava se za izradu ukrasa i različitih predmeta za domaćinstvo. Ako bakar stoji duže vrijeme izložen atmosferskom utjecaju, prevlači se lijepom zelenom prevlakom baznog karbonata, tzv. „patinom“, koja štiti bakar od daljnjeg razaranja. Ponekad se patina umjetno proizvodi na raznim umjetničkim predmetima, i to na više načina, po kojima se dobivaju različite nijanse. Bakar se praktično dobiva samo iz ruda bakra, vrlo mala količina se dobiva iz olovnog kamena te iz ruda nikla. U prirodi se može naći u elementarnom stanju, ali se pretežno pojavljuje u obliku sljedećih minerala: halkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), kovelin ( $\text{CuS}$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), halkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), enargit ( $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_5$ ), kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tentorit ( $\text{CuO}$ ), azurit ( $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), malahit ( $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), halkanit ( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), brohantit ( $2\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) te hrizokol ( $\text{CuSiO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Također se javlja u prirodi kao smjesa dvaju stabilnih izotopa:  $^{63}\text{Cu}$  i  $^{65}\text{Cu}$ .<sup>32</sup>

Bakar je u spojevima uglavnom jednovalentan i dvovalentan, dok su spojevi s trovalentnim bakrom rijetki i bez važnosti. Bakrovi spojevi s velikom važnošću su: bakrov(I) acetat -  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bakrov karbonat -  $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ , bakrov(I) klorid -  $\text{CuCl}$ , bakrov(II) klorid -  $\text{CuCl}_2$ , bakrov(I) cijanid -  $\text{CuCN}$ , bakrov(II) hidroksid -  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , bakrov(I) oksid -  $\text{Cu}_2\text{O}$ , bakrov(II) oksid -  $\text{CuO}$  te bakrov(II) sulfat pentahidrat, poznatiji kao modra galica -  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .<sup>32</sup>

Bakar se otapa samo u oksidirajućim kiselinama, u prisutnosti kisika iz zraka otopit će se i u razrijeđenoj sulfatnoj kiselini te u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini.<sup>33</sup>

Najvažnija svojstva bakra su prikazana u tablici 1.2.<sup>33</sup>

**Tablica 1.2. Svojstva bakra<sup>33</sup>**

FIZIKALNA SVOJSTVA BAKRA	
Gustoća, g dm <sup>-3</sup>	8960 (293 K)
Molarni volumen, cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	7,09 (293 K)
Električna otpornost, μΩcm	1,673 (293 K)
TOPLINSKA SVOJSTVA BAKRA	
Toplinska vodljivost, W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	401
Temperatura taljenja, °C	1084,62
Temperatura vrenja, °C	2562
Toplina taljenja, kJ mol <sup>-1</sup>	13
Toplina isparavanja, kJ mol <sup>-1</sup>	306,7
Toplina atomiziranja, kJ mol <sup>-1</sup>	337,15
RASPROSTRANJENOST ELEMENATA	
Atmosfera, ppm	-
Zemljina kora, ppm	75
Oceani, ppm	0,003

#### 1.5.1.1. Biološka uloga bakra

Bakar je esencijalan metal. Glavni je sastojak vode za piće i živih organizama. U krvi zdravog čovjeka, koncentracija bakra se kreće od 12 - 120 mikrona, a najviše bakra u organizmu ima u jetri. Biološka uloga bakra je višestruka: utječe na djelovanje hormona, dovodi do povećanja aktivnosti hormona prednjeg režnja hipofize. Jedna od najvažnijih uloga bakra je sudjelovanje u sintezi hemoglobina. Pomaže u procesu prijenosa željeza u koštano srž. Bakar je neophodan za sazrijevanje mladih eritrocita. Dnevna potreba odraslog čovjeka za bakrom je 2 mg.<sup>34</sup>

Povećana količina bakra uglavnom je posljedica bakra koji je dospio u piće ili zbog namjernog povećanog unosa bakrovih soli. Pri tome se javljaju sljedeći simptomi: povraćanje, pospanost, oštećenje bubrega, jetre i mozga, povećani krvni tlak te aktivna hemolitička anemija. U nekim slučajevima mogu nastati koma i smrt, ali nije zabilježeno kronično trovanje bakrom.<sup>35</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korišteni su sljedeći materijali:

- ✚ Geopolimer promjera čestica < 90  $\mu\text{m}$  (slika 2.1.)



*Slika 2.1. Geopolimer.*

Geopolimerni materijal u obliku paste je pripremljen miješanjem određene količine letećeg pepela s 16 M otopinom NaOH i natrijevim silikatom. Omjer otopina/leteći pepeo je 0,40 te se dodaje voda za bolju mješljivost. Nakon dodavanja svih komponenti, počinje se formirati geopolimerna pasta. Smjesa se miješa 10-15 minuta te se ulije u polipropilenske cilindrične spremnike uz stalno miješanje. Spremnici su hermetički zatvoreni da se spriječi isparavanje vlage. Uzorci paste su njegovani u peći pri temperaturi 85 °C 24 sata. Nakon 24 sata, geopolimerni uzorci se vade iz peći i čuvaju 3 dana na sobnoj temperaturi. Geopolimerni materijal se opere barem tri puta da se ukloni višak alkalijskog aktivatora i potom se drobi i melje na željenu veličinu čestica (u ovom radu su to čestice promjera do 90  $\mu\text{m}$ ).<sup>18</sup>



- ✚ Bakrov(II) nitrat trihidrat:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (slika 2.2.)



*Slika 2.2. Bakrov(II) nitrat trihidrat.<sup>36</sup>*

## 2.2. INSTRUMENTI

- ✚ Vodena kupelj s trešnjom Julabo SW22 (slika 2.3.).



*Slika 2.3. Vodena kupelj s trešnjom.*

✚ UV/VIS spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 2.4.).



*Slika 2.4. Spektrofotometar Perkin Elmer Lambda EZ 20.*

## 2.2.1. Baždarni pravac koncentracija-apsorbancija

data :=

	0	1	2
0	0	1.1	0.011
1	0	2.5	0.031
2	0	5.8	0.069
3	0	9.2	0.11
4	0	14.9	0.177
5	0	20.1	0.241
6	0	35	0.411
7	0	59.6	0.701
8			
9			

$x := \text{data}^{(1)}$

$y := \text{data}^{(2)}$

Linearna regresija

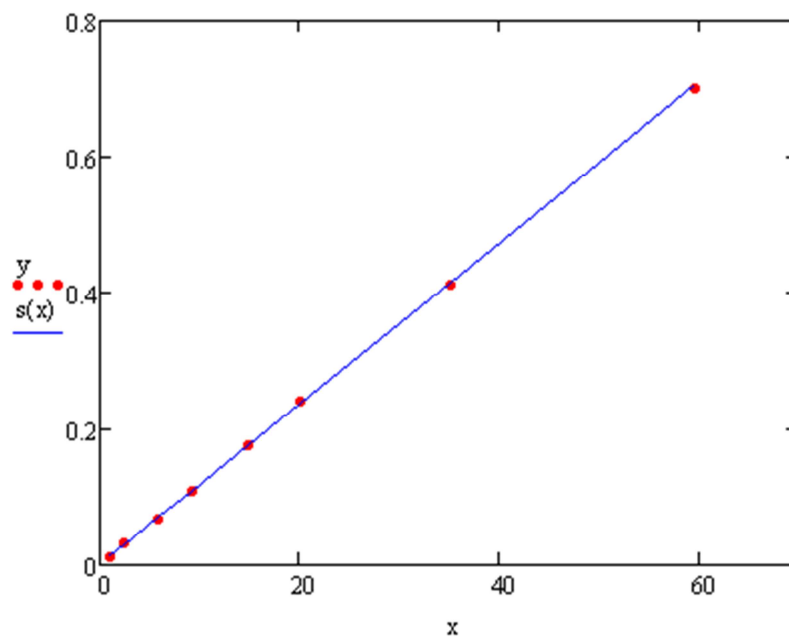
sjeciste  $b_0 := \text{intercept}(x,y)$

$$b_0 = 0.0012$$

nagib  $b_1 := \text{slope}(x,y)$

$$b_1 = 0.0118$$

$$s(x) := 0.0012 + 0.0118 \cdot x$$



Slika 2.5. Baždarni pravac ovisnosti koncentracije (x) i apsorbancije (y).

## 2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Uzorak geopolimera se najprije usitni u tarioniku s tučkom, a potom se prosije vibracijskom tresilicom na veličinu čestica manju od 90  $\mu\text{m}$ .

Vodne otopine bakrovih iona pripremljene su otapanjem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u destiliranoj vodi. Pripremljeno je šest otopina bakrovih iona različitih početnih koncentracija: 3,373  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 7,780  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 13,458  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 17,780  $\text{mmol dm}^{-3}$ , 23,627  $\text{mmol dm}^{-3}$  i 29,559  $\text{mmol dm}^{-3}$ . Svakoj otopini dodano je 0,7 g geopolimera. Miješanje je izvođeno u vodenoj kupelji s trešnjom pri stalnoj temperaturi od 300 K i brzini okretaja od 150  $\text{okr min}^{-1}$ , u trajanju od 48 h. Nakon uspostave ravnoteže, uzima se uzorak koji se filtrira i centrifugira. Mjerenje ravnotežne koncentracije bakrovih iona izvršeno je na UV/VIS spektrofotometru pri valnoj duljini od 810 nm.

### 2.3.1. Količina sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru

Količina sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru se izračuna kao razlika početne koncentracije bakrovih iona i koncentracije bakrovih iona nakon uspostave ravnoteže, prema jednadžbi:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (7)$$

gdje je:

$c_0$  – početna koncentracija bakrovih iona u otopini,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$c_e$  – ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini,  $\text{mmol dm}^{-3}$

$V$  – volumen otopine,  $\text{dm}^3$

$m$  – masa sorbensa, g.

Učinkovitost sorpcije bakrovih iona na letećem pepelu izračunata je prema jednadžbi:

$$\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (8)$$

## 2.4. MATEMATIČKA OBRADA REZULTATA

Početna koncentracija bakrovih iona ( $c_0$ ) kao i ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) (iz eksperimentalnih podataka) služe za izračunavanje količine bakrovih iona koja se sorbiralala na geopolimeru ( $q_e$ ) pomoću jednadžbe (7). Preko podataka za  $q_e$  i  $c_e$  izvršeno je testiranje na različitim modelima adsorpcijskih izoterma, jednadžbe (3) – (6), uz pomoć računala i odgovarajuće programske podrške.

Pri razvoju i testiranju modela korišten je matematički programski paket MATHCAD.

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1. ODREĐIVANJE POČETNE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI POMOĆU MATHCADA

pocetne :=

	0	1
0	0.041	
1	0.093	
2	0.16	
3	0.211	
4	0.28	
5	0.35	
6		

apsorbancije za izračun početnih koncentracija bakrovih iona

po := pocetne<sup><0></sup>

$$c0 := \frac{po - 0.0012}{0.0118}$$

$$c0 = \begin{pmatrix} 3.373 \\ 7.780 \\ 13.458 \\ 17.780 \\ 23.627 \\ 29.559 \end{pmatrix}$$

početne koncentracije bakrovih iona u otopini (mmol dm<sup>-3</sup>)

### 3.2. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE BAKROVIH IONA U OTOPINI NAKON 48 SATI POMOĆU MATHCADA

ravnotezne48 :=

	0	1
0	4·10 <sup>-3</sup>	
1	0.027	
2	0.091	
3	0.142	
4	0.213	
5	0.282	
6		

apsorbancije za izračun ravnotežnih koncentracija bakrovih iona (mmol dm<sup>-3</sup>)

rav48 := ravnotezne48<sup><0></sup>

$$ce := \frac{rav48 - 0.0012}{0.0118}$$

$$c_e = \begin{pmatrix} 0.237 \\ 2.186 \\ 7.610 \\ 11.932 \\ 17.949 \\ 23.797 \end{pmatrix}$$

koncentracije bakrovih iona u otopini u ravnoteži ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )

### 3.3. ODREĐIVANJE KOLIČINE BAKROVIH IONA SORBIRANIH NA GEOPOLIMERU POMOĆU MATHCADA

Količina bakrovih iona koji su se sorbirali na geopolimeru računa se prema jednadžbi (7).

$$q_e = \begin{pmatrix} 0.627 \\ 1.119 \\ 1.169 \\ 1.169 \\ 1.136 \\ 1.153 \end{pmatrix}$$

količina bakrovih iona sorbiranih na geopolimeru ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

U tablici 3.1. prikazani su eksperimentalni podatci za svaku otopinu, početna koncentracija bakrovih iona ( $c_0$ ), ravnotežna koncentracija bakrovih iona ( $c_e$ ) i količina bakrovih iona sorbiranih na geopolimeru ( $q_e$ ). Eksperimentalni podatci su dobiveni pri temperaturi od 300 K, brzini okretaja od  $150 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanju od 48 h.

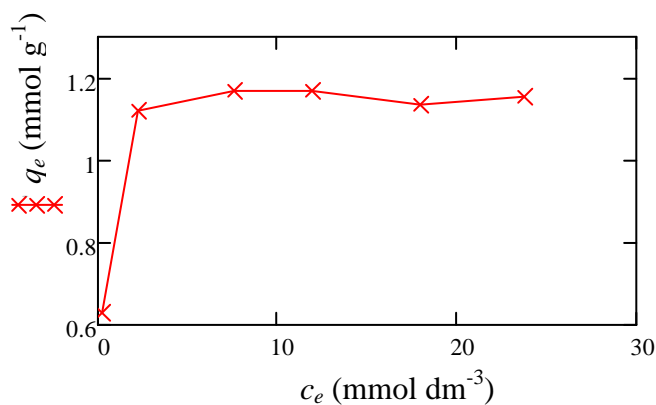
**Tablica 3.1.** Eksperimentalni podatci dobiveni pri 300 K,  $150 \text{ okr min}^{-1}$  i  $t = 48 \text{ h}$

$c_0 \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)}$	3,373	7,780	13,458	17,780	23,627	29,559
$c_e \text{ (mmol dm}^{-3}\text{)}$	0,237	2,186	7,610	11,932	17,949	23,797
$q_e \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	0,627	1,119	1,169	1,169	1,136	1,153



### 3.4. UTJECAJ KONCENTRACIJE NA RAVNOTEŽNU KOLIČINU SORBIRANIH BAKROVIH IONA

Na slici 3.1. prikazana je ovisnost ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona ( $q_e$ ) na geopolimeru o ravnotežnoj koncentraciji bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ).



*Slika 3.1. Ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini u ovisnosti o količini bakrovih iona sorbiranih na geopolimeru.*

U tablici 3.2. prikazana je učinkovitost sorpcije bakrovih iona na geopolimeru izračunata prema jednadžbi (8).

**Tablica 3.2.** Uspješnost uklanjanja bakrovih iona primjenom geopolimera

Koncentracija otopine (mmol dm <sup>-3</sup> )	% sorpcije bakrovih iona
3,373	92,965
7,780	71,895
13,458	43,451
17,780	32,888
23,627	24,032
29,559	19,495

Na slici 3.1. se uočava porast ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru ( $q_e$ ) s porastom ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini ( $c_e$ ) do određene vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni kapacitet sorpcije bakrovih iona na geopolimeru pri zadanim uvjetima (300 K, 150 okr min<sup>-1</sup>, 48h) i ona iznosi  $q_{max} = 1,169$  mmol g<sup>-1</sup>. Kada ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru dosegne svoju maksimalnu vrijednost ( $q_{max} = 1,169$  mmol g<sup>-1</sup>), dolazi do njezinog pada i ponovnog rasta. Moguće je da do pada ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru dolazi zbog razgradnje geopolimerne strukture koja se sastoji od geopolimernog gela i neizreagiranih čestica letećeg pepela.<sup>37</sup>

Iz tablice 3.2. iščitava se da se bakrovi ioni lakše sorbiraju na geopolimeru ako je početna koncentracija istih iona u otopini manja. Za ovu pojavu također je odgovorna prezasićenost početne otopine bakrovim ionima zbog čega nema slobodnih mjesta za sorpciju na geopolimeru.

### 3.5. TESTIRANJE I USPOREDBA ADSORPCIJSKIH IZOTERMI

Za opisivanje adsorpcijske ravnoteže koriste se različite izoterme. Usporedbom eksperimentalnih rezultata s modelima izotermi, jednačbe (3) – (6), dobije se najbolje slaganje modela izoterme s eksperimentalnim podacima.

Usporedbom je dobiveno da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje troparametarska Hillova adsorpcijska izoterma.

$n := 6$	$i := 1..n$
$ce_i :=$	$qe_i :=$
0.237	0.627
2.186	1.119
7.610	1.169
11.932	1.169
17.949	1.136
23.797	1.153

$$M := 1.5 \quad b := 1 \quad a := 0.15$$

Given

$$\frac{d}{dM} \sum_{i=1}^n \left[ qe_i - \frac{M \cdot (ce_i)^b}{a + (ce_i)^b} \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{db} \sum_{i=1}^n \left[ qe_i - \frac{M \cdot (ce_i)^b}{a + (ce_i)^b} \right]^2 = 0$$

$$\frac{d}{da} \sum_{i=1}^n \left[ qe_i - \frac{M \cdot (ce_i)^b}{a + (ce_i)^b} \right]^2 = 0$$

$$\text{Minem}(M, b, a) = \begin{pmatrix} 1.1587 \\ 1.4787 \\ 0.1009 \end{pmatrix}$$

$$M := 1.1587 \quad b := 1.4787 \quad a := 0.1009$$

$$c := 0, 0.01.. 42$$

$$H(c) := \frac{M \cdot (c)^b}{a + (c)^b}$$

$$z_i := \frac{M \cdot (ce_i)^b}{a + (ce_i)^b}$$

$$\text{RMSE} := \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [(qe_i) - z_i]^2}$$

$$\text{RMSE} = 0.0151$$

data :=

	0	1
0	0.237	0.627
1	2.186	1.119
2	7.61	1.169
3	11.932	1.169
4	17.949	1.136
5	23.797	1.153

qe := data<sup>(1)</sup>

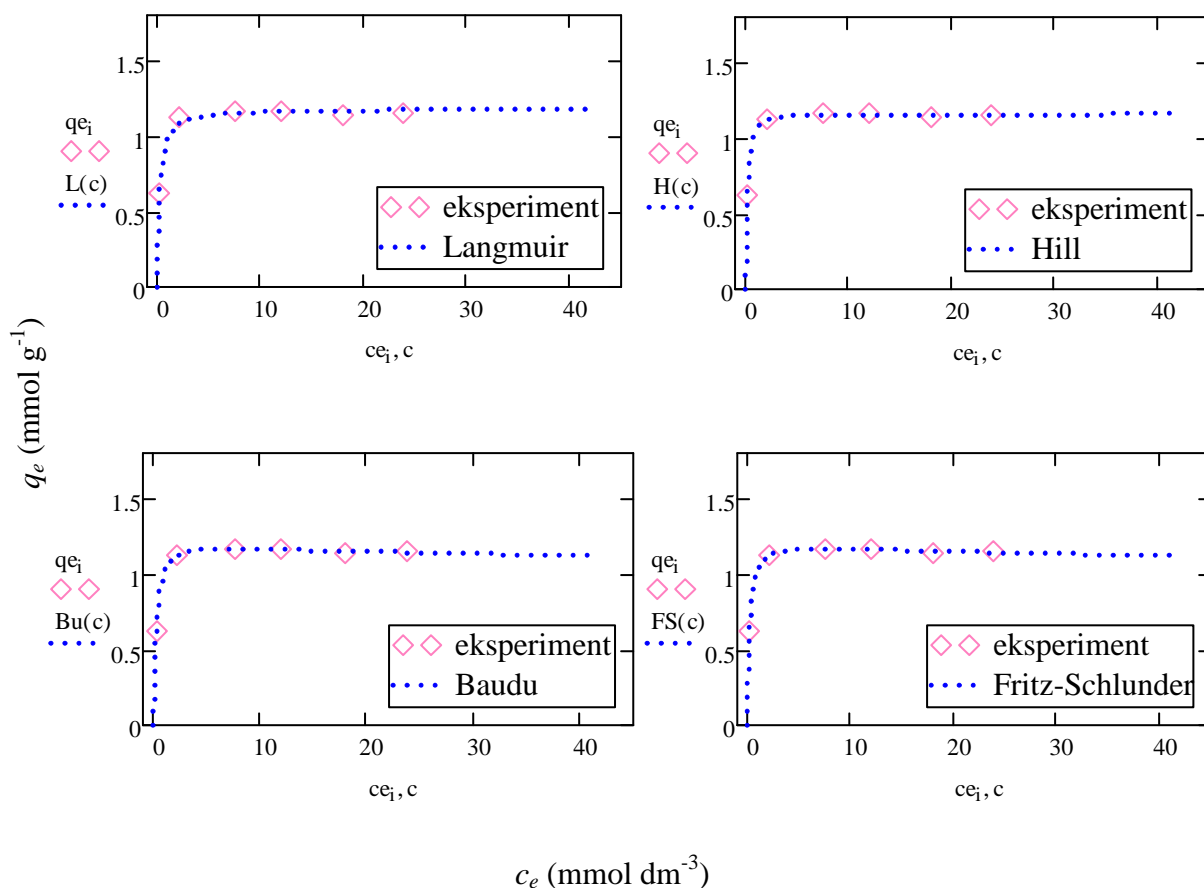
ce := data<sup>(0)</sup>

$$H(ce) := \left[ \frac{M \cdot (ce)^b}{a + (ce)^b} \right]$$

$$\text{corr}(\overrightarrow{H(ce)}, qe) = 0.998$$

$$\text{corr}(\overrightarrow{H(ce)}, qe)^2 = 0.996$$

Na slici 3.2. prikazano je slaganje dvoparametarske (Langmuirova izoterma), troparametarske (Hillova izoterma), četveroparametarske (Bauduova izoterma) i peteroparametarske (Fritz-Schlünderova izoterma) izoterme sorpcije bakrovih iona na geopolimeru, jednadžbe (3) – (6), s eksperimentalnim podacima.



**Slika 3.2.** Slaganje odabranih izotermi za prikaz sorpcije bakrovih iona na geopolimeru s eksperimentalnim podacima.

Slika 3.2. pokazuje da se odabrane adsorpcijske izoterme vrlo dobro slažu s eksperimentalnim podacima. Iako svi odabrani modeli izotermi pokazuju veoma dobro slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima, ipak se posebno ističe Hillova izoterma. Dobiveni rezultati upućuju na zaključak kako se radi o monomolekulskoj sorpciji na homogenoj površini sorbensa. S obzirom da je  $b_H > 1$  pretpostavlja se kako sorpcija neke vrste na određenom mjestu na adsorbensu pozitivno utječe na ostala mjesta na koja se može vezati adsorbat na istoj makromolekuli.<sup>28</sup>

Međutim, za procjenu kvalitete slaganja modela s eksperimentalnim podacima treba uzeti u obzir i parametre koji su navedeni u tablici 3.3. u kojoj su prikazane vrijednosti

testiranih konstanti i statističkih parametara slaganja eksperimentalnih podataka s modelima, odnosno jednadžbama (3) – (6).

**Tablica 3.3.** Parametri ispitivanih izotermi i statistički parametri slaganja eksperimentalnih podataka s modelima.

izoterma	parametar	300 K; N=150 okr min <sup>-1</sup> ; t=48 h
<b>Eksperimentalni podatak</b>	$q_{max}$	1,169
<b>Langmuirova</b>	$K_L$	4,960
	$q_{max}$	1,182
	RMSE	0,029
	$r^2$	0,986
<b>Hilova</b>	$q_{max}$	1,159
	$a_H$	0,101
	$b_H$	1,479
	RMSE	0,015
	$r^2$	0,996
<b>Bauduova</b>	$q_{max}$	1,343
	$b_0$	3,030
	$x$	-0,055
	$y$	-0,046
	RMSE	0,010
	$r^2$	0,998
<b>Fritz-Schlunderova</b>	$q_{max}$	2,017
	$K_1$	2,017
	$K_2$	3,030
	$m_1$	0,900
	$m_2$	0,946
	RMSE	0,010
	$r^2$	0,998

gdje su:

$K_L, a_H, b_H, b_0, x, y, K_1, K_2, m_1, m_2$  - konstante

RMSE - korijen iz srednjeg kvadrata greške

$r^2$  - koeficijent korelacije

$q_{max}$  - maksimalni adsorpcijski kapacitet, mmol g<sup>-1</sup>.

Maksimalni eksperimentalno dobiveni kapacitet sorpcije bakrovih iona na geopolimeru iznosi 1,169 mmol g<sup>-1</sup>. Usporedbom tog rezultata s rezultatima iz tablice 3.3., vidljivo je da se maksimalni adsorpcijski kapacitet najbolje slaže s maksimalnim adsorpcijskim kapacitetom dobivenim ispitivanjem Hillovim adsorpcijskim modelom, a koji iznosi  $q_e = 1,159$  mmol g<sup>-1</sup>. Najveće odstupanje u usporedbi s dobivenim maksimalnim eksperimentalnim kapacitetom sorpcije bakrovih iona pokazuje Fritz-Schlünderov adsorpcijski model, za koji je izračunata vrijednost maksimuma adsorpcije u iznosu od 2,017 mmol g<sup>-1</sup>. Između ova dva modela se nalaze Langmuirov i Bauduov adsorpcijski modeli koji pokazuju vrijednosti maksimuma adsorpcije bakrovih iona redom 1,182 mmol g<sup>-1</sup> i 1,343 mmol g<sup>-1</sup>.

Kada se sagledaju vrijednosti statičkih parametara izračunatih za RMSE, najbolje slaganje s eksperimentalno dobivenim podacima pokazuju Bauduov i Fritz-Schlünderov adsorpcijski model kod kojih RMSE ima vrijednost od 0,010. Slijede ih Hillov adsorpcijski model (RMSE = 0,015) te Langmuirov adsorpcijski model (RMSE = 0,029).

Najbolji koeficijent korelacije pokazuju Bauduov i Fritz-Schlünderov adsorpcijski model i on iznosi 0,998. Najlošiji koeficijent korelacije, u usporedbi s eksperimentalnim podacima, ima Langmuirov adsorpcijski model ( $r^2 = 0,986$ ), a u sredini se nalazi Hillov adsorpcijski model ( $r^2 = 0,966$ ).

Procjenom kvalitete slaganja adsorpcijskih modela s eksperimentalnim podacima, usporedbom izračunatih vrijednosti maksimuma kapaciteta sorpcije s eksperimentalnim te uzimajući u obzir RMSE vrijednosti i vrijednosti koeficijenta korelacije, zaključuje se da najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima ipak pokazuje Hillov model.

## **4. ZAKLJUČAK**



Uspješno je provedena sorpcija bakrovih iona iz otopina bakrova(II) nitrata trihidrata, različitih početnih koncentracija ( $3,373 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $7,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $13,458 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $17,780 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $23,627 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $29,559 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), na geopolimeru u šaržnom reaktoru pri ravnotežnim uvjetima: temperatura od  $300 \text{ K}$ , brzina okretaja od  $150 \text{ okr min}^{-1}$  i trajanje od  $48 \text{ h}$ .

Na temelju eksperimentalnih i izračunatih podataka može se zaključiti:

- ✚ Ravnotežna količina sorbiranih bakrovih iona na geopolimeru,  $q_e$ , raste s povećanjem ravnotežne koncentracije bakrovih iona u otopini do neke maksimalne vrijednosti koja predstavlja maksimalni eksperimentalni sorpcijski kapacitet i za dane uvjete rada iznosi  $q_{max} = 1,169 \text{ mmol g}^{-1}$ . Nakon te vrijednosti dolazi do pada i ponovnog rasta ravnotežne količine sorbiranih bakrovih iona, iako je ravnotežna koncentracija bakrovih iona u otopini u stalnom porastu.
- ✚ Uspješnost sorpcije bakrovih iona na geopolimeru opada s porastom početne koncentracije bakrovih iona u otopini. Uzrok tome je prezasićenost otopine bakrovim ionima zbog koje nema dovoljno mjesta za daljnji proces sorpcije.
- ✚ Najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Hillov adsorpcijski model što upućuje na zaključak kako se radi o monomolekulskoj sorpciji sorbirane tvari na homogenu površinu sorbensa. S obzirom da je  $b_H > 1$  pretpostavlja se kako sorpcija neke vrste na određenom mjestu na sorbentu pozitivno utječe na ostala mjesta na koja se može vezati sorbat na istoj makromolekuli.

## **5. LITERATURA**

1. *R. Komnitsas, D. Zaharaki*, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2-10.
2. *P. Duxson, A. Fernández – Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer*, Geopolymer technology: the current state of the art, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 2917-2933.
3. *J. Davidovits*, Geopolymers: Inorganic Polymer New Materials, *J. Thermal. Anal.* **37** (1991) 1633-1656.
4. *F. Pacheco – Torgal, J. Castro – Gomes, S. Jalali*, Alkali – activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Constr. Build. Mater* **22** (2008) 1305-1314.
5. URL: [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org) (14.07.2009.).
6. *F. Pacheco – Torgal, J. Castro – Gomes, S. Jalali*, Alkali activated biners: A review Part 2: About materials and binders manufacture, *Constr. Buils. Mater.* **22** (2008) 1315-1322.
7. *A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco*, Alkali – activated fly aches, A cement for the future, *Cem. Concr. Res.* **29** (1999) 1323-1329.
8. URL: <http://www.gradjevinarstvo.rs/vesti/12105/810/putevi-nicz-iz-pepela> (22.05.2016.).
9. URL: <http://www.constructioncanada.net/understanding-matakaolin-specifying-for-high-performance-durable-concrete/> (22.05.2016.).
10. *M. N. Mužek, J. Zelić, D. Jozić*, Microstructural Characteristics of Geopolymers Based on Alkali – Activated Fly Ash, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **26** (2) (2012) 89-95.
11. *B. V. Rangan*, Fly ash – based geopolymer concrete, Research report GCH, Engineering Faculty, Curtin University of Technology, Australia.
12. *V. D. Glukhovsky, G. S. Rostovskaja, G. V. Rumyna*, High strength slag alkaline cements. In: Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement **3** (1980) 164-168.
13. URL: <http://www.geopolymer.org/applications/introduction-developments-and-applications-in-geopolymer-2/> (15.06.2016.).
14. *M. Izquierdo, X. Quernd, C. Phillipart, D. Antenucci*, World of coal ash (WOAC) Conference, Lexington, KY, USA, 2009.
15. *R. Siddique*, Waste Materials and By – Products in Concrete, Springer (2008) str. 177-183.
16. *H. Okamura, M. Quchih*, Self – compacting Concrete, *J. Adv. Concr. Technol.* **1** (2013) 5-15.

17. *J. Zelić, Z. Osmanović, Čvrstoća i trajnost cementnih kompozita, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu (2014) str. 190-207.*
18. *M. N. Mužek, S. Svilović, J. Zelić, Removal of copper ions in wastewater by geopolymers synthesized from fly ash, A. Jukić (ur.), Proceedings of International conference 14th Ružička days “Today Science – Tomorrow industry Zagreb; Osijek: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI); Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek (2013) str. 142-152.*
19. URL: <http://www.acau-usa.org> (25.01.2015)
20. *J. – H. Feuerborn, CCPS in Europe – production, quality and use today and tomorrow, EUROCOALASH 2010, Copenhagen, Denmark 2010.*
21. *Jugoslavenski leksikografski zavod, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 576-581.*
22. URL: <http://www.akvarij.net/forum/index.php?topic=665130> (31.05.2016.)
23. *P. Krolo, Vježbe iz Tehnoloških procesa anorganske industrije (interna skripta), Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2000, str. 11-16.*
24. *Jugoslavenski leksikografski zavod, sv. 1 A-Beta, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 1-7.*
25. URL: <http://www.dictionary.com/adsorption> (17.05.2016.).
26. URL: <http://www.ptfos.unios.hr/index.php/component/attachments/download/2251> (17.05.2016.).
27. *K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J. **156** (2010) 2-10.*
28. *R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N. E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for aqueous media, Korean J. Chem. Eng. **32** (2015) 787-799.*
29. URL: <http://www.poliklinika-harni.hr/Teskimetali.aspx> (15.06.2016).
30. URL: <http://www.bib.irb.hr/datoteka1743709> (15.06.2016).
31. URL: [http://www.hr.wikipedia.org/wiki/Bakar-\(element\)](http://www.hr.wikipedia.org/wiki/Bakar-(element)) (29.05.2016).
32. *Jugoslavenski leksikografski zavod, sv. 6 G-Ka, Tehnička enciklopedija, Zagreb (1963) str. 651-670.*
33. URL: *E. Generalic, "Bakar"EniG. Periodni sustav elemenata. KTF-Split* <http://www.periodni.com/hr/cu.html> (29.05.2016.).
34. URL: <http://www.el.-asr.com/tekstovi/oligoelementi-u-organizmu> (29.05.2016.).

35. *B. Šarkanj, D. Kipčić, Đ. Vasić – Rački, F. Delaš, K. Galić, M. Katalenić, N. Dimitrov, T. Klapac*, *Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani*, Hrvatska enciklopedija za hranu (HAH), Osijek, 2010, str. 154-155.
36. URL: [http://www.chemistry-reference.com/q\\_compounds.asp?CAS=10031-43-3](http://www.chemistry-reference.com/q_compounds.asp?CAS=10031-43-3) (22.06.2016.).
37. *M. N. Mužek, S. Svilović, M. Ugrina, J. Zelić*, Removal of copper and cobalt ions by fly ash-based geopolymer from solutions-equilibrium study, *Desalin. Water. Treat.* **57** (2016) 10689-10699.